

Wolfgang Jacquet

Faculteit Wetenschappen
 Departement voor Electronica en Informatica (ETRO)
 Onderzoeksgroep Toegepaste Wiskunde (TWIS)
 Vrije Universiteit Brussel (VUB)
 Pleinlaan 2
 1050 Brussel, België
 wjacquet@vub.ac.be

Gert Sonck

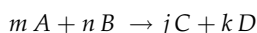
Faculteit Wetenschappen
 Zelfstudiecentrum B (ZSCB)
 Vakgroep Wiskunde (DWIS)
 Vrije Universiteit Brussel (VUB)
 Pleinlaan 2
 1050 Brussel, België
 ggsonck@vub.ac.be

Onderwijs

Reactiekinetiek herbekeken

Bij de invoering van vakoverschrijdende verwerkingsopdrachten voor het eerste bachelorjaar Wetenschappen aan de Vrije Universiteit Brussel blijkt vrijwel geen enkele student een onderbouwde redenering te kunnen formuleren die de reactiesnelheidsvergelijking in de scheikunde motiveert. Dit is de aanleiding tot een zoektocht naar de manier waarop de snelheidswet wordt ingevoerd. De auteurs geven verschillende suggesties voor het bestuderen van de snelheidsvergelijking van een elementaire reactie.

Is het mogelijk om de vorm van de algemeen voorgestelde reactiesnelheidswetten te motiveren door middel van een modelleringsproces waarbij randvoorwaarden van een chemische reactie gecombineerd worden met een gangbare wiskundige benadering? Om de gedachte te vestigen beschouwen we de volgende hypothetische reactie:



Waarin m moleculen A en n moleculen B reageren tot j moleculen C en k moleculen D .

We veronderstellen dat:

1. de reactie 'elementair' is,
2. de terugreactie van C en D naar A en B nagenoeg onbestaande is.

Een elementaire reactie is een reactie die slechts uit één stap bestaat [1], analoog aan het begrip 'elementary process' [3].

De hypothese dat de terugreactie niet plaatsvindt is een redelijke benadering wanneer er zich nog geen, of zeer weinig, reactieproducten C en D gevormd hebben, omdat het dan zeer onwaarschijnlijk is dat een molecule C een molecule D tegenkomt.

Laat $[A]$, $[B]$, $[C]$ en $[D]$ de concentraties van de producten A , B , C en D in het reactiemengsel zijn. Merk op dat

$$\frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{j} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{k} \frac{d[D]}{dt}.$$

De reactiesnelheid wordt dan ook gedefinieerd als $\frac{1}{l} \frac{d[X]}{dt}$, de afgeleide naar de tijd van de concentratie van een van de reagentia ter linker zijde van de reactievergelijking gedeeld door zijn coëfficiënt in de vergelijking. Voor de hand ligt dat de reactiesnelheid enerzijds afhangt van de kans op een botsing tussen de reagentia en anderzijds van de kans dat een botsing aanleiding geeft tot een verbinding. De kans op een botsing is afhankelijk van de concentraties van de reagentia en hun beweeglijkheid, de kans op een 'vruchtbare botsing' is mogelijk afhankelijk van de oriëntatie van de moleculen ten opzichte van elkaar, de botsingsrichting, de noodzakelijke energie om de verbinding tot stand te brengen, enzovoort. Wanneer de temperatuur niet te veel evolueert, de reagentia homogeen verdeeld zijn en er geen katalysatoren gebruikt worden kan, bij wijze van benadering, de reactiesnelheid gezien worden als een functie van de concentraties $[A]$ en $[B]$. Het basismodel wordt:

$$s(t) = \frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt}(t) = f([A](t), [B](t)).$$

In vele handboeken wordt dan een multiplicatief model naar voren geschoven:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m [B]^n.$$

Vervolgens worden als aanpassing voor de niet ideale werkelijkheid en het behandelen van samengestelde reacties, in de exponenten van de concentraties de coëfficiënten vervangen door parameters:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta.$$

Ter illustratie van de manier waarop dit gebeurt citeren we enkele

boeken, gebruikt aan de Vrije Universiteit Brussel als referentiewerken voor het bacheloronderwijs.

1. Zonder motivatie, aan de hand van een voorbeeld wordt in [2] gesteld: "For the decomposition of nitrogen dioxide, we can write: $Rate = k[NO_2]^m$ ", om vervolgens te vermelden dat de exponent bepaald dient te worden door middel van een experiment, en niet volgt uit de evenwichtsvergelijking. Verder in de tekst lezen we onder de titel 12.3 *Determining the form of the Rate Law*: "The first step in understanding how a given chemical reaction occurs is to determine the form of the rate law. That is, we need to determine experimentally the power to which each reactant concentration must be raised in the rate law."
2. In [4] staat zonder verdere uitleg: "In many instances it is possible to express the differential rate law as a product of reagent concentrations, each raised to some power", analoog in [3]: "Numerous experiments show that the rate of a reaction usually is proportional to the concentrations of the reactants raised to small integer powers."
3. Aan de hand van de beschrijving van een experiment waarin N_2O_5 in gasvorm wordt ontbonden in NO_2 en O_2 voor verschillende beginconcentraties wordt in [1] de vorm van een reactiesnelheidswet ingevoerd. Op basis van dezelfde reactie wordt in [5] een variant van het experiment in [1] gebruikt.

Uit Nederlandstalige boeken halen we de volgende motivaties.

1. Het leerboek [10] verklaart de evenredigheid tussen de reactiesnelheid en de concentraties van de reactieproducten aan de hand van botsingen, zonder in detail te treden. Drie bladzijden verder staat: "In 1867 vonden Guldenberg en Waage dat de reactiesnelheid (s_1) in het homogeen mengsel, waar de concentraties van de reagerende stoffen gering zijn, evenredig is met het product van de concentraties," In een vertaling van het oorspronkelijke werk van Waage en Guldenberg [12], kan geen motivatie voor de specifieke vorm van de reactiesnelheidswet gevonden worden.
2. In [9] wordt verwezen naar resultaten die uit een practicum zijn verkregen, om vervolgens over te gaan op een redenering gebaseerd op botsingswaarschijnlijkheden voor een reactie tussen twee identieke moleculen. De 'wet van de massawerking', wanneer verschillende reagentia voorkomen, wordt verder niet toegelicht.
3. In [7], [6], [8], en [11] volgt uit de evenredigheid van de reactiesnelheid met de concentraties van elk van de reagentia afzonderlijk dat de reactiesnelheid evenredig is met het product van de concentraties, dit zonder deze overgang te motiveren.

Statistische-experimentele benadering

Een gangbare statistisch-experimentele methode voor het bestuderen van een grootheid, functie van verschillende beïnvloedende factoren, is de volgende:

- laat het experiment onder gecontroleerde omstandigheden doorgaan voor verschillende waarden voor de beïnvloedende factoren,
- meet de onderzochte grootheid zo nauwkeurig mogelijk voor de verschillende waarden van de beïnvloedende factoren,
- probeer door middel van bijvoorbeeld een regressieanalyse het verband tussen de beïnvloedende factoren en de onderzochte grootheid te modelleren,
- behoud uitsluitend termen met coëfficiënten die statistisch

significant van nul verschillen.

Een mogelijke vertaling hiervan naar het onderzoek van de reactiesnelheid van 'elementaire' reacties, is:

- laat de reactie onder gecontroleerde omstandigheden doorgaan,
- meet zo nauwkeurige mogelijk de concentraties reagentia als functie van de tijd,
- schat het verloop van de reactiesnelheid,
- probeer door middel van een regressieanalyse de reactiesnelheid te modelleren in functie van de concentraties,
- behoud uitsluitend termen met coëfficiënten die statistisch significant van nul verschillen.

Besluit dat het multiplicatieve model aanvaardbaar is, indien voor nagenoeg alle observaties van het verloop van 'elementaire' reacties enkel de coëfficiënt van het product $[A]^m [B]^n$ van de concentraties significant van nul verschilt.

De onderzochte referentiewerken die vertrekken vanuit een experimentele benadering volgen deze gangbare statistische methode niet. Hierdoor komt de validatie van de vorm van de reactiesnelheidswet vanuit statistisch experimenteel oogpunt in het gedrang. Het multiplicatieve model 'verklaart' de experimenteel waargenomen data, maar a priori zou een ander model beter bij de data kunnen aansluiten. Er zijn echter verzachtende omstandigheden. De reactiesnelheidswetten die verkregen worden door telkens slechts één van de reagentia in de tijd te laten evolueren zijn evenredigheden. Door deze specifieke vorm volgt de algemene reactiesnelheidswet:

Stel dat, indien $[A]$ bij benadering constant is, $s(t)$ evenredig is met $[B]^n$ en dat, indien $[B]$ bij benadering constant is, $s(t)$ evenredig is met $[A]^m$. Expliciteer: er bestaan twee functies $\alpha = \alpha([B])$ en $\beta = \beta([A])$ zodat:

$$f([A], [B]) = \alpha([B])[A]^m = \beta([A])[B]^n.$$

Dan volgt door $[A] = 1$ te kiezen, dat $\alpha([B]) = \beta(1) [B]^n$ en, door $[B] = 1$ te kiezen, dat $\beta([A]) = \alpha(1) [A]^m$. Dus is

$$f([A], [B]) = \beta(1) [B]^n [A]^m = \alpha(1) [A]^m [B]^n.$$

Hieruit concluderen we dat $\beta(1) = \alpha(1) =: \gamma$, dus

$$f([A], [B]) = \gamma [A]^m [B]^n.$$

De statistisch experimentele methode dient dus enkel gebruikt te worden voor het aantonen van de evenredigheden wanneer slechts één van de reagentia veranderlijk is.

Taylorbenadering

In de statistische regressieanalyse wordt een poging gedaan om f te benaderen door middel van een polynoom in $[A]$ en $[B]$. Veronderstel dat we de reactiesnelheid $s(t) = f([A], [B])$ kunnen benaderen door middel van een Taylorontwikkeling tot de tweede orde:

$$f([A], [B]) \approx \alpha + \beta_1 [A] + \beta_2 [B] + \gamma_1 [A]^2 + \gamma_2 [A] [B] + \gamma_3 [B]^2.$$

Door te gebruiken dat indien één van de reagentia A of B afwezig is de reactie niet doorgaat, volgt dat alle coëfficiënten behalve γ_2 nul zijn.

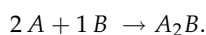
Analoge redeneringen voor Taylorbenaderingen van hogere orde laten zien dat algemeen enkel de termen waarin het product van de concentraties $[A]$ en $[B]$ voorkomen beschouwd dienen te worden.

Het uitbreiden van het model door parameters als machten in te voeren, waarbij het multiplicatieve karakter behouden blijft, kan beschouwd worden als een manier om de hogere orde Taylortermen op te vangen. Hierbij kan de afwijking ten opzichte van één van de parameters eventueel maat staan voor de kwaliteit van de benadering met de tweede orde Taylorontwikkeling.

Uitleggen zonder kanstheorie waarom de coëfficiënten van de reactievergelijking bij elementaire reacties een rol spelen lijkt ons onmogelijk.

Kanstheoretische benadering

Veronderstel, om de gedachte te bepalen, $m = 2$ en $n = 1$:



Noteer M het aantal moleculen A en N het aantal moleculen B in het reactiemengsel op zeker tijdstip. We nummeren de A -moleculen A_1 tot A_M en de B -moleculen B_1 tot B_N . We noteren $[A_i A_j B_k]$ de gebeurtenis dat het i -de A -molecuul met het j -de A -molecuul en het k -de B -molecuul reageren. Hierbij mogen we veronderstellen $j > i$. Dan is:

$$P[\text{reacties}] = \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \sum_{k=1}^N P[A_i A_j B_k].$$

Uit symmetrieoverwegingen kunnen we stellen dat de kans dat één welbepaalde A -molecuul met één welbepaalde A -molecuul en één welbepaalde B -molecuul reageert, niet afhangt van welke

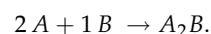
moleculen we beschouwen; we noteren deze kans met P . Dus

$$P[\text{reactie}] = \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \sum_{k=1}^N P = \frac{1}{2}(M^2 - M)NP.$$

Bij benadering voor M groot is dit

$$\approx \frac{1}{2}PM^2N.$$

In het eenvoudigst denkbare model veronderstellen we dat de reactiesnelheid evenredig is met de kans op het plaatsvinden van een reactie op een bepaald tijdstip. De bovenstaande benadering verklaart dan de exponenten 2 en 1 in de reactiesnelheidswet voor elementaire reacties



Een analoog argument generaliseert dit naar willekeurige m en n .

Conclusies

Pedagogisch lijkt het belangrijk om het experiment te behouden, al was het om de rol van de reactiecoëfficiënten in de reactiesnelheidswet te laten ontdekken en vervolgens de waarom vraag te stellen. Om de reactiesnelheidswet te verkrijgen is het voldoende zich te beperken tot het bestuderen van reacties waarbij telkens slechts één van de reagentia veranderlijk is. Het is echter nuttig om aan te geven waarom dit mogelijk is.

Alhoewel men zich kan beperken tot 'experimenteel zien we dat' is het wenselijk om, met een kanstheoretische redenering, voor elementaire reacties te verantwoorden dat de exponenten nagenoeg gehele getallen zijn. Men kan de vorm van de snelheidsvergelijkingen voor elementaire reacties verklaren aan de hand van elementaire wiskunde. \blacktriangleleft

Referenties

- 1 P. W. Atkins, and L. L. Jones, *Chemical Principles: The Quest for Insight Second Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 2002.
- 2 S. S. Zumdahl and S. A. Zumdahl, *Chemistry Fifth Edition*, Houghton Mifflin Company, Boston New York, 2000.
- 3 D. A. McQuarrie and P. A. Rock, *General Chemistry Second Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 1998.
- 4 B. M. Mahan and R. J. Myers, *University Chemistry Fourth Edition*, Addison Wesley, 1987.
- 5 W. L. Masterton and E. J. Slowinski and C. L. Stanitski, *Chemical Principles Sixth Edition*, CBS College Publishing, Japan, 1985.
- 6 K. Bruggemans and Y. Herzog, *Fundamentele begrippen van algemene chemie*, Uitgeverij De Boeck nv, Antwerpen, 2005.
- 7 M. Chalmet and L. Scherpereel and H. Van Landeghem, *Chemie eenheid: Anorganische chemie*, NV Standaard Uitgeverij, Antwerpen, 1995.
- 8 J. C. De Vroey and J. Van de Weerd, *Chemie GO*, Uitgeverij De Boeck nv, Antwerpen, 2004.
- 9 J. Put and E. Vandenbempt and G. Vandermissen, *Chemie in-zicht: Chemische dynamica*, Wolters Plantyn, Deurne, 1999.
- 10 A. Delaruelle and A. I. Claes, *Anorganische chemie*, NV Standaard Uitgeverij, Antwerpen, 1984.
- 11 A. Capon and J. Jansen and M. Meeus and E. Onkelinx and N. Rotty and G. Speelmans and A. Surins and A. Vangerven, *NANO 3: Een venster op chemie en biochemie in het hoger onderwijs*, Wolters Plantyn, Deurne, 1999.
- 12 O. Bastiaansen, *The Law of Mass Action, A Centenary Volume*, Universiteitsforlaget, Oslo, 1964.