

Von den Größen der chemischen Kinetik

Von

A. Skrabal¹

(Eingelangt am 18. Juli 1956)

An Hand der denkbar einfachsten chemischen Reaktion $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$ wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten (Gk) k_1 und k_2 sowie ihr Quotient, also die Gleichgewichtskonstante (Gk) $K = k_1/k_2$, keine Eigenexistenz besitzen. Sie werden erst dann physikalisch *wirklich* und sinnvoll, wenn sie mit ihren *Stoffgrößen* gepaart sind, in $k_1 A$ und $k_2 B$ zu Geschwindigkeiten, in $KA = B$ zum Gleichgewichte.

1. In den Beziehungen und Gleichungen der chemischen Kinetik, auch homogener, verdünnter und isothermer Systeme, treten *zwei* Arten von Größen auf: „*Stoffgrößen*“ und „*Kinetikgrößen*“. Erstere sind die Reaktanten A und B und andere Reaktionsteilnehmer, wie etwaige Katalysatoren. Ihre Konzentrationen bzw. Mengen lassen sich durch geeignete Analyse in jedem Zeitpunkte oder Augenblicke *messen* und feststellen. Die *Stoffgrößen* sind *autark*.

Ganz anders steht es um die *Kinetikgrößen*, um die beiden *Gk* und die Gleichgewichtskonstante *Gk*. Zwischen ihnen wird die Beziehung

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (1)$$

angenommen und als das *dynamische* oder *kinetische Gleichgewicht* hingestellt. Dabei übersieht man, daß *kein* Chemiker der Welt jemals auch nur eine dieser drei Kinetikgrößen *für sich gemessen* hat, noch weniger hat er die Beziehung (1) auf ihre Richtigkeit zu prüfen vermocht. Die Kinetikgrößen sind *nicht autark*. Sie werden erst dann physikalisch sinnvoll, wenn sie mit ihren *Stoffgrößen gepaart* sind.

¹ Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

Das k_1 ist immer nur mit dem Ausgangstoff oder dem „Edukt“ A zu $k_1 A$ gepaart, das k_2 immer nur mit dem „Produkt“ B zu $k_2 B$, die Glk immer nur mit beiden zu $KA = B$.

Unsere Reaktion soll *unkatalysiert* verlaufen. Der Verlauf hat statt, so wie *auch nur einer* der beiden Stoffe vorhanden ist. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß wir vom *reinen*, B -freien Stoffe A ausgehen. Zur weiteren Vereinfachung setzen wir zur *Startzeit* $t = 0$ das $A = 1$ und $B = 0$, womit *laufend* $A + B = 1$ ist. Alsdann ist $A \rightarrow B$ die *effektive* Reaktion. Sie schreitet unaufhaltsam weiter, bis im *Gleichgewichte* das $A = 1$ auf $A = \mathfrak{A}$ *gesunken* und das B von Null auf \mathfrak{B} *gestiegen* ist. Im Gleichgewichte herrscht *Stillstand* oder Reaktionslosigkeit.

Da nur *eine* Reaktion vorliegt, ist die Zahl n der *unabhängigen* Reaktionen gleichfalls $n = 1$. Es gibt nur einen *Einakter*. Mit *Ablauf* desselben herrscht *totales* oder *Guldbergsches* Gleichgewicht.

Der Verlauf des Einakters geht aus folgendem *Zahlenbeispiel* hervor:

Indem wir $k_1 = 1$ und $k_2 = 10^{-6} < 1$ wählen, wird aus unserer Reaktion eine „*analytische*“, die im Experimente so gut wie vollständig abläuft². Unser Zahlenbeispiel lautet dann:

t	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
A	1	1	1	0,999	0,990	0,905
B	0	10^{-5}	10^{-4}	0,001	0,010	0,095
$B:A$	0	10^{-5}	10^{-4}	0,0010	0,0101	0,105
t	$10^{-0} = 1$	10	13,8	10^2	$10^3 \dots$	∞
A	0,368	10^{-5}	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-6} \dots$	10^{-6}
B	0,632	1	1	1	1 \dots	1
$B:A$	1,718	10^5	10^6	10^6	$10^6 \dots$	10^6

Zu Beginn des Geschehens, etwa zur Zeit $t = 10^{-5}$, folgt der Wert von B durch *Analyse*, der von A , nach $A = 1 - 10^{-5}$ genügend genau zu $A = 1 - 10^{-5} = 1$, exakter aus $A + B = 1$ zu $1 - 10^{-5} + 10^{-5} = 1 = A$, indem $A = 1 - 10^{-5}$ und $B = 10^{-5}$ ist.

In jedem Zeitpunkt von 0 bis ∞ ist $A + B = 1$. Nur aus drucktechnischen Gründen mußte die *Zeitreihe* *zweigeteilt* werden, in die Reihen 0 bis 10^{-1} und 1 bis ∞ . Unser Zahlenbeispiel soll für die *mittleren*, leicht zugänglichen *Temperaturen* gelten.

2. Wegen der *Verknüpfung* der Kinetikgrößen mit den Stoffgrößen A und B wird aus Gl. (1) die *Doppelbeziehung*

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{A}. \quad (2)$$

² A. Skrabal, Mh. Chem. 85, 1295 (1954). Auf S. 1296 ist ein böser Druckfehler stehengeblieben. Die Reaktion (1) soll richtig $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$ lauten.

Sie ist entsprechend der *beiden* Gleichheitszeichen tatsächlich eine *Doppelbeziehung*, denn während sich $K = k_1/k_2$ in mehr oder weniger genau bekannter Weise mit der Temperatur und dem Medium merklich ändern, ändert sich $K = B/A$ bei *konstanter* Temperatur und *konstantem* Medium mit dem *Fortschritt* der Reaktion $A \rightarrow B$ sehr *gewaltig*, in unserem Zahlenbeispiel von 0 auf 10^6 .

Wie aus dem Zahlenmaterial hervorgeht, ist ab $t = 13,8$ *alles konstant*, wir haben *totales* Gleichgewicht. Bezeichnen wir die Stoffkonzentrationen im *totalen* Gleichgewicht mit *Frakturbuchstaben*, so ist für $t \geq 13,8$:

$$\begin{aligned} A &= \mathfrak{A} = 10^{-6} = \text{konst.}, \\ B &= \mathfrak{B} = 1 = \text{konst.}, \\ K &= \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} = \frac{1}{10^{-6}} = 10^6 = \text{konst.} \end{aligned} \quad (3)$$

In der *Vorzeit* $t < 13,8$ ist hingegen

$$K = \frac{B}{A} = \text{variabel}, \quad (4)$$

denn $B:A$ ist mit der Zeit monoton ansteigend, das B wird größer, das A kleiner *während* des Geschehens.

Aus dem Ungleichgewicht geht das Gleichgewicht hervor. Das Gleichgewicht weist einen *Entwicklungsgang* auf.

3. Man ist gewöhnt, in den *drei* Größen der Gl. (1) *Konstante* zu sehen, und spricht daher von der Gleichgewichtskonstante K und den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 . Man stellt sich vor, daß diese drei Konstanten *vorgegeben* sind, und sieht in ihnen also „a priori-Konstante“. Nach (4) sind sie *keine* a priori-Konstanten, ja überhaupt *keine* Konstanten. Sie werden nach (3) erst im totalen Gleichgewicht zu Konstanten, wenn auch die Stoffgrößen zu Konstanten geworden sind.

Von geschätzter Seite wurde ich *gefragt*, was die drei Größen in (1) *eigentlich* sind, wenn sie *keine* Konstanten sein sollen³.

Auf die Frage antwortete ich: Sie sind bloß *fakultative* Konstante. Sie werden erst dann zu *wirklichen* Konstanten, wenn auch die *Stoffgrößen* zu Konstanten geworden sind, also erst ganz zu *Schluß* des chemischen Geschehens.

4. *Svante Arrhenius*, der Begründer der *Ionenlehre*, der größte Revolutionär und Reformator der Physik-Chemie seiner Zeit, sieht in unseren

³ Die bereits im Jahre 1955 zwischen Herrn Kollegen *Skrabal* und mir durchgeführte schriftliche Diskussion, auf die hier angespielt wird, führte zu der hier vorliegenden Neufassung seines damals schon vorgelegten Entwurfes. Leider ist es mir derzeit aus gesundheitlichen Gründen nicht möglich, zu Einzelheiten Stellung zu nehmen; ich möchte aber nicht unterlassen festzuhalten, daß ich den Ausführungen von Herrn Kollegen *Skrabal* nicht zustimmen kann.

Kinetikgrößen *keine* a priori-Konstanten. Auch *Arrhenius* kennt lediglich Kinetikgrößen, die mit Stoffgrößen gepaart sind. Er *definiert* die Kinetikgrößen unserer Reaktion $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$ nach⁴:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_1 A \text{ für } A = 1, \\ k_2 &= k_2 B \text{ für } B = 1 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

und bezeichnet sie in Analogie mit der spezifischen Wärme und anderen spezifischen Größen als die *spezifischen* Geschwindigkeiten. Er leitet also k_1 stets aus $k_1 A$ und k_2 stets aus $k_2 B$ her.

Auch nach *Arrhenius* haben k_1 und k_2 *keine* Eigenexistenz⁴. Man kann sie *nicht* für sich messen, sie sind physikalisch unwirklich und sinnlos. Nur $k_1 A$ und $k_2 B$ sind physikalisch wirklich und sinnvoll.

5. Der Unwirklichkeit von k_1 und k_2 kann man *mathematisch* dadurch Rechnung tragen, daß man setzt:

$$k_1 = 0, \quad k_2 = 0. \quad (6)$$

Alsdann wird K von der *unbestimmten* Form

$$0 : 0, \text{ also: } K = k_1 / k_2 = 0 : 0. \quad (7)$$

Erst im *Gleichgewichte* wird (7) von der *bestimmten* Form

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} = \text{konst.} \quad (8)$$

Vor Erreichung des Gleichgewichtes ist (7) *unbestimmt* nach

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{B}{A} = \text{variabel,} \quad (9)$$

denn $B : A$ ist monoton *ansteigend*. Aus dem *variablen* K nach (9) wird erst im *Gleichgewichte* das *konstante* K nach (8).

⁴ S. *Arrhenius*, Z. physik. Chem. 1, 110 (1887).