

Verwendung von Einheiten bei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Moritz Klammler (moritz.klammler@gmail.com)

9. Mai 2010

Zusammenfassung

In diesem Aufsatz werden einige Begriffe der Reaktionskinetik definiert und eine die Berechnung einer Produktbildungsrate formal und allgemein formuliert. Außerdem soll die Frage geklärt werden, ob Reaktionen nur auf Basis von Stoffmengenanteilen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Reaktionsordnung in der Einheit s^{-1} angegeben werden können. Dies ist nicht möglich.

Die stoffliche Zusammensetzung eines Systems lässt sich durch die Verhältnisse der in ihm enthaltenen Stoffe beschreiben. Eine derartige Beschreibung hat den Vorteil, dass sie *intensiv*, also unabhängig von der Größe des Systems ist. Die entsprechende Größe, der **Stoffmengenanteil** einer Komponente j , wird definiert als

$$x_j := \frac{n_j}{\sum_{l=1}^L n_l} \quad (1)$$

Hierin sind x_j der dimensionslose Stoffmengenanteil der Komponente j , n_j die Stoffmenge der Komponente j in (dimensionslosen) Einheiten von Stück und L die Gesamtzahl der betrachteten Stoffe.

Ein **chemisches System** S_L mit L Komponenten lässt sich also bezüglich seiner stofflichen Zusammensetzung als L -Tupel der Stoffmengenanteile $\langle x_1, x_2, \dots, x_L \rangle$ auffassen und beschreiben.

Eine **chemische Reaktion** R auf dem System S_L ist dann eine Abbildung

$$R: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^L \\ (t - t_0) \mapsto S_L(t - t_0) = \langle x_1(t - t_0), x_2(t - t_0), \dots, x_L(t - t_0) \rangle \quad (2)$$

welche die chemische Zusammensetzung des Systems als Funktion der Zeit seit Reaktionsbeginn t_0 beschreibt.

Für die Komponente l soll der Stoffmengenanteil zu zwei besonderen Zeiten definiert werden als $x_{l,0} := x_l(t_0)$ und $x_{l,\infty} := \lim_{t \rightarrow \infty} x_l(t - t_0)$.

Bezüglich der Komponente l im System S_L und der Reaktion R kann außerdem eine **Reaktionslaufzahl** definiert werden als

$$\chi_l(t - t_0) := \begin{cases} 1 & \text{falls } x_{l,\infty} = x_{l,0} \\ \frac{x_l(t-t_0) - x_{l,0}}{x_{l,\infty} - x_{l,0}} & \text{falls } x_{l,\infty} \neq x_{l,0} \end{cases} \quad (3)$$

die bezüglich l den Fortgang der Reaktion als Funktion der Zeit beschreibt.

Um für die weiteren Betrachtungen etwas Schreibarbeit zu sparen, soll die Konvention getroffen werden, dass alle Reaktionen zum Zeitpunkt $t_0 \equiv 0$ beginnen.

Eine Reaktion R des Systems S_L kann nun formal normiert werden, indem man eine repräsentative Komponente l_0 aus S_L — etwa das gewünschte Produkt einer Synthese — auswählt, für die gelten muss, dass $\chi_{l_0}(t)$ eine streng monotone wachsende Funktion ist. Aus der Definition (3) und dem

Wissen, dass alle chemischen Reaktionen stetig verlaufen¹, folgt nun, dass $\chi_{l_0} : [t_0, \infty) \rightarrow [0, 1]$ eine Bijektion ist, sodass die Umkehrfunktion $t(\chi_{l_0})$ gebildet werden kann, mit der man zur auf l_0 **normierten Reaktion** \tilde{R}_{l_0} gelangt.

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{l_0} : [0, 1] &\rightarrow \mathbb{R}^L \\ \chi_{l_0} &\mapsto S_L(\chi_{l_0}) := S_L(t(\chi_{l_0})) \end{aligned} \quad (4)$$

Im Folgenden soll beispielhaft eine Reaktion betrachtet und anhand ihrer neue Größen eingeführt werden.

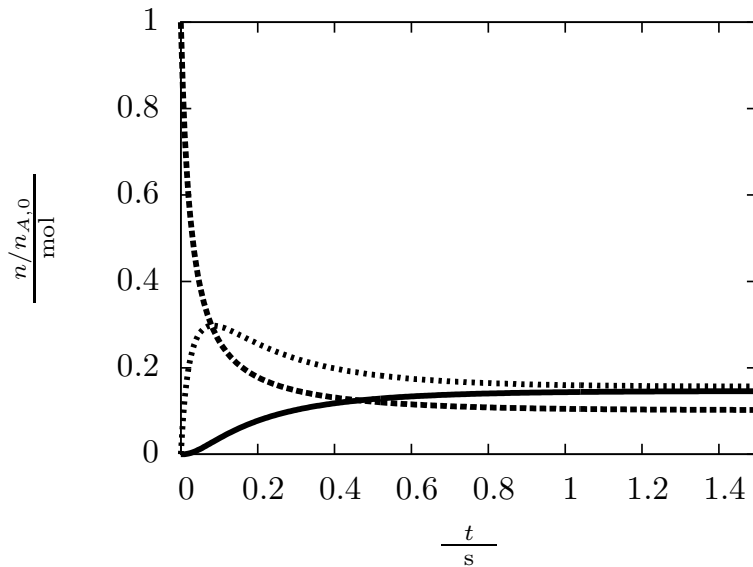


Abbildung 1: Verlauf einer beispielhaften isochor ($\frac{c}{n} = const.$) und isotherm ($k(T) = const.$) geführten Reaktion in drei Stoffen. Aufgetragen ist die Stoffmenge n_j als Funktion der Zeit. (Berechnet über numerische Integration mit Zeitintervallen von 0.005 s.)

¹Über diese Behauptung könnte man — etwa mit dem Argument, dass chemische Reaktionen stets diskrete Teilchen beschreiben, während die Zeit kontinuierlich verläuft — sehr lange diskutieren. Unter dem Verweis darauf, dass bei den betrachteten Stoffmengen die Einflüsse einzelner Teilchen um mehrere Größenordnungen jenseits jeder erdenklichen Messgenauigkeit liegen, möchte sich der Verfasser jedoch nicht weiter daran beteiligen.

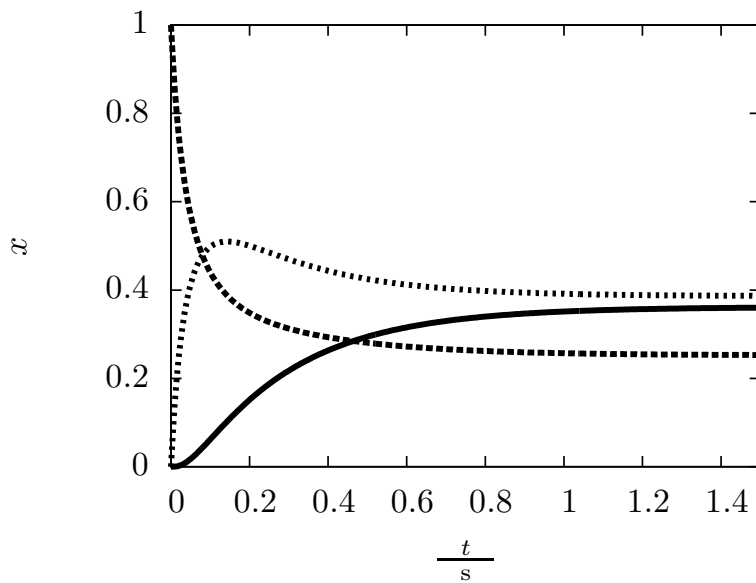


Abbildung 2: Dieselbe Reaktion, jedoch mit den Stoffmengenanteilen gegen die Zeit aufgetragen.

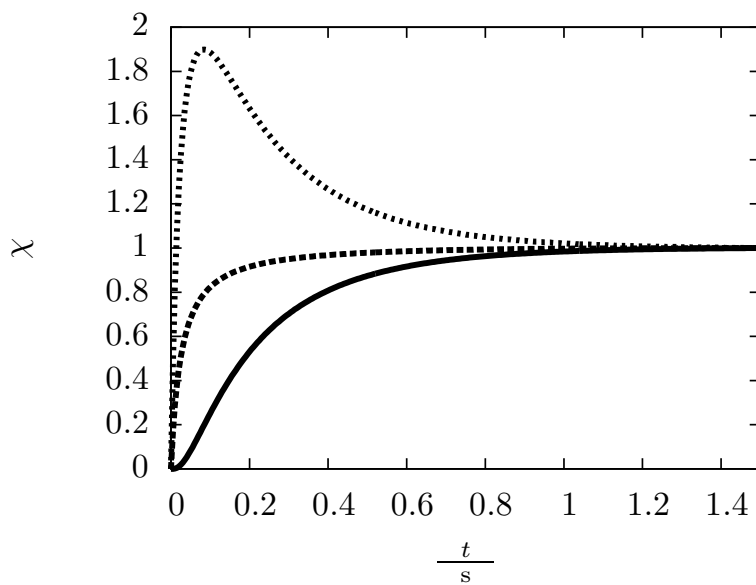


Abbildung 3: Die Reaktionslaufzahlen berechnet nach Def. 3 und aufgetragen gegen die Zeit. Die beiden unteren Verläufe sind streng monoton und daher geeignet, die Reaktion darauf zu normalisieren.

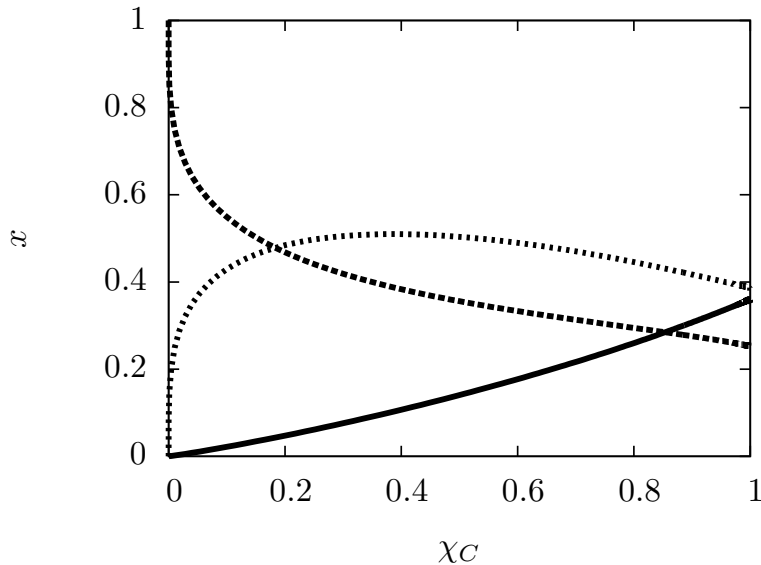


Abbildung 4: In der Komponente C (durchgezogene Linie) normalisierte Reaktion.

Es kann nun die **Produktbildungsrate** r_l eines Stoffes l als die Steigung der entsprechenden Kurve in Diagramm bzw. als

$$r_l := \frac{\partial n_l}{\partial t} S_L = \frac{dn_l}{dt} \quad (5)$$

definiert werden.

Empirische Befunde zeigen, dass bei isotherm geführten Reaktionen ein linearer Zusammenhang zwischen Produktbildungsrate und Produkten aus Stoffmengenkonzentration besteht.

Um diese Erkenntnis allgemein anschreiben zu können, wird zunächst das Potenzsystem $\mathcal{P}(S_L)$ definiert, als 2^L -dimensionaler Vektor, dessen Komponenten alle möglichen Produkte der Elemente von $n_{ges.} \cdot S_L$ sind. Wobei das Skalar $n_{ges.} \in \mathbb{R}$ die Gesamtstoffmenge des Systems darstellt. (Um die nachfolgenden Formeln übersichtlicher schreiben zu können, wird fortan nur noch n statt $n_{ges.}$ verwendet.)

$$n \cdot S_L = \langle nx_1, nx_2, nx_3, \dots, nx_L \rangle \quad (6)$$

$$\mathcal{P}(S_L) = \begin{pmatrix} n^0 \\ n x_1 \\ n x_2 \\ \vdots \\ n^2 x_1 x_2 \\ n^2 x_1 x_3 \\ n^2 x_2 x_3 \\ \vdots \\ n^3 x_1 x_2 x_3 \\ n^3 x_1 x_2 x_4 \\ \vdots \\ n^L \prod_{l=1}^L x_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_1 n_2 \\ n_1 n_3 \\ n_2 n_3 \\ \vdots \\ n_1 n_2 n_3 \\ n_1 n_2 n_4 \\ \vdots \\ \prod_{l=1}^L n_l \end{pmatrix} \quad (7)$$

Die zunächst verbal erwähnte Erkenntnis lautet nun formal

$$\begin{aligned} r &= k \cdot \mathcal{P}(S_L) \\ &= \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{0 \rightarrow 1} & k_{1 \rightarrow 1} & \cdots & k_{1,2,\dots,L \rightarrow 1} \\ k_{0 \rightarrow 2} & k_{1 \rightarrow 2} & \cdots & k_{1,2,\dots,L \rightarrow 2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{0 \rightarrow L} & k_{1 \rightarrow L} & \cdots & k_{1,2,\dots,L \rightarrow L} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n^0 \\ n x_1 \\ \vdots \\ n^2 x_1 x_2 \\ \vdots \\ n^L \prod_{l=1}^L x_l \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (k_{0 \rightarrow 1})n^0 + (k_{1 \rightarrow 1} + k_{2 \rightarrow 1} + \cdots + k_{L \rightarrow 1})n^1 + \cdots + (k_{1,2,\dots,L \rightarrow 1})n^L \\ (k_{0 \rightarrow 2})n^0 + (k_{1 \rightarrow 2} + k_{2 \rightarrow 2} + \cdots + k_{L \rightarrow 2})n^1 + \cdots + (k_{1,2,\dots,L \rightarrow 2})n^L \\ \vdots \\ (k_{0 \rightarrow L})n^0 + (k_{1 \rightarrow L} + k_{2 \rightarrow L} + \cdots + k_{L \rightarrow L})n^1 + \cdots + (k_{1,2,\dots,L \rightarrow L})n^L \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8)$$

Die Elemente der Koeffizientenmatrix k werden **(Reaktions)geschwindigkeitskonstanten** genannt.

Exkurs: Interpretation der Koeffizientenmatrix k

In einer mikroskopischen Betrachtung kann ein Koeffizient $k_{a,b,c \rightarrow x}$ als Erwartungswert interpretiert werden, für die Bildung eines Teilchens x bei der Begegnung der Teilchen a , b und c .

Anders ausgedrückt gilt

$$k_{a,b,c \rightarrow x} = p_{Rkt} \cdot n_x \quad (9)$$

wobei p_{Rkt} die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Reaktion kommt, und n_x die Anzahl der gebildeten x im Falle einer Reaktion repräsentieren. Die Geschwindigkeitskonstanten können selbstverständlich auch negativ sein, wenn bei der Reaktion in Summe x verbraucht wird.

Jeder Term der Polynome in r kann

als Summe von Elementarreaktionen aufgefasst werden. Die Potenz von n in diesen Termen heißt **Ordnung** der Elementarreaktion. Sie kann interpretiert werden als die Anzahl der Teilchen, die kollidieren müssen, damit die Reaktion eintreten kann.

Die Koeffizientenmatrix k enthält nur Konstanten, so dass der gesamte Reaktionsverlauf durch Integration berechnet werden kann, wenn S_L zu irgendeinem Zeitpunkt bekannt ist. Man nennt die Komponenten von r **differentielle Zeitgesetze** und entsprechend die Funktionen $n_j(t)$, die **integrierten Zeitgesetze**.

Offensichtlich sind die Elemente von r Polynome höchstens L -ter Ordnung in n . Der Wert dieser Polynome entspricht Produktbildungsraten. n ($= n_{ges.}$) ist eine Stoffmenge.² Der Dimensionsvergleich³ liefert

$$\frac{[n_j]}{[t]} = [k] \cdot [n]^O \quad (10)$$

wobei $O \in \mathbb{N}_0$ die Ordnung der Reaktion ist. Demzufolge ist die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$[k] = [n]^{1-O} [t]^{-1} \quad (11)$$

Ausgangspunkt der Überlegungen war, ob k in der Einheit s^{-1} dargestellt werden kann. Damit dies möglich ist, muss gelten, dass

$$[n]^{1-O} = 1 \Rightarrow [n] = 1 \quad (12)$$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Stoffmengen — wie in der Physik üblich — in Stück angegeben werden. Wird dagegen das in der Chemie übliche Mol

²Es wird hier immer davon ausgegangen, dass die Reaktion isochor geführt wird, so dass Stoffmenge und Konzentration bis auf einen konstanten Faktor — das reziproke Volumen — identisch sind.

³Die Rechteckigen Klammern haben hier ihre „eigentliche“ physikalische Bedeutung im Sinne von „Die Einheit von...“ und nicht ihre (alte) chemische Bedeutung einer Konzentration.

verwendet, ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, da offensichtlich

$$(6 \cdot 10^{23})^{1-O} \neq 6 \cdot 10^{23}, \quad O \neq 0 \quad (13)$$

sind.

Wird auch noch die Annahme fallen gelassen, dass die Reaktion isochor verläuft, muss die Stoffmenge pro Volumseinheit betrachtet werden, so dass sich ergibt

$$\frac{[n_j]}{[t][L]^3} = [k] \left(\frac{[n]}{[L]^3} \right)^O \Rightarrow [k] = [L]^{3(O-1)} [n]^{1-O} [t]^{-1} \quad (14)$$

wie es aus Lehrbüchern bekannt ist.

Es ist nicht möglich, durch skalare Multiplikation die Einheiten in die Form $[t]^{-1}$ zu bringen, da n das Polynom in allen Potenzen durchläuft bzw. gerade dessen Basis *ist*.

Es ist zu beachten, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten in der Koeffizientenmatrix k spaltenweise gleiche Einheiten haben und die Einheit der $(a+1)$ -ten Spalte der Einheit der a -ten multipliziert mit der reziproken Einheit von n haben.

Selbstverständlich kann die Einheit der Stoffmenge bzw. Konzentration frei gewählt werden. Insbesondere auch in Vielfachen der Anfangskonzentration eines willkürlich gewählten Stoffs a . Diese Maßnahme erspart jedoch allenfalls das Hantieren mit unschönen Zahlen und ändert nicht die Dimension da auch Vielfache der Anfangskonzentration natürlich deren Einheit haben.

Fazit: Die kinetische Größe der Produktbildungsrate lässt sich nicht unabhängig von der Gesamtstoffmenge bzw. -konzentration betrachten. Insbesondere ist daher der Stoffmengenanteil alleine keine ausreichende Größe, um die Rate auszudrücken. Die Einheiten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind durch die Reaktionsordnung vorgegeben.

Die mikroskopische Erklärung dafür könnte lauten, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der $a \in \mathbb{N}_0$ Teilchen kollidieren, so dass es zur Reaktion kommen kann, nicht vom Anteil der betrachteten Teilchen an der Gesamtstoffmenge, sondern nur von ihrer Anzahl abhängt. So wird eine Kollision zwischen zwei Argonatomen in einem Volumen von 1 m^3 mit 1 mol Argon nicht unwahrscheinlicher, wenn bei konstanter Temperatur Helium zugegeben wird. Dieser Umstand kann durch einen Stoffmengenanteil alleine nicht ausgedrückt werden.