

Prof. Dr. Peter Bützer
Pädagogische Hochschule
St.Gallen

Mathematisches Ausgleichen von chemischen Reaktionsgleichungen mit Mathematikprogrammen

Können statt Knobeln

Das Ausgleichen von chemischen Reaktionsgleichungen ist, vor allem wenn es keine trivialen Gleichungen sind, ein „Pröbeln“. In Prüfungen wird diese Aufgabe zu einem wirklichen Stress – ein unnötiger Stress.

Wer chemische Reaktionsgleichungen nur kurz betrachtet weiss, dass ein einfaches *mathematisches Verfahren* möglich sein muss, um die stöchiometrischen Koeffizienten zu finden. Das ist in der Tat so. Rechner wie Ti-89 und Ti-92+, aber auch Mathematikprogramme wie Mathcad, Maple, Derive etc. stellen Werkzeuge zur Verfügung, welche das Ausgleichen zu einer Aufgabe machen, die sich systematisch lösen lässt. Der solver von Ti-89 und Ti92+ macht dazu sogar die Kenntnis von Matrizen unnötig. Somit kann schon mit mathematischen und chemischen Anfängern gut gearbeitet werden – die Erfahrungen während vieler Jahre haben das bestätigt.

Chemische Voraussetzungen

1. Auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung hat es gleich viele Atome jeder Sorte.
2. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind ganzzahlig und minimal.

Der erste Punkt lässt sich mathematisch leicht erfüllen, was in der Folge mit einem systematischen Vorgehen gezeigt wird.

Der zweite Punkt ist mathematisch schwieriger zu erfüllen. Ganze Zahlen sind mit diophantischen Gleichungen beschrieben, die Minimumbedingung ist ebenfalls nicht trivial zu erfüllen. Diese Forderungen müssen daher mit Plausibilitätskriterien erfüllt werden.

Eisenherstellung als einfaches Beispiel zum Einstieg



a, b, c, d: Stöchiometrische Koeffizienten

Gleichungssystem für die drei beteiligten chemischen Elemente C, Fe und O:

$$\text{C:} \quad a = d;$$

$$\text{Fe:} \quad 2b = c;$$

$$\text{O:} \quad 3b = 2d;$$

So erhält man nur drei Gleichungen für 4 Unbekannte.

Daher zusätzlich:

Annahme: $a = 1$ (man könnte auch andere Annahmen treffen wie $a = 2$ oder $b = 1$!!)

Eingabe in den Rechner Ti89 oder Ti92+:

F2 algebra

1: solve(

Enter

Nach der Klammer muss das Gleichungssystem wie oben dargestellt eingegeben werden:

solve($a=d$ and $2b=c$ and $3b=2d$ and $a=1$, $\{a,b,c,d\}$); wichtig geschweifte Klammern für die gesuchten Unbekannten.

Enter

Mathematische Lösung:

Mode auto oder exact:

$a=4$ and $b=2/3$ and $c=4/3$ and $d=1$, oder

Mode approximate:

$a=1.33$ and $b=0,667$ and $c=1,33$ and $d=1$;

Um ganzzahlige Koeffizienten zu erhalten, es reagieren nur ganze Teilchen, muss man mit 3 erweitern: $a=3$

solve($a=d$ and $2b=c$ and $3b=2d$ and $a=3$, $\{a,b,c,d\}$)

Enter

Ausgabe: $a=3$ and $b=2$ and $c=4$ and $d=3$: chemisch korrekte Lösung

Lösung: $3 \text{ C} + 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{ Fe} + 3 \text{ CO}_2$

Lösung mit Mathcad oder analog mit jedem anderen Mathematikprogramm mit Matrizen:

$$M := \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$v := \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

soln := Isolve(M, v)

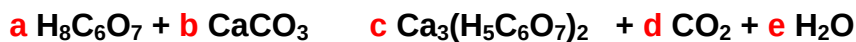
Lösung:

$$\text{soln} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0.667 \\ 1.333 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Der Rest, also das Erweitern mit dem Faktor 3, geschieht gleich wie beim Rechnerprogramm.

Übungen

Auflösen einer Brausetablette mit Citronensäure



Gleichungssystem;

$$\text{H: } 8a=10c+2e;$$

$$\text{C: } 6a+b=12c+d;$$

$$\text{O: } 7a+3b=14c+2d+e;$$

$$\text{Ca: } b=c;$$

$$\text{Annahme: } a=1;$$

Erweitern mit 2, d.h. $a=2$

Lösung: $a=2$; $b=3$; $c=1$; $d=3$; $e=3$

Herstellen von Eau de Labarraque



Gleichungssystem:

$$\text{Na: } a=c+d;$$

$$\text{O: } a=c+e;$$

$$\text{H: } a=2e;$$

$$\text{Cl: } 2b=c+d;$$

$$\text{Annahme: } a=1;$$

Erweitern mit 2 $a=2$:

Lösung: $a=2$; $b=1$; $c=1$; $d=1$; $e=1$

Herstellung von Hexamethylenetetramin



Gleichungssystem:

$$\text{H: } 2a+3b=12c+2d;$$

$$\text{C: } a=6c;$$

$$\text{O: } a=d;$$

$$\text{N: } b=4c;$$

$$\text{Annahme: } a=1;$$

Erweitern mit 6, d.h. $a=6$;

Lösung: $a=6$; $b=4$; $c=1$; $d=6$

Herstellung von Iod



Gleichungssystem:

$$\text{Na: } a=2d;$$

$$\text{J: } a=2f;$$

$$\text{O: } 3a+b+2c=4d+4e;$$

$$\text{H: } 2b=2e;$$

$$\text{S: } c=d+e;$$

$$\text{Annahme: } a=1;$$

Erweitern mit 2 $a=2$;

Lösung: $a=2, b=4, c=5, d=1, e=4, f=1$

Manganometrie: Redox titration mit Ursubstanz Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)



Gleichungssystem:

$$\text{K: } a = 2d;$$

$$\text{Mn: } a = e;$$

$$\text{O: } 4a + 4b + 4c = 4d + 4e + f + 2g;$$

$$\text{H: } 2b + 2c = 2f;$$

$$\text{S: } b = d + e;$$

$$\text{C: } 2c = g;$$

$$\text{Annahme: } a = 1;$$

Mathematische Lösung:

$$a=1, b=3/2, c=5/2, d=1/2, e=1, f=4, g=5 \quad \text{erweitern mit 2; } a=2$$

Chemisch korrekte Lösung:

$$a=2, b=3, c=5, d=1, e=2, f=8, g=10$$

Eine „Knacknuss“

In der Literatur ist die folgende Reaktion beschrieben:



Was sagen Sie dazu?

Resultat:

Man erhält keine Lösung, d.h. die Reaktion läuft nicht so ab!!!

Die Reaktionsgleichung ist falsch. Notwendige Korrektur SO_3 muss durch SO_2 ersetzt werden.

Folgerung:

Wenn das Gleichungssystem korrekt eingegeben wurde, ergibt sich für jede chemische Reaktion eine Lösung. Kann keine Lösung erhalten werden, so ist die chemische Reaktionsgleichung falsch!!

Eine praktische Einsicht

Selbstverständlich kann man die Gleichungssysteme der stöchiometrischen Koeffizienten auch von Hand lösen. Wer das am Beispiel der Manganometrie macht, merkt, wie zeitaufwendig diese Arbeit ist. Wenn das Ziel ist, im Chemieunterricht Chemie zu vermitteln, dann kann weder der Stress durch „Pröbeln“ noch die mathematische „Handwerkerei“ gemeint sein. Das Aufstellen des Gleichungssystems bringt da für die Chemie tiefere Einblicke und der moderne Rechner ist dann didaktisch ein praktisches Werkzeug.

Ausblick

Interessante Besonderheiten als Ausnahmen treten auf, wenn zu wenig Gleichungen mit zu vielen Unbekannten vorhanden sind – ein Anlass für spannende chemische Interpretationen.

Knallerbsen und Autoabgase

Knallerbsen mit rotem Phosphor

Knallerbsen, ein Versuch der fast immer gelingt – warum eigentlich?

Je eine **sehr kleine Spatelspitze** Roter Phosphor wird mit Kaliumchlorat auf einer Eisenplatte vorsichtig und ohne Druck gemischt. Ein Schlag auf das Gemisch mit einem Hammer zeigt als Ergebnis, dass alle Ausgangsstoffe aufgebraucht worden sind. Da stellt sich die Frage: Warum spielt hier die Stöchiometrie fast keine Rolle? (Dieser Versuch darf nur mit kleinsten Mengen und den notwendigen Vorsichtsmassnahmen durchgeführt werden).



	Oxidation:				
d	$2 * \text{P}^0$		$2 * \text{P}^{\text{V}+}$	$+ 2 * 5 \text{e}^-$	$+ 10 \text{e}^-$
e	$2 * \text{O}^{\text{II}-}$		$2 * \text{O}^0$	$+ 2 * 2 \text{e}^-$	$+ 4 \text{e}^-$
	Reduktion:				
b	$\text{Cl}^{\text{V}+}$		$\text{Cl}^{\text{I}-}$	$- 6 \text{e}^-$	$- 6 \text{e}^-$

Die Frage stellt sich nun, **welche Kombinationen der Oxidationsgleichungen liefern genau so viele Elektronen, wie die Reduktion aufnehmen kann?**

Antwort: $1d + 2e = 3b$



andere mögliche Antwort: $2d + e = 4b$



Interessante Feststellung:

Für diese Reaktionsgleichung sind viele verschiedene stöchiometrische Koeffizienten¹ richtig.

Hier einige Beispiele:

Redox:

						einige Varianten									
	Oxidation:				Elektronen										
d	$2 * P^0$		$2 * P^{V+}$	$+ 2 * 5 e^-$	$+ 10 e^-$	1	2	1	3	1	6	5	7	5	11
e	$2 * O^{II-}$		$2 * O^0$	$+ 2 * 2 e^-$	$+ 4 e^-$	2	1	8	3	5	6	1	2	4	11
	Reduktion:														
b	Cl^{V+}		Cl^{I-}	$- 6 e^-$	$- 6 e^-$	3	4	7	7	5	7	9	13	11	19

Die Varianten sind nur deshalb möglich, weil zwei Oxidationen vorliegen und somit mit verschiedenen Kombinationen gleich viele Elektronen abgegeben (Oxidation), wie aufgenommen (Reduktion) werden können.

Gleichen wir diese Reaktionsgleichung mathematisch mit einem Gleichungssystem aus:



Gleichungssystem (bei den Edukten hat es gleich viele Atome einer Sorte, wie bei den Produkten):

P: $a = 2d$

K: $b = c$

Cl: $b = c$

O: $3b = 5d + 2e$

Annahme: $a = 1$ (irgend eine Wahl ist notwendig).

5 Unbekannte, 4 Gleichungen, da die Gleichungen für K und Cl gleich sind;

Aus den Redoxgleichungen erhält man mit den Elektronen:

$$10d + 4e = 6b \text{ (links Oxidation, rechts Reduktion)}$$

Das Gleichungssystem gibt als Lösung mit dem solver (Ti 89 oder Ti 92+):
 $\text{solve}(a=2d \text{ and } b=c \text{ and } 3b=5d+2e \text{ and } 10d+4e=6b \text{ and } a=1, \{a,b,c,d,e\})$

Lösung: $a=1$ and $b= (4*@1+5)/6$ and $c= (4*@1+5)/6$ and $d=1/2$ and $e=@1$;

@1: Dieses Symbol gibt an, dass der Parameter frei wählbar ist. Das ist wohl mathematisch richtig, chemisch müssen aber ganze Zahlen vorliegen, somit können wir bestimmte Werte zuordnen:

Macht man d ganzzahlig, so wird:

$$a=2 \text{ and } b= (2*@1+5)/3 \text{ and } c= (2*@1+5)/3 \text{ and } d=2 \text{ and } e=@1;$$

@1 muss nun so gewählt werden, dass b und c ganzzahlig werden, das gilt für @1=2, 5, 8, 11, 14 etc. (also immer 3er Schritte)

¹ Stöchiometrischer Koeffizient nach IUPAC, stöchiometrische Zahl nach DIN und stöchiometrischer Faktor in der allg. chemischen Literatur.

Mit:

$a=4$ and $b= 2*(@1+5)/3$ and $c= 2*(@1+5)/3$ and $d=2$ and $e=@1$;

Ganze Zahlen werden erhalten für:

$e=1, 4, 7, 10, 13, \dots$ (auch hier wieder 3er Schritte)

$a=3$ and $b= (4*@1+15)/6$ and $c= (4*@1+15)/6$ and $d=1/2$ and $e=@1$;

Macht man d ganzzahlig, so wird:

$a=6$ and $b= (2*@1+15)/3$ and $c= (2*@1+15)/3$ and $d=3$ and $e=@1$;

Ganze Zahlen werden erhalten für:

$e= 0, 3, 6, 9, 12, \dots$

a muss immer gerade sein, weil stets P_2 in der Substanz P_2O_5 vorhanden ist.

Extremfall:

$a= 0$, falls $e= 3$ heisst, dass sich auch Sauerstoff bildet, wenn kein Phosphor vorhanden ist. (Korrekte Reaktion: $2 KClO_3 \rightarrow 2 KCl + 3 O_2$)

Ein anderer Extremfall ist:

$a=1000$ and $b= 2*(@1+1250)/3$ and $c= 2*(@1+1250)/3$ and $d=500$ and $e=@1$;

$e= 1, 4, 7, 10, 13, \dots$

$a= 1000$. $b=834$, $c=834$, $d=500$, $e=1$

Stöchiometrische Koeffizienten der Knallerbsen-Reaktion

a P +	b KClO₃	P/KClO ₃	c KCl +	d P₂O₅ +	e O₂
0	2	0	2	0	3
2	n		n	1	$(n-1)/2 * 3-1$
2	13	0.15	13	1	17
2	11	0.18	11	1	14
2	9	0.22	9	1	11
2	7	0,29	7	1	8
2	5	0,40	5	1	5
2	3	0,67	3	1	2
6	5	1.2	5	3	0
8, 10, ...					
1000	834	1,199	834	500	1

Weitere interessante, einfachere Beispiele:

a P +	b KClO₃	P/KClO ₃	c KCl +	d P₂O₅ +	e O₂
6	7	0,86	7	3	3
12	14	0,86	14	6	6
10	11	0,91	11	5	4
18	19	0,95	19	9	6
4	4	1,00	4	2	1
18	17	1,06	17	9	3
14	13	1,08	13	7	2
10	9	1,11	9	5	1
66	59	1,12	59	33	6
22	19	1,16	19	11	1

Die Folgerungen aus dieser Besonderheit:

- Der Extremfall, bei welchem überhaupt kein Phosphor benötigt wird, ist die Zersetzungsreaktion von KClO_3 mit Sauerstofffreisetzung. Die Instabilität dieser Substanz kann in unserem Beispiel als ein Extremfall der Lösungen erkannt werden.
- Die Reaktion läuft bei verschiedensten Verhältnissen von $\text{P/KClO}_3 = 0$ bis 1,2 vollständig ab – sie ist in diesem Bereich nicht vom Mischungsverhältnis abhängig (je eine Spatelspitze beider Ausgangsstoffe und trotzdem keine Rückstände) – der Versuch gelingt daher immer.
- Je mehr Kaliumchlorat, im Verhältnis zum Phosphor, desto stärker der Knall, weil pro Anzahl eingesetzte Teilchen mehr Gasteilchen produziert werden.
- Der Hammerschlag bringt die beiden Stoffe so nahe zusammen, dass die Elektronen vom Phosphor und Sauerstoff auf Chlor überspringen können.

Was ist nun der Vorteil mit dem Rechner

- Der Rechner oder das Mathematikprogramm zeigt uns an, dass das Gleichungssystem auch mit den 5 Gleichungen für 5 Unbekannte nicht genügend bestimmt ist.
- Die praktische Konsequenz aus dieser Aussage ist, dass die Reaktion von den Mengenverhältnissen in einem bestimmten Bereich unabhängig ist - man muss nicht abwägen und die Reaktion läuft trotzdem vollständig.
- Zudem erlaubt uns der Rechner ohne zu grossen Aufwand Extremwerte zu bestimmen, die für die chemische Reaktion zulässig sind.
- Ein Extremwert ist besonders interessant, da er die Instabilität von Kaliumchlorat aufzeigt.

Schwefelerbsen

Wird der rote Phosphor durch Schwefel ersetzt, dann läuft die Reaktion auch, nur ist das Gemisch viel weniger reib- und schlagempfindlich. Dieses Gemisch wurde bei Schwefel-Zündhölzern verwendet. Die oft ausbleibende Zündung des Puvergemisches mit dem Hammer hat dazu geführt, dass Experimente durchgeführt wurden das Gemisch zu optimieren. Am 10 Januar 2000 führte das in Sirnach (Kanton Thurgau, Schweiz) zu einer Explosion mit schweren Verletzungen.



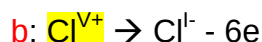
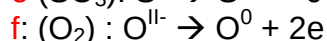
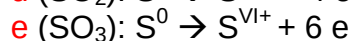
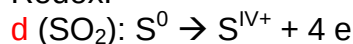
$$\text{S: } a = d + e$$

$$\text{K: } b = c$$

$$\text{Cl: } b = c$$

$$\text{O: } 3b = 2d + 3e + 2f$$

Redox:



Gleichung für Redox: Abgabe = Aufnahme

$$4d + 6e + 2f = 6b$$

$a = 0$; Zersetzung von KClO_3 in der Hitze

4 Gleichungen für 6 Unbekannte: a, b, c, d, e, f

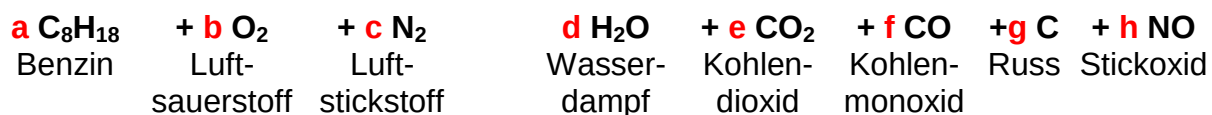
$a \{S\} +$	$b \text{KClO}_3$	$\{S\}/\text{KClO}_3$	$c \text{KCl} +$	$d \text{SO}_2 +$	$e \text{SO}_3 +$	$f \text{O}_2$
0	2	0	2	0	0	3
1	1	1/1=1	1	0	1	
@	@	@>1 nicht erlaubt	@	0	@	0
3	2	3/2=1.5	2	3	0	0
96 g	122,5 g	a=0 siehe oben				
@+3	@+2		@+2	3	@	0
@+6	@+4		@+4	6	@	0
@+9	@+6		@+6	9	@	0
@+12	@+8		@+8	12	@	0
@+15	@+10	$a \rightarrow \infty$ 1/1=1	@+10	15	@	0

Verbrennung von Benzin mit Abgasen

Es ist schon ziemlich unrealistisch, die Verbrennungsprodukte von Benzin lediglich mit CO_2 und H_2O anzugeben, wo wir doch aus Erfahrung wissen, dass die Abgase toxisch sind. Nicht umsonst wurde ja der Katalysator entwickelt.

Dass nicht alles Benzin beim Automotor verbrannt wird, geht nicht in unsere folgenden Gleichungen ein, sollte aber trotzdem beachtet werden.

Korrekterweise müsste die Verbrennungs-Gleichung, immer noch stark vereinfacht, etwa so geschrieben werden:



Diese Reaktionsgleichung liefert ein Gleichungssystem mit 8 Unbekannten und nur maximal 5 Gleichungen (C, H, O, N und die Annahme). Das System hat somit sehr viele Lösungen. Was gebildet wird, entscheidet die Thermodynamik und/oder die Kinetik.

Wir suchen einen Ausweg, indem wir Spezialfälle betrachten, welche uns dann Auskunft geben, in welchen Bereichen die verschiedenen Reaktionen ablaufen.

1. *Spezialfall:* ($c=0$, $f=0$, $g=0$, $h=0$)

Es hat genau richtig Sauerstoff für die vollständige Verbrennung.



$$\text{C: } 8a = e$$

$$\text{H: } 18a = 2d$$

$$\text{O: } 2b = d + 2e$$

$$\text{Annahme: } a = 2$$

$$\text{Lösung: } a = 2, b = 25, d = 18, e = 16$$

Folgerung:

Dieser Spezialfall ist ideal, aber leider nicht sehr real – das zeigen die Schadstoffe in den Abgasen.

2. *Spezialfall:* (c=0, e=0, g=0, h=0)

Es hat so wenig Sauerstoff, dass sich gerade noch CO, statt CO₂ bilden kann :



$$\text{C: } 8a = f$$

$$\text{H: } 18a = 2d$$

$$\text{O: } 2b = d + f$$

$$\text{Annahme: } a = 2$$

$$\text{Lösung: } a = 2, b = 17, d = 18, f = 16$$

Ist noch weniger Sauerstoff bei der richtigen Temperatur vorhanden, so bilden sich unverbrannte Kohlenwasserstoffe.

3. *Spezialfall:* (c=0, e=0, f=0, h=0)

Es hat zu wenig Sauerstoff, so dass sich gerade das Wasser bilden kann (hat zu Sauerstoff die grössere Elektronegativitätsdifferenz als Kohlenstoff). Die Verbrennung liefert Russ.



$$\text{C: } 8a = g$$

$$\text{H: } 18a = 2d$$

$$\text{O: } 2b = d$$

$$\text{Annahme: } a = 2$$

$$\text{Lösung: } a = 2, b = 9, d = 18, g = 16$$

Folgerung:

Zwischen den Grenzen von $2/25 < \text{C}_8\text{H}_{18}/\text{O}_2 \leq 2/17$ bildet sich CO₂ und/oder CO, zwischen $2/17 < \text{C}_8\text{H}_{18}/\text{O}_2 \leq 2/9$ bildet sich CO und/oder C

4. Spezialfall: (c=0, e=0, h=0)
Die Fälle 2. und 3. kombiniert



$$\text{C: } 8a = f + g$$

$$\text{H: } 18a = 2d$$

$$\text{O: } 2b = d + f$$

Annahme: a=1, b= 8

Lösungen: $5 \leq b \leq 8$ (Grenzen, sonst werden die Werte negativ)

$$a = 1, b = 5, d = 9, f = 1, g = 7$$

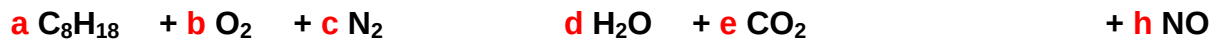
$$a = 1, b = 8, d = 9, f = 7, g = 1$$

Folgerung:

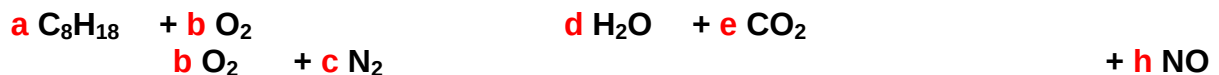
In diesen Grenzen des Sauerstoffanteils bildet sich bei der Verbrennung im Motor CO und Russ.

5. Spezialfall: (f=0, g=0)

In der Luft hat es Stickstoff, der bei Sauerstoffüberschuss reagieren kann:



Man kann diese Reaktion aufteilen in zwei unabhängige Reaktionen:



Die untere Reaktion ist trivial auszugleichen. Da genügend Stickstoff in der Luft vorhanden ist, wird aller Sauerstoff, der bei der Verbrennung nicht aufgebraucht wird, für die zweite Reaktion zur Verfügung stehen. Das trifft zu für $2/25 > \text{C}_8\text{H}_{18}/\text{O}_2$.

Erweiterung:

Selbstverständlich können die obigen Gleichungen auch auf Dieselöl, Heizöl, Erdgas oder Wasserstoff angepasst werden – es wäre ganz wichtig, denn nur so erfassen wir die Energie- und Umweltproblematik der Verbrennungen korrekter.