

► Kinetik der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure-Lösung

Dr. Klaus Wloka

Plädoyer für den Einsatz des grafikfähigen Taschenrechners (GTR) im Chemieunterricht

Mittlerweile wird an den meisten Gymnasien in Niedersachsen bereits in Klasse 7 ein grafikfähiger Taschenrechner (GTR) im Mathematikunterricht eingeführt. Nach meinen Erfahrungen wird dieser dann auch im Fach Physik angemessen bei der Auswertung von Experimenten eingesetzt, da sich die meisten Physikkolleginnen und -kollegen, die Mathematik als zweites Fach unterrichten, seiner Vorteile bei der Auswertung von Daten aus Messreihen bewusst sind. Ein wirkliches Schattendasein erlebt aber der Einsatz des GTR immer noch in den Fächern Chemie und wohl auch Biologie. Viele Chemielehrerinnen und -lehrer, die Mathematik nicht als zweites Fach unterrichten, haben aufgrund ihrer außergewöhnlichen experimentellen Belastungen im Unterricht nur selten die Zeit, sich mit den vielfältigen Möglichkeiten des Einsatzes des an ihrer Schule eingeführten GTR auseinanderzusetzen. Die Kenntnis weniger Funktionen bietet aber bereits vielfältigen Komfort bei der Auswertung quantitativer Experimente. Dies soll am Beispiel einer experimentellen Auswertung im Folgenden gezeigt werden. Die Auswertung erfolgt mit einem TI-83/84. Fokussiert wird auf die Anwendung der Listenoptionen des GTR. Die ersten Aufgabenteile liefern das chemische Verständnis für erforderliche Berechnungen, die dann bei der Arbeit mit den Listen wieder in Erscheinung treten. Das Vorgehen zur Benutzung eines GTR wird anhand der Lösung einer Aufgabe ausführlich besprochen und mit Tipps angereichert.

Die Aufgabe

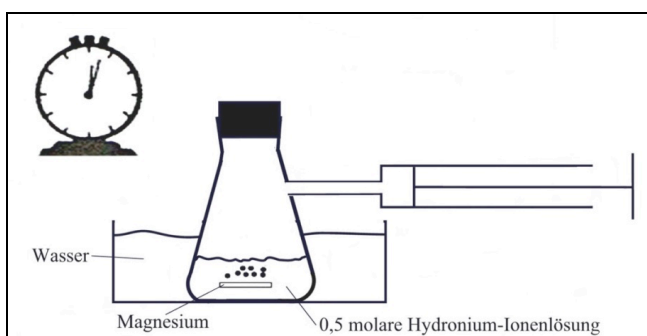


Abb. 1

Kinetik der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure-Lösung

Da die Reaktion exotherm verläuft und die Temperatur mit Sicherheit einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt, wird das Reaktionsgefäß in eine große Schale mit Wasser gestellt, um die Temperatur im Gefäß weitgehend konstant zu halten.

Für die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs wird zunächst einmal das gebildete Wasserstoff-Volumen in Abhängigkeit von der Zeit aufgefangen.

Durchführung:

Zu ca. 150 mg Magnesiumband (ca. sieben 1 cm lange Stückchen) werden zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ $V = 10 \text{ mL}$ Salzsäure-Lösung der Anfangskonzentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}(0) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

gegeben. In bestimmten Zeitabständen wird das im Kolbenprober aufgefangene Wasserstoffvolumen $V_{\text{H}_2}(t)$ gemessen. Zu Beginn lässt man erst etwas mehr Wasserstoff entstehen, bevor man mit der Ablesung beginnt. Es ergeben sich die auf dem Arbeitsblatt dargestellten Messwerte bei $T = 293 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ hPa}$.

Anleitungen

Bevor die Schülerinnen und Schüler mit der Aufgabe beginnen, erhalten sie die Kenntnisse zur Arbeit mit Listen auf dem TI-83/84 aus der Mittelstufe noch einmal zusammengefasst auf einem Infoblatt. Zudem erhalten sie eine Anleitung, wie sie mit dem GTR die erforderlichen Daten zur Aufgabenstellung mit den Listenoptionen ermitteln können (siehe folgende Seiten).

Hinweise zur kinetischen Auswertung der Reaktion von Magnesium mit Hydronium-Ionen mithilfe der Listenverarbeitung des GTR

In die Liste L1 werden die Zeiten, in die Liste L2 die Volumina des aufgefangenen Wasserstoffs gegeben. Mit $L3 = L2/24$ wird die Anzahl der Mole Wasserstoff berechnet. Mit $L4 = (5 - 2 \cdot L3)/10$ wird die Hydronium-Ionenkonzentration der Lösung berechnet. Mit $L5 = \text{abs}(\Delta \text{List}(L1))$ wird jeweils der Betrag der Differenz jeweils zweier aufeinander folgender Zeitwerte berechnet ($\text{abs}()$ unter $\text{math} \rightarrow \text{Num} \rightarrow 1$; $\Delta \text{List}()$ unter $\text{list} \rightarrow \text{Ops} \rightarrow 7$). Mit $L6 = \text{abs}(\Delta \text{List}(L4))$ wird der Betrag der Differenz zweier aufeinanderfolgender Konzentrationswerte berechnet [beachte: da $c_2 < c_1$ ist, wird $c_2 - c_1 < 0$, der Betrag bewirkt nach Definition: $\text{abs}(c_2 - c_1) = -(c_2 - c_1) = c_1 - c_2$]. Mit $L7 = L6/L5$ wird die mittlere Geschwindigkeit über dem jeweiligen Intervall berechnet. Diese wird der mittleren Konzentration des jeweiligen Intervalls zugeordnet. Es wird also ein $(\bar{c} - \bar{v})$ -Diagramm erzeugt. Hierbei wird ein kleiner Fehler gemacht, weil die Sekante nicht genau die Tangente des Konzentrationswertes der Intervallmitte ist, aber bei kleinen Intervallen liegt der zugehörige Konzentrationswert schon in der Nähe der Mitte. Die Intervallmitten lassen sich wie folgt berechnen: In L4 wird der erste Wert gelöscht, dann $L8 = L6/2 + L4$. (Begründung: In L6 stehen die $c_v - c_{v+1}$ - Werte):

$$\frac{c_1 - c_2}{2} + c_2 = \frac{c_1 - c_2 + 2c_2}{2} = \frac{c_1 + c_2}{2}.$$

Kinetik der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure-Lösung – Arbeitsblatt

	Zeit s	$V(\text{H}_{2(\text{g})})$ mL							
1	0	0							
2	64	20							
3	88	25							
4	113	30							
5	143	35							
6	182	40							
7	240	46							
8	270	48							
9	295	50							
10	360	53							
11	420	55							
12	540	56							

Es ergeben sich die in der Tabelle dargestellten Messwerte bei $T = 293 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ hPa}$.

In die leeren Spalten können Sie später Ihre mit dem GTR ermittelten Daten eintragen.

Aufgaben

- Stellen Sie das $(t - V)$ -Diagramm (Zeit-Volumen-Diagramm) auf dem Display des GTR dar. Übernehmen Sie es in Ihre Mappe.
- Ermitteln Sie die Stoffmenge der Wasserstoffmoleküle in $\text{mmol } [n_{\text{H}_2}(t)]$, die zu den gegebenen Zeiten entstanden ist. (Arbeiten Sie dabei mit den Listenoptionen des GTR).
- Berechnen Sie die zugehörigen zeitabhängigen Konzentrationen der Hydronium-Ionen $c_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)$. Das entstehende Wasser kann für die Konzentrationsbestimmung vernachlässigt werden.
- Erstellen Sie ein $[t - c_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)]$ Diagramm (Zeit-Konzentrations-Diagramm) auf dem Display Ihres GTR und übernehmen Sie es in Ihre Mappe.
- Die Durchschnittsgeschwindigkeit \bar{v} einer chemischen Reaktion wird definiert als Konzentrationsänderung der Edukte oder der Produkte über einem Zeitintervall Δt :

$\bar{v} = \frac{\Delta c(\text{Produkt})}{\Delta t}$ oder $\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{Edukt})}{\Delta t}$. Das negative Vorzeichen bezogen auf eine eduktbezogene Auswertung ist erforderlich, weil $\Delta t = t_2 - t_1 > 0$ und $\Delta c = c_2 - c_1 < 0$ ist, es aber nur positive Geschwindigkeiten des Umsatzes geben kann.

Ermitteln Sie die Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v} = \left| \frac{c(t_{v+1}) - c(t_v)}{t_{v+1} - t_v} \right|$ des Umsatzes an Hydronium-Ionen über den Intervallen $t_v < t < t_{v+1}$ für $v = 1, \dots, 11$. Nutzen Sie dafür die Listenoptionen Ihres GTR. Formulieren Sie Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit.

- Ermitteln Sie die mittleren Konzentrationen der Hydronium-Ionen-Konzentration über den jeweiligen Intervallen $[t_v; t_{v+1}]$ für $v = 1, \dots, 11$.
- Analysieren Sie eine mögliche proportionale Beziehung zwischen der mittleren Konzentration der Hydronium-Ionen über den Intervallen und der zugehörigen mittleren Geschwindigkeit \bar{v} über den Intervallen.

Zur Arbeit mit dem GTR – eine Anleitung

Das Arbeiten mit Listen

- Mit [STAT / 1 (1: EDIT)] erreicht man die Ebene der verfügbaren und erweiterbaren Listen.
- Wird der über der Liste stehende Name mit den Cursortasten [◀, ▶, ▼, ▲] angesteuert und mit [Enter] bestätigt, lassen sich Listenwerte durch beliebige Rechnungen verändern oder auch Listenwerte erzeugen. Das Betätigen von CLEAR löscht die Listenwerte der angewählten Liste.
- Möchte man Listenwerte verändern, dann müssen vorher eventuelle Verknüpfungen mit anderen Listen - erkennbar an dem ♦-Zeichen - aus dem Listenkopf entfernt werden.
- Reicht die Anzahl der vordefinierten Listen nicht aus, können im Listen-Editor neue Listen benannt werden. Wichtig: Diese Listen werden nur über [2nd STAT / Names] wieder aufgerufen.
- Eine Möglichkeit, sich häufig viel Tipparbeit zu ersparen, liefert der sequence Befehl. Er ist zu finden unter [List (2nd STAT) / ▶ OPS / 5 (5:seq())] und hat folgendes Format: seq(*Funktionsterm*, *Variable*, *Anfangswert*, *Endwert*, *Schrittweite*).

Das Arbeiten mit Regressionen

Eine Übersicht über durchführbare Regressionen lässt sich unter [STAT / ▶ CALC (2nd TRACE)] finden. Ein ermittelter Regressionsterm kann im Funktionseditor (Y=) abgelegt werden. Das Befehlsformat für die Durchführung und Abspeicherung für z.B. eine lineare Regression lautet: [4 (4:LinReg (ax+b)) / L1 (2nd 1) / , / L2 (2nd 2) / , / VARS / ▶ Y-Vars / 1 (1: Function) / 1 (1: Y1)]. Auf dem Display erscheint: LinReg (ax+b) L1, L2, Y1. (Bei Verwendung von MATHPRINT erscheint eine entsprechende Eingabemaske.)

Mit [Enter] werden dann die Koeffizienten a, b einer linearen Funktion ermittelt, die den Punkten P_v mit den Koordinaten $x_v \in L1 / y_v \in L2$ optimal entspricht (Ausgleichsgerade). Wird L2 vor L1 genannt, werden die x-Werte der Liste L2 und die y-Werte der Liste L1 entnommen. Der Funktionsterm wird dann automatisch im Funktionseditor abgelegt und kann später auch gezeichnet werden (siehe Abschnitt STAT PLOT).

Ganz häufig gibt es in den Naturwissenschaften Messwerte, die als 100 % sicher angesehen werden können. Häufig sind dies Randwerte von Messungen. Da die Regression nach der minimalen Summe der Gaußschen Fehlerquadrate berechnet wird, kann den sicheren Messwerten eine größere Geltung dadurch verliehen werden, dass sie zum Beispiel als 10000 mal gemessen in die Berechnung eingehen. Hierfür wird eine neue Liste, z.B. L3 erzeugt, in der jedem Wertepaar ($x_v \in L1 / y_v \in L2$) die Präferenz 1 und dem sicheren Wertepaar die Präferenz 10000 durch Liste L3 zugeordnet wird. Für unser Beispiel würde das Befehlsformat LinReg (ax+b) L1, L2, L3, Y1 bewirken, dass eine Ausgleichsgerade ermittelt wird, die nahezu durch den Ursprung verläuft.

Das Arbeiten mit STAT Plot (2nd Y=)

Im STAT PLOT- Editor lassen sich die Punkte, deren Koordinaten durch zwei Listen vorgegeben sind, graphisch darstellen. Zunächst wird einer der angebotenen Plots, z. B., [1: Plot1 ...Off] angewählt. An Off oder On erkennt man, ob der Plot aktiv ist oder nicht. Man erkennt auch, welche Darstellungsoption und welche Listen die x- und y- Koordinaten der Punkte liefern. Mit [(On) ◀ / Enter] wird der Plot aktiviert. Man wechselt mit [▼] zu Type und steuert mit [◀] oder [▶] z.B. die unverbundene Punktdarstellung (erste Position) an, die durch [Enter] aktiviert wird. Eine Zeile darunter wird eingegeben, aus welcher Liste die x-Werte und dann aus welcher Liste die y-Werte stammen sollen. Wichtig ist, dass beide Listen gleich lang sein müssen. Abschließend kann das Symbol für die Punktdarstellung gewählt werden. Wird nun die [STAT PLOT] Taste betätigt, stimmt meistens die Skalierung der Achsen in der Darstellung nicht. Mit [ZOOM / 9 (9:ZoomStat)] erfolgt automatisch die richtige Skalierung. Eine Darstellung der Punkte und der Regressionskurve erfolgt, wenn die Regression wie oben beschrieben eingegeben worden ist.

Ziel ist es, den mittleren Konzentrationen (aus L8) die jeweilige mittlere Intervallgeschwindigkeit zuzuordnen und den Zusammenhang mithilfe der im GTR vorhandenen Regressionen zu untersuchen. Hierfür wird noch rein formal der Punkt (0|0) ergänzt, indem am Ende der Listen L7 und L8 der Wert 0 eingefügt wird. Wenn die Hydronium-Konzentration $0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ wäre, wäre die Geschwindigkeit $0 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$. Das ist eine Randbedingung. Allerdings wird die Hydronium-Ionen Konzentration nie $0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

In L9 werden den Messwerten Prioritäten zugeordnet (vgl. Anleitung). (0|0) wird als 10^6 mal gemessen berücksichtigt. Es wird eine lineare Regression durchgeführt: [(Stat→Calc→4:) LinReg(ax+b) L8, L7, L9, y1.] Regressionen sind zu gebrauchen, wenn der Regressionskoeffizient nahe bei 1 ist. Dann liegen die gegebenen Punkte recht gut auf dem durch die angegebene Gleichung beschriebenen Graphen.

Lösungen

a) Die Werte der gegebenen Daten werden in die Listen L1 und L2 eingetragen, die zugehörige Stoffmenge der Wasserstoffmoleküle in mmol wird in L3 berechnet. In Abb. 3 sind die vollständigen Listen L1 bis L3 abgebildet.

Es wird ein (t-V) -Diagramm mit STATPLOT erzeugt. Mit der Taste TRACE und den Steuerungstasten ◀, ▶ lassen sich die Koordinaten auf dem Display ablesen und in den zu zeichnenden Graphen eintragen (Abb. 4).

L1	L2	L3	3
0	0	0	
64	20	.83333	
88	25	1.0417	
113	30	1.25	
143	35	1.4583	
182	40	1.6667	
240	46	1.9167	
L3 = "L2/24"			

Abb. 2

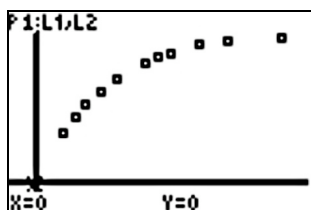


Abb. 4

L1	L2	L3	3
0	0	0	
64	20	.83333	
88	25	1.0417	
113	30	1.25	
143	35	1.4583	
182	40	1.6667	
240	46	1.9167	
270	48	2	
295	50	2.0833	
360	53	2.2083	
420	55	2.2917	
540	56	2.3333	
L1(13) =			

Abb. 3

L4	L5	L6	6
.5	64	.04167	
.33333	24	.04167	
.29167	25	.04167	
.25	30	.04167	
.20833	38	.04167	
.16667	58	.05	
.11667	30	.01667	
.1	25	.01667	
.08333	65	.025	
.05833	60	.01667	
.04167	120	.00833	
.03333	-----	-----	
L6(12) =			

Abb. 5

- b) Die zu ermittelnde Anzahl der Wasserstoff-Moleküle in mmol wird in L3 berechnet, wie in a) beschrieben.
- c) Hieraus wird dann die Konzentration der Hydronium-Ionen in L4 bestimmt (Abb. 5).
- d) Das $[t - c_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)]$ Diagramm wird als PLOT2 gezeichnet (Abb.6).
- e) In L5 und L6 werden die Beträge der Δc - und Δt -Werte ermittelt (Abb.5).

f) In L7 werden dann die Durchschnittsgeschwindigkeiten über den Intervallen berechnet. Man erkennt, dass die Durchschnittsgeschwindigkeiten mit fortschreitender Zeit und damit sinkender Konzentration abnehmen (Abb. 7).

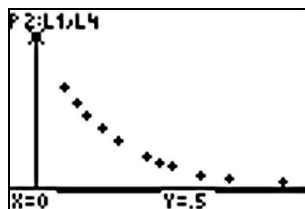


Abb. 6

L7	L8	L9
.0026	.4167	1
.00174	.3125	1
.00167	.2708	1
.00139	.2292	1
.00104	.1875	1
8.8E-4	.1417	1
5.6E-4	.1083	1
6.7E-4	.0917	1
3.8E-4	.0708	1
2.8E-4	.05	1
6.9E-5	.0375	1
0	0	1E6

Abb. 7

g) In L8 wird nun die mittlere Konzentration der jeweiligen Intervalle berechnet. Genauere Angaben hierzu sind der Anleitung zu entnehmen. Der „sichere“ Datenpunkt (0|0) wird ergänzt und mit ausreichender Priorität berücksichtigt (siehe L9 in Abb.7).

h) Die Lineare Regression LinReg(ax+b) L7,L8,L9,Y1 wird durchgeführt. Der ermittelte Funktionsterm des Graphen wird unter Y1 abgelegt (Abb.8).

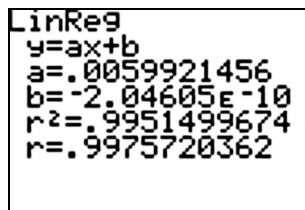


Abb. 8

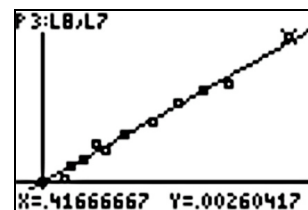


Abb. 9

Der Betrag des Regressionskoeffizienten nahe bei 1 gibt an, dass die Punkte recht gut auf einer Geraden durch den Ursprung liegen. Sie genügt der Gleichung $v = 5,992 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, d.h. die mittlere Geschwindigkeit ist der mittleren Konzentration proportional (Abb.9).

Fortsetzung

Der folgende Ansatz basiert auf der Verwendung von Momentangeschwindigkeiten (Beträge der Tangentensteigungen) in Punkten des $[t - c_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)]$ Graphen. Diese Tangentensteigungen können erst ermittelt werden, wenn der Funktionsterm der Funktion bekannt ist.

Ausgehend von der Liste L1 (Zeiten) und der Liste L4 (Hydronium-Ionen-Konzentrationen) lässt sich die exponentielle Regression ExpReg L1, L4, L9, y2 durchführen, bei der die Anfangskonzentration und ein mittlerer, etwa der 5. Messwert, als sicher angesehen werden mit folgendem Ergebnis:

L1	L2	L3	9
0	.5	1E6	
64	.33333	1	
88	.28167	1	
113	.25	1	
143	.20833	1E6	
183	.16667	1	
240	.11667	1	
270	.1	1	
295	.08333	1	
360	.05833	1	
420	.04167	1	
540	.03333	1	

Abb. 10

```

EXPReg
y=a*b^x
a=.49999990056
b=.99389965766
r2=.9999990319
r=-.999999516
    
```

Abb. 11

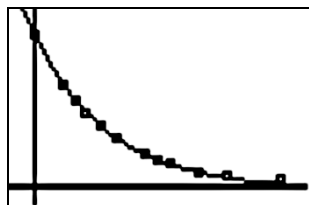


Abb. 12

Damit wäre die Funktion für die Abnahme der Hydronium-Ionen-Konzentration mit der Zeit (mit $\ln b \approx -0,006122$).

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+}(t) = a \cdot b^t = c(0) \cdot e^{(\ln b)t} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot e^{(-0,006122 \text{s}^{-1})t}$$

Zur Darstellung eines Konzentrations-Geschwindigkeits-Plottes wird wie folgt vorgegangen: Unter Math → 8 findet man den Befehl `nDeriv(Funktion, Variable, Stelle)` mit der die Ableitung einer Funktion f nach der Variablen x an der jeweiligen Stelle x numerisch bestimmt wird. Diese Ableitung lässt sich nicht als Term ausdrücken, allerdings werden die Werte der Ableitung berechnet.

```

Plot1 Plot2 Plot3
Y1 0.5*e^(ln(b)
X)
Y2 nDeriv(Y1,X,
X)
Y3 =
Y4 =
Y5 =
    
```

```

LinReg
y=ax+b
a=.0061187465
b=-1.53391E-10
r2=.9995186945
r=.9997593183
    
```

Abb. 13

L8	L9	LA	9
.41667	1	.00306	
.3125	1	.00207	
.27083	1	.00179	
.22817	1	.00153	
.1875	1	.00128	
.14167	1	.001	
.10833	1	7E-4	
.08167	1	5.9E-4	
.07083	1	5E-4	
.05	1	3.4E-4	
.0375	1	2.3E-4	
0	1	1.1E-4	
-----	1E6	0	

Abb. 15

Abb. 14

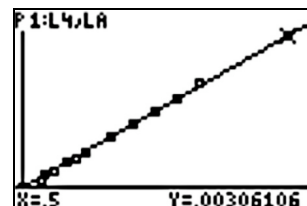


Abb. 16

Mit $[\text{abs}(y2(L1)) \rightarrow L_A]$ werden die Momentangeschwindigkeiten an den jeweiligen Messzeitpunkten in der Liste L_A gespeichert (Abb. 14). Nun lässt sich das Konzentrations-Geschwindigkeitsdiagramm plotten, nachdem der „sichere“ Datensatz (0|0) in L_4 und L_A ergänzt und mit hoher Priorität versehen wurde, eine adäquate lineare Regression durchführen (Abb. 15). Vergleicht man die beiden Proportionalitätsfaktoren (Geschwindigkeitskonstanten) so stellt man fest, dass sie nahezu übereinstimmen.

Autor

Dr. Klaus Wloka, Stadthagen (D),
 Studienseminar Stadthagen
Klaus.Wloka@freenet.de