

Schwefelsäure mit Magnesium

Peter Bützer

Inhalt

1	Einleitung.....	2
2	Experiment	2
3	Messungen.....	2
4	Reaktionsgleichung	3
5	Aufgabe.....	3
6	Lösung.....	4
6.1	Simulationsdiagramm.....	4
6.2	Zeitdiagramm	4
6.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter)	5
6.4	Vergleich der Simulation mit der Messung	6
6.5	Folgerungen	7

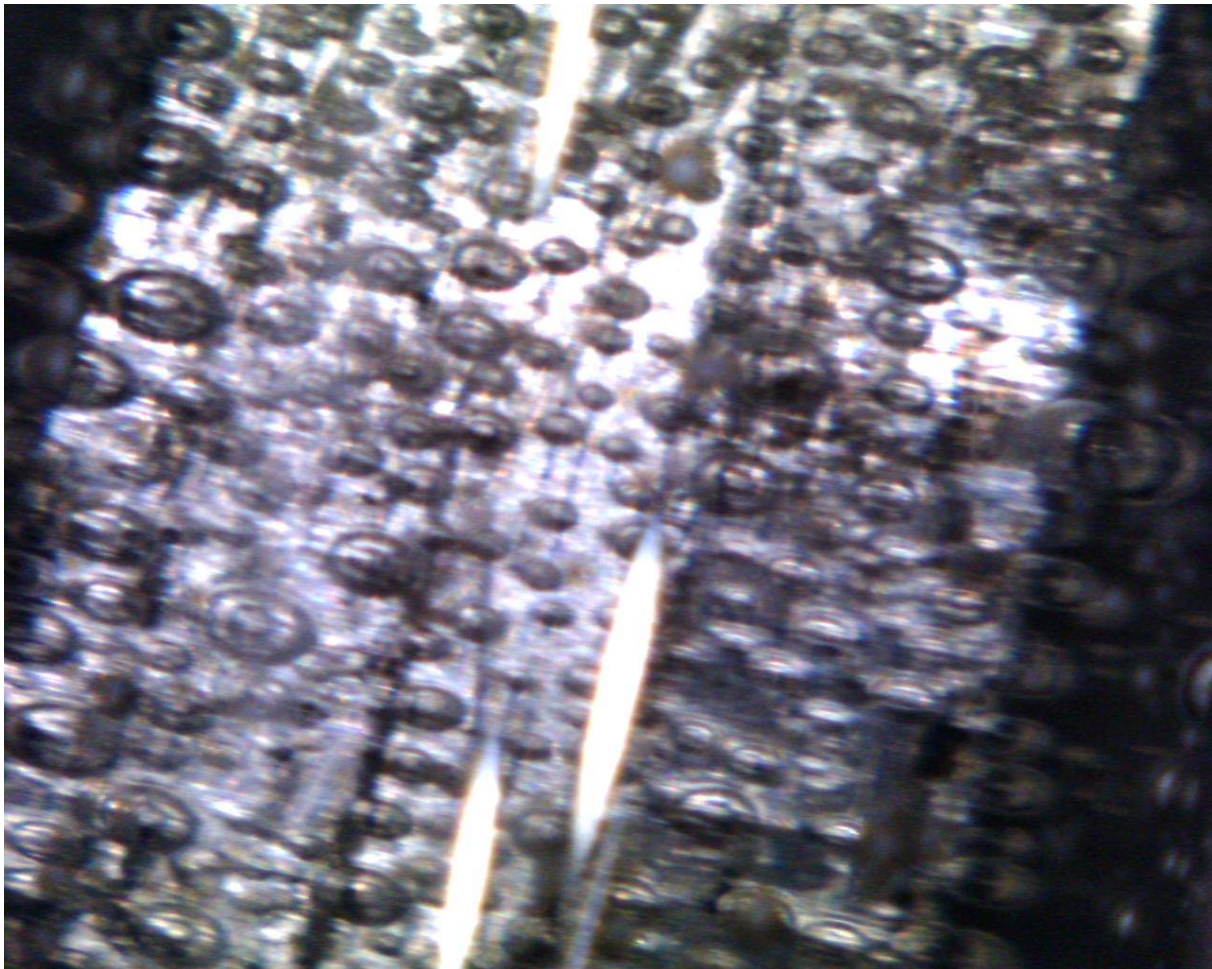


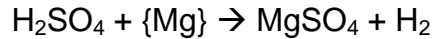
Abbildung 1: Reines Magnesium bildet mit destilliertem Wasser Gasblasen auf der Oberfläche (Vergrößerung 50x)

Prof. Dr. Peter Bützer, Pädagogische Hochschule St.Gallen

März 2007

1 Einleitung

Schwefelsäure reagiert mit Magnesium gemäss vielen Chemie-Lehrbüchern nach der Reaktionsgleichung:



“Insensibly one begins to twist facts to suit theories, instead of theories to suit facts.”

Sherlock Holmes (eine vom schottischer Arzt und Schriftsteller Sir Arthur Ignatius Conan Doyle, M.D. (1859-1930) geschaffene Romanfigur)

Mit einem einfachen Experiment kann gezeigt werden, dass diese Reaktionsgleichung eine zu grosse Vereinfachung darstellt, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion untersucht.

2 Experiment

Geschwindigkeitsmessungen (Milliliter Gas pro Sekunde)

1. 5 ml Säurelösung mit jeweils unterschiedlichen Säurekonzentrationen in ein Reagenzglas füllen. Wasser und Säure vorher gut mischen und auf RT abkühlen!!
2. Ein leicht *aufgerolltes*, gut von der Oxidschicht befreites Magnesiumbandstück von genau 2.5 cm Länge in die Säure geben
3. Reagenzglas mit dem Stopfen so lange schliessen; Stoppuhr starten. Warten bis genügend Gas produziert, das Magnesium aber noch nicht aufgebraucht ist. Stopfen entfernen, Uhr stoppen (RG in einem Wasserbad hält die Temperatur einigermaßen konstant).

3 Messungen

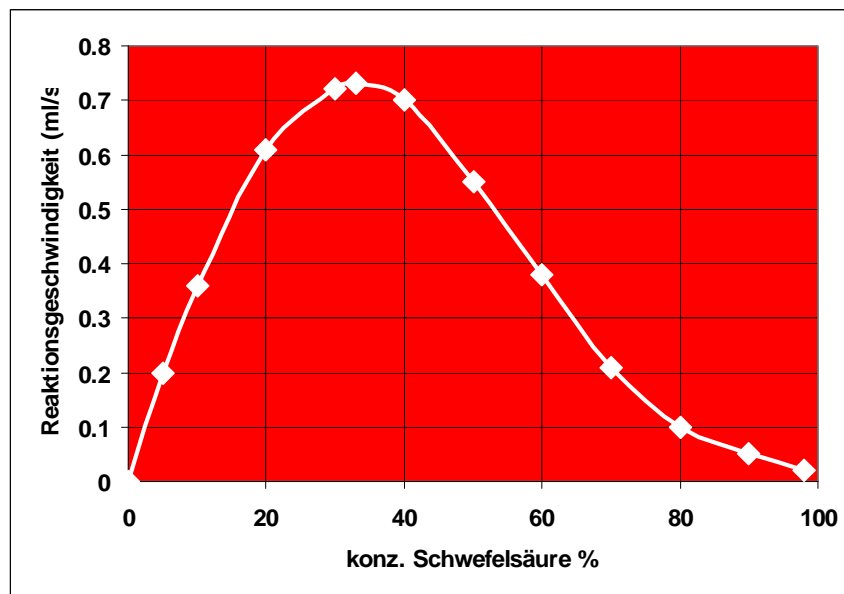


Abbildung 2: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Magnesium (Band) mit unterschiedlichen Schwefelsäure-Säurekonzentrationen

Dieses Experiment gibt einen Hinweis darauf, dass die reaktiven Teilchen einer Säure gegenüber einem Metall die Hydroniumionen (H_3O^+) sind.

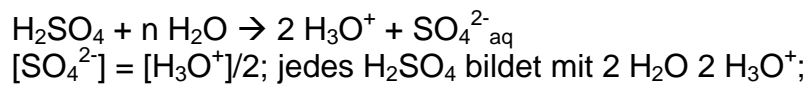
Säurestärke von Schwefelsäure

Säure	Formel	Säurerest= konjugierte Base, Salz	Säurerest	pKs ₁	pKs ₂
Schwefelsäure	H_2SO_4	Hydrogensulfat	HSO_4^-	-3.00	
	HSO_4^-	Sulfat	SO_4^{2-}		1.99

Folgerung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Magnesium und Schwefelsäure wird bei Zugabe von Wasser grösser und hat bei ca. 33% Schwefelsäure ein Maximum.

4 Reaktionsgleichung



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 * [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4] * [\text{H}_2\text{O}]^n},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]/2;$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{2 * [\text{H}_2\text{SO}_4] * [\text{H}_2\text{O}]^n};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt[3]{2 * K * [\text{H}_2\text{SO}_4] * [\text{H}_2\text{O}]^n};$$

$$K = K_s/[\text{H}_2\text{O}] = 1000/55.5 = 18$$

Man beachte, dass auch in reinem destilliertem Wasser 10^{-7} mol/l H_3O^+ -Teilchen vorhanden sind.

5 Aufgabe

Wie viel Anteil Wasser braucht es, um die maximale Reaktionsgeschwindigkeit von Schwefelsäure mit Magnesium zu erreichen?



Abbildung 3: Auch in reinem Wasser bildet sich an blanker Magnesiumoberfläche Wasserstoff

6 Lösung

6.1 Simulationsdiagramm¹ (Typ 1)²

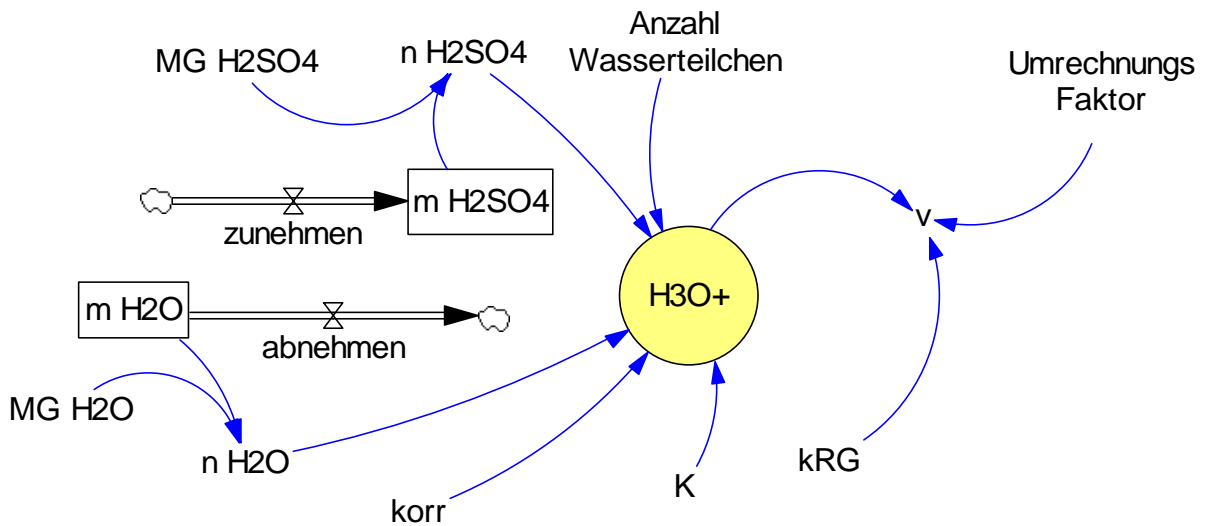


Abbildung 4: Simulationsdiagramm der Reaktion von Hydroniumionen (H_3O^+) aus Schwefelsäure und Wasser mit Magnesium

6.2 Zeitdiagramm

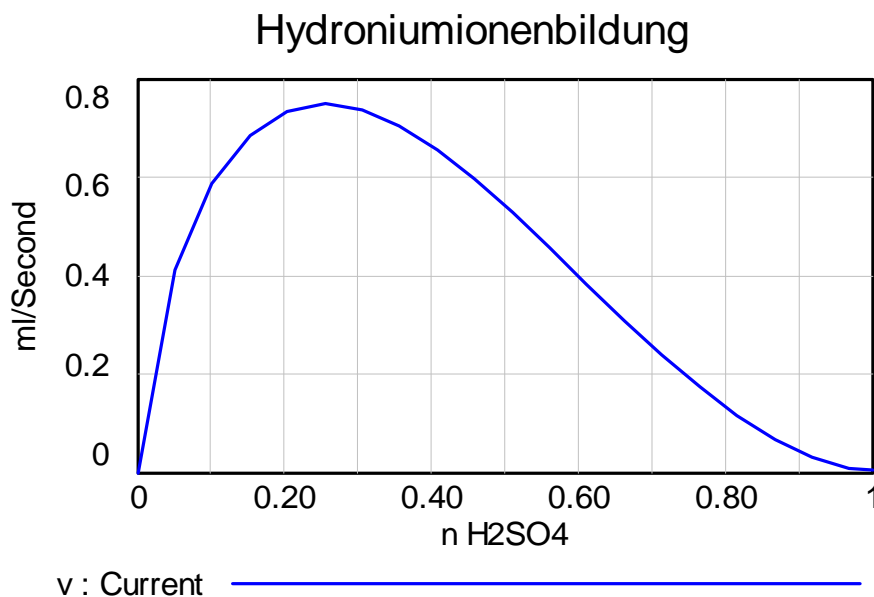


Abbildung 5: Zeitdiagramm der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelsäurekonzentration

¹ Software: Programm Vensim® PLE, Ventana Systems, Inc.

² Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, 37ff

6.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) abnehmen= 1
Units: g/Gewichtsprozent [1,1]
Laufende Abnahme der Wassermenge bei gleichzeitiger Zunahme der Schwefelsäuremenge
- (02) Anzahl Wasserteilchen= 3
Units: Dmnl [1,6,1]
Anzahl Wasserteilchen n, die bei der Reaktion: $\text{H}_2\text{SO}_4 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ reagieren. 3 Wasserteilchen geben den besten Fit mit den Messungen.
- (03) FINAL TIME = 100
Units: Gewichtsprozent
The final time for the simulation.
- (04) " H_3O^+ "= $(2 \cdot K \cdot n \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{korr} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O})^{\text{Anzahl Wasserteilchen}})^{1/3}$
Units: mol [0,?]
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ mit 2 H_2O ; es bilden sich die reaktiven Teilchen H_3O^+ und die aquotisierten SO_4^{2-} ; $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]/2$ weil von jedem H_2SO_4 2 H_3O^+ gebildet werden. Damit wird $K = [\text{H}_3\text{O}^+]^3 / (2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (2 \cdot k \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n)^{1/3}$
- (05) INITIAL TIME = 0
Units: Gewichtsprozent
The initial time for the simulation.
- (06) K= 18
Units: 1/mol [0,?]
 $K_s = K \cdot 55.5$; $K = 1000/55.5 = 18$;
Gleichgewichtskonstante: $K = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n)$
- (07) korr= 1
Units: 1/mol [1,1]
Korrekturfaktor, damit die Mantisse für die Rechnung dimensionslos wird (wird vom Programm gefordert)
- (08) kRG= 4e-007
Units: 1/(Second*mol) [1e-007,1e-006]
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wasserstoffbildung
- (09) m H₂O= INTEG (-abnehmen, 100)
Units: g [0,100]
Masse Wasser am Anfang: 100g
- (10) m H₂SO₄= INTEG (zunehmen, 0)
Units: g [0,100]
Masse H₂SO₄ am Schluss 100 g
- (11) MG H₂O= 18
Units: g/mol [18,18]
Molmasse von H₂O in g/mol
- (12) MG H₂SO₄= 98
Units: g/mol [98,98]
Molmasse von H₂SO₄ in g/mol
- (13) n H₂O= m H₂O/MG H₂O
Units: mol [0,100]
Anzahl Mole Wasser; $n = m/M$
- (14) n H₂SO₄= m H₂SO₄/MG H₂SO₄

- Units: mol [0,100]
Anzahl Mole H₂SO₄; $n=m/M$
- (15) SAVEPER = 5
Units: Gewichtsprozent [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (16) TIME STEP = 1
Units: Gewichtsprozent [0,?]
The time step for the simulation.
- (17) Umrechnungsfaktor= 24600
Units: ml/mol
- (18) $v = kRG \cdot [H_3O^+]^2 \cdot \text{Umrechnungsfaktor}$
Units: ml/Second [0,?]
Reaktion: $Mg + 2 H_3O^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2 H_2O$; $v = k \cdot [Mg] \cdot [H_3O^+]^2$;
[Mg] ist ungefähr konstant, d.h. v ist prop. $[H_3O^+]^2$
- (19) zunehmen= 1
Units: g/Gewichtsprozent [1,1]
Laufende Zunahme der Schwefelsäuremenge bei gleichzeitiger Abnahme der Wassermenge

6.4 Vergleich der Simulation mit der Messung

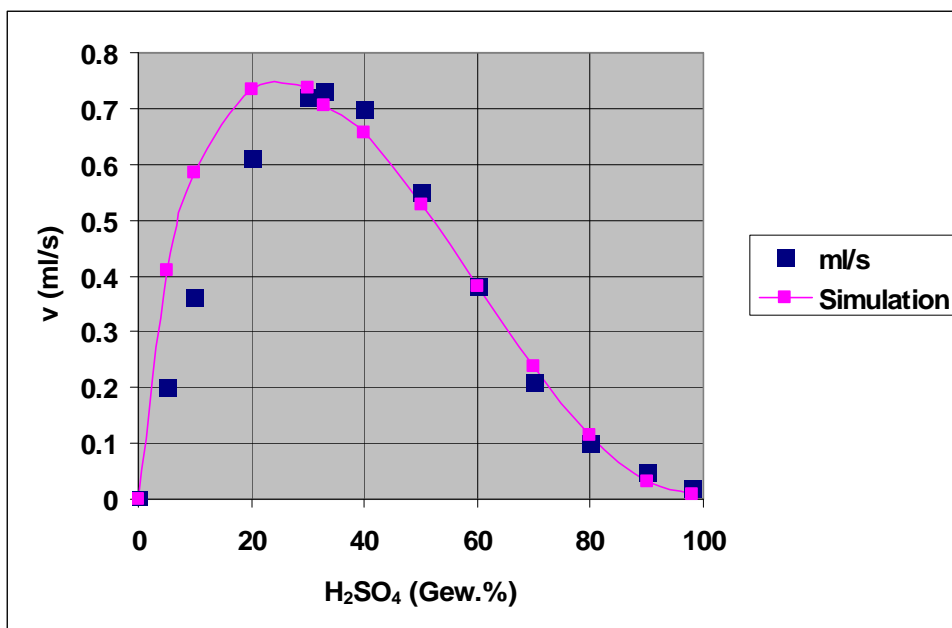


Abbildung 6: Vergleich der Messungen mit der Simulation

Die Simulation ergibt bei kleinen Säurekonzentrationen zu grosse Geschwindigkeiten, im Vergleich mit den Messungen. Den Grund für diese Abweichung zu finden, wäre eine spannende Aufgabe.

6.5 Folgerungen

- In konzentrierter Schwefelsäure reagiert Magnesium unter Wasserstoffbildung sehr langsam.
- In reinem Wasser reagiert Magnesium unter Wasserstoffbildung nur unmerklich (Bläschenbildung).
- In verdünnter Schwefelsäure reagiert Magnesium unter Wasserstoffbildung rasch.
- Daraus lässt sich die Folgerung ziehen, dass ein Teilchen, welches sich aus Wasser und Schwefelsäure bildet, das reaktive Teilchen sein muss.
- Man nimmt an, dass das reaktive Teilchen wie folgt gebildet wird:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Da dieses Phänomen der langsamen Reaktion in konzentrierten und der schnellen Reaktion in verdünnten Lösungen bei allen Säuren auftritt (Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Phosphorsäure etc.) spricht man bei allen Reaktionen von verdünnten Säuren vom **aktiven Teilchen H_3O^+** .
- Die korrekte Reaktionsgleichung lautet folgedessen:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \{\text{Mg}\} \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O};$
Dabei spielt das Wasser die Rolle eines Katalysators, der notwendig ist, an der Reaktion teilnimmt und dabei nicht aufgebraucht wird.

Schon 1777 hat der Chemiker Carl Friedr. Wenzel in „Vorlesungen über die chemische Verwandtschaft der Körper“ geschrieben³, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Säure auf Metall der Stärke der Säure proportional sei.

Auch diese Katalyse ist so etwas wie ein Mysterium:

- Sie ermöglicht etwas, das vorher nahezu unerreichbar schien, und lässt damit ein Hindernis überwinden.
- Sie ist verknüpft mit dem Wunder des Verbrauchs und der Erneuerung.

³ Lockemann Georg, Geschichte der Chemie, Sammlung Göschen, Band 265/265a, Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1955, 12