

Wie erstellt man eine Geschwindigkeitskonstante?

1. Schritt: Durchführung eines Versuchs wie **V5** im AB "Versuche zur Reaktionsgeschwindigkeit".

2. Schritt: Erstellung eines **Volumen-Zeit-Diagramms**: Dabei wird auf der **x-Achse** die Zeit t in [s] und auf der **y-Achse** das Volumen Wasserstoff $V(\text{H}_2)$ [ml] eingetragen und die Punkte mit einem Kurvenlineal oder von Hand graphisch interpolierend verbunden. Ob man im Experiment von vorgegebenen Zeitabschnitten (z.B. 10 s-Takt) oder von vorgegebenen Volumenabschnitten ausgeht, spielt keine Rolle: inhaltlich ist in jedem Fall die **Zeit** die unabhängige Variable und das **Volumen** die abhängige Variable.

Das Diagramm (**Abb. 1**) zeigt die Abnahme entsprechender Durchschnittsgeschwindigkeiten in verschiedenen Zeitabschnitten. Die **Durchschnittsgeschwindigkeit** ist die Steigung

der Sekante im Zeitabschnitt t_2-t_1 , wobei t_2 immer größer ist als t_1 . Die Durchschnittsgeschwindigkeit entspricht somit dem **Differenzenquotient**. Da es somit entweder **verschiedene** "Durchschnittsgeschwindigkeiten" gibt, je nachdem, um welche Zeitabschnitte es sich handelt oder

$$v = \frac{V_2(\text{H}_2) - V_1(\text{H}_2)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta V(\text{H}_2)}{\Delta t}$$

nur **eine** Durchschnittsgeschwindigkeit, nämlich die von Anfang bis Ende der Reaktion, ist der Begriff wenig geeignet, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion von den sie beeinflussenden Faktoren wie z.B. Konzentration der Reaktanden herauszubekommen.

Lässt man die Zeitabschnitte gegen Null wandern, bestimmt also die Grenzwerte der Differenzenquotienten, werden aus den Differenzenquotienten **Differentialquotienten**. Diese Differentialquotienten geben die Steigung der Tangente an einem bestimmten Zeitpunkt t_x an. Die **Abb.1**

$$v(t_x) = \lim_{t_2 \rightarrow t_x} \frac{\Delta V(\text{H}_2)}{\Delta t} = \frac{dV(\text{H}_2)}{dt}$$

macht deutlich, dass die Steigung der Tangenten in zwei verschiedenen Zeitpunkten abnimmt. Zur Lösung der Frage, von welchen Faktoren die Geschwindigkeit einer Reaktion abhängt, tragen also die Momentangeschwindigkeiten auch nicht wirklich bei. Das folgende Verfahren der **Numerischen Differentiation** baut aber auf dem Verständnis der Momentangeschwindigkeiten bzw. Durchschnittsgeschwindigkeiten auf und deswegen war dieser Vorspann notwendig.

4. Schritt: Um den Versuch mit ähnlichen Versuchen vergleichbar zu machen, wird vom **konkreten** Volumen Wasserstoff $V(\text{H}_2)$ auf die **Molzahl $n(\text{H}_2)$** umgerechnet: $n(\text{H}_2) = V(\text{H}_2) / V_{\text{mnn}} = V(\text{H}_2)$ [ml] / 24000 [ml/mol] bei 25°C und 1013 hPa. Das molare Normvolumen V_{mnn} eines Gases ist eine Naturkonstante beträgt **22,414 l/mol** bei 0 °C und 1013 hPa.

5. Schritt: Das nun erstellte Diagramm **$n(\text{H}_2)/t$** (hier nicht dargestellt) unterscheidet sich nicht wesentlich vom $V(\text{H}_2)/t$ -Diagramm, es beantwortet nur allgemeiner z.B. die Frage, wie viel Mol Wasserstoffgas sich in welcher Zeit entwickeln. Ob die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch alleine von der Säurekonzentration oder der Masse Magnesium oder von beiden Faktoren abhängt, kann es ebensowenig beantworten. Also werden wir dieses Diagramm nicht weiter betrachten!

Deswegen wird nun im **6. Schritt** ein Diagramm erstellt bzw. berechnet, das diese Frage beantworten soll. Das **Verfahren** geht folgendermaßen vor sich (siehe Aufbau der **Tabelle 1**): aus den Zeitwerten t_1, t_2, t_3, t_4 usw. werden Differenzen erstellt: $\Delta t = t_2 - t_1$, usw. Aus den Molzahlen werden ebenfalls entsprechende Differenzen erstellt: $\Delta n(\text{H}_2) = n_2(\text{H}_2) - n_1(\text{H}_2)$ usw. Generell wird der kleinere Wert vom größeren abgezogen, das Ergebnis ist eine positive Zahl. Im **7. Schritt** werden nun die berechneten Werte graphisch aufgetragen: die Molzahlen, also **$n(\text{H}_2)$** , werden auf der x-Achse abgetragen, der Quotient $\Delta n(\text{H}_2)/\Delta t$, der ja die Veränderung der Molzahlen pro Zeiteinheit darstellt, also die Reaktionsgeschwindigkeit, auf der y-Achse. Das erste Differenzenpaar bezieht sich auf den ersten realen Wert von $n(\text{H}_2)$, das zweite Paar auf den 2. Wert usw. Wird das erste Differenzenpaar weggelassen, weil es die Werte Null/Null einbezieht, also den Ursprungsort des Graphen, ist auch der entsprechende Wert von $n(\text{H}_2)$ wegzulassen. Im Diagramm erhält man nun eine Reihe von Punkten, die mehr oder weniger auf einer Geraden liegen. Diese Gerade zeichnet man als Linie per Tabellenkalkulationsprogramm oder von Hand ein: es ist eine sog. **Regressionsgerade**.

Der 1. Wert weicht meistens grob davon ab, weil er entweder den Ursprungsort (0/0) einbezieht bzw. die fast immer größere Anfangsgeschwindigkeit mit einbezieht. Er wird deswegen vernachlässigt. Die **Steigung der Geraden** ist der **Wert der Geschwindigkeitskonstante k** : Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Molzahl H_2 -Gas, also mit abnehmender Säurekonzentration, weil die Zunahme des Gasvolumens direkt proportional der Abnahme der H^+ -Ionen der Säure ist (siehe Reaktionsgleichung). Das Verfahren heißt **numerische Differentiation**. Die Formelbox zeigt die mathematischen Zusammenhänge. Der Vergleich verschiedener k -Werte bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen beantwortet die obige Fragestellung, wie die Konzentration eines Edukts oder eines zweiten oder beider Edukte die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Arbeitsauftrag: Berechnung von k aus den 5 Wertepaaren $[V(\text{H}_2)/t]$: 10 ml/18s; 25 ml/59s; 35ml/85s; 50 ml/133 s; 65 ml/197 s;

Abbildungen zum Text: Wie erstellt man eine Geschwindigkeitskonstante?

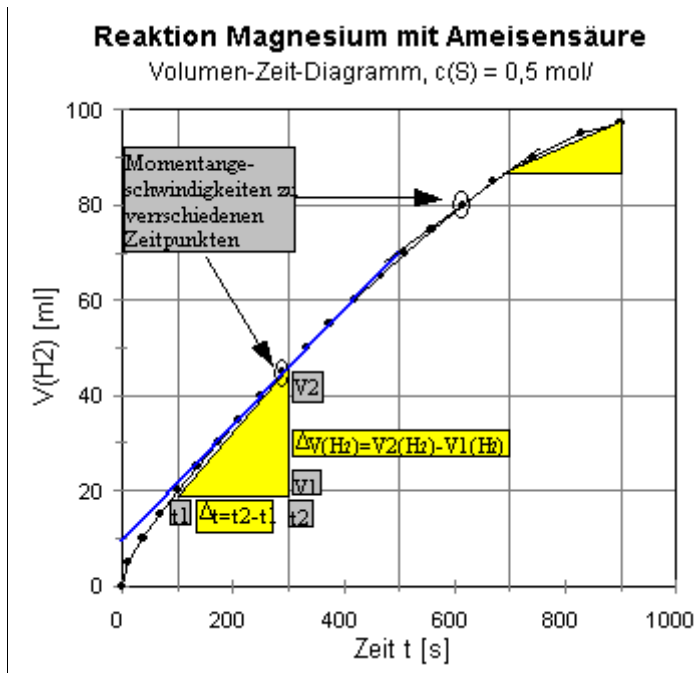


Abb. 1: Volumen-Zeit-Diagramm mit Angabe zweier verschiedener **Durchschnittsgeschwindigkeiten** zu zwei verschiedenen Zeitabschnitten bzw. Angabe zweier unterschiedlicher **Momentangeschwindigkeiten** zu zwei verschiedenen **Zeitpunkten**.

berechnet	berechnet	berechnet	experimentell ermittelt	berechnet
$\Delta n(H_2)/\Delta t$	$\Delta n(H_2)$ [mol]	$n(H_2)$ [mol]	V [ml]	t [s]
		$V1/24000 = 0$	$V1=0$	$t1=0$
$(n2-n1)/(t2-t1)$	$n2-n1$	$V2/24000$	$V2$	$t2$
$(n3-n2)/(t3-t2)$	$n3-n2$	$V3/24000$	$V3$	$t3$
$(n4-n3)/(t4-t3)$	$n4-n3$	$V4/24000$	$V4$	$t4$
usw.	usw.	usw.	usw.	usw.

Tab.1: Umwandlung der $V(H_2)$ -Werte in $n(H_2)$ und die Bildung entsprechender Differenzen bzw. Differenzenquotienten

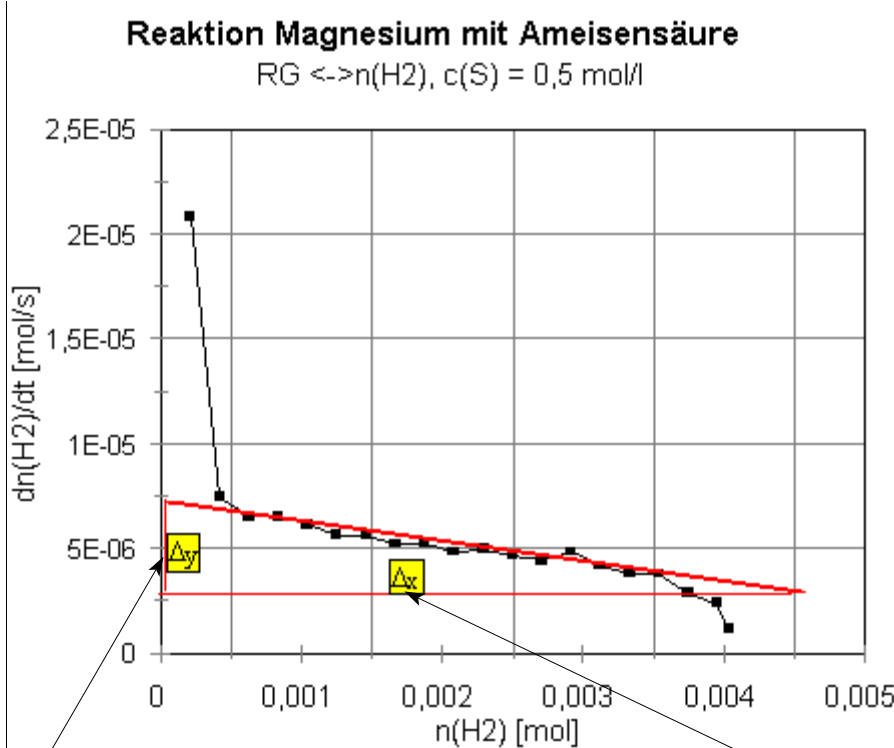


Abb. 2: Die im letzten Schritt aufgetragenen Wertepaare $n(H_2)$ gegen $\Delta n(H_2)/\Delta t$ ergeben eine Punktereihe. Die Steigung der graphisch interpolierenden Gerade ist der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k .

$$v = \frac{\Delta n(H_2)}{\Delta t} \approx n(H_2)$$

$$v = \frac{\Delta n(H_2)}{\Delta t} = k * n(H_2)$$

$$k = \frac{\Delta n(H_2)}{\Delta t * n(H_2)}$$

Abb. 3: Formelbox, die die Zusammenhänge mathematisch wiedergibt.

Bestimmung von Δy über Dreisatzrechnung:
 $6,05 \text{ cm} = 2 * 10^{-5} \text{ mol/s}$
 $1 \text{ cm} = 2 * 10^{-5} \text{ mol/s} / 6,05 \text{ cm}$
 $1,15 \text{ cm} = 2 * 10^{-5} \text{ mol/s} / 6,05 \text{ cm} * 1,15 \text{ cm}$
 $= 4,752 * 10^{-6} \text{ mol/s}$

Bestimmung von Δx über Dreisatzrechnung oder durch Wahl entsprechender Punkte direkt aus der Graphik!