

Notiz über den Endzustand bei Reaktionsablauf auf Parallelwegen.

Von

E. Abel und F. Halla¹.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die vorliegende Notiz beansprucht keineswegs, zu dem im Titel genannten Gegenstand einen neuen Beitrag zu liefern; sie will lediglich einen kurzen Hinweis geben auf die Beschaffenheit des erreichbaren Endzustandes für den so häufigen Fall, daß neben dem direkten Reaktionsweg ein oder mehrere Parallelwege über Zwischenstufen möglich sind. Für derartige Systeme ist der Ausdruck „zyklisch“ vorgeschlagen worden²; wir halten diese Bezeichnung jedoch für wenig glücklich, da sich der — makroskopische — Reaktionsablauf zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt einsinnig vollzieht, unter Abnahme der freien Energie auf allen Parallelwegen.

Der gleiche Gegenstand ist erstmalig vor einem halben Jahrhundert von *R. Wegscheider*³ mit tiefer, vielleicht mit allzu tiefer Gründlichkeit behandelt worden und hat zu dem Term „thermodynamisches Paradoxon“ geführt, einem Gedankenexperiment, dem, wie wir glauben, in der Natur eine tatsächliche Sachlage nicht entsprechen kann; immerhin ist eine solche wiederholt, insbesondere auch in neuerer Zeit, diskutiert worden².

Die — der Einfachheit halber als monomolar vorausgesetzte — Reaktion $A \rightarrow B$ verlaufe teils direkt, teils — gleichfalls monomolar — über die Zwischenstufen $Z_1, Z_2, \dots, Z_p, \dots, Z_q$. Das nachstehende Diagramm (Abb. 1) gibt wohl mit hinreichender Deutlichkeit die Art der Bezeichnungen wieder; x_0 sei das schließliche Reaktionsausmaß, erreicht auf direktem Wege, $x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_q$ einerseits, $y_1, y_2, \dots, y_p, \dots, y_q$ anderseits

¹ Brüssel, 4 rue Montoyer. Association des études texturales.

² Siehe z. B. *A. Skrabal*, Mh. Chem. **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935); **81**, 239 (1950); vgl. auch Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 382 (1930); Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949).

³ Mh. Chem. **22**, 849 (1901); Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902).

die entsprechenden Ausmaße auf den einzelnen Zwischenwegen; die Geschwindigkeitskoeffizienten sind, um das Diagramm nicht allzusehr zu belasten, bloß „längs der Peripherie“ angegeben; sie laufen, für Reaktionslinien von A ausgehend oder dorthin einmündend, von k_0 über $k_1, k_2, \dots, k_p, \dots$ bis k_q einerseits, von κ_0 über $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_p, \dots$ bis κ_q andererseits; ferner für Reaktionslinien von $Z_1, Z_2, \dots, Z_p, \dots, Z_q$ ausgehend oder dorthin einmündend, von l_1 über l_2, \dots, l_p, \dots bis l_q einerseits, von λ_1 über $\lambda_2, \dots, \lambda_p, \dots$ bis λ_q andererseits.

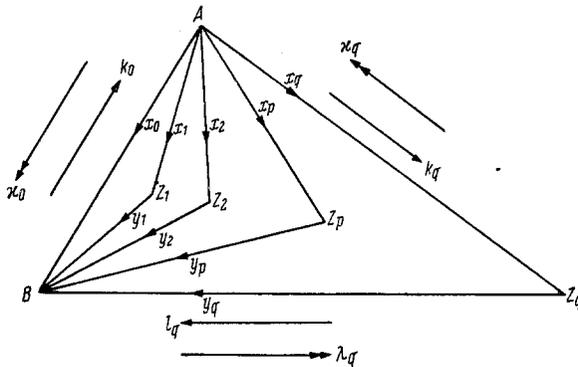


Abb. 1.

Die kinetische Bedingung für den stationären Endzustand ($t = \infty$) — wir wählen mit Absicht an dieser Stelle noch nicht den Ausdruck Gleichgewicht — ist dahin gekennzeichnet, daß sich für A, B und alle Z Abfluß und Zufluß gerade die Waage halten. Ist die Anfangskonzentration von A gleich a , und ist — wieder der Einfachheit halber — weder B noch eines der Z „vorgelegt“, so ist im Endzustand

$$(A)_{t=\infty} = a - \sum_0^q x_p = a - \xi$$

$$(B)_{t=\infty} = x_0 + \sum_1^q y_p$$

$$(Z_1)_{t=\infty} = x_1 - y_1 = \eta_1$$

$$(Z_p)_{t=\infty} = x_p - y_p = \eta_p$$

wobei, wie man leicht erkennt, $(B)_{t=\infty}$ auch durch

$$(B)_{t=\infty} = x_0 + \sum_1^q x_p - \sum_1^q \eta_p = \xi - \sum_1^q \eta_p$$

ausgedrückt werden kann.

Die Stationaritätsbedingungen lauten

$$\begin{array}{l}
 \text{ad (A):} \quad (\kappa_0 + \sum_1^q k_p) (a - \xi) = k_0 (\xi - \sum_1^q \eta_p) + \sum_1^q \kappa_p \eta_p \\
 \text{ad (Z}_1\text{):} \quad (l_1 + \kappa_1) \eta_1 = \lambda_1 (\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_1 (a - \xi) \\
 \text{-----} \\
 \text{ad (Z}_p\text{):} \quad (l_p + \kappa_p) \eta_p = \lambda_p (\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_p (a - \xi) \\
 \text{-----}
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{ad (A):} \\ \text{ad (Z}_1\text{):} \\ \text{ad (Z}_p\text{):} \end{array}} \right\} \text{(I)}$$

Aus diesen $(q + 1)$ Gleichungen berechnen sich die $(q + 1)$ Unbekannten $\xi, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p, \dots, \eta_q$ und hiermit — im Hinblick auf die obwaltende Stöchiometrie — die Endkonzentrationen der $(q + 2)$ Systemkomponenten A, B, $Z_1, Z_2, \dots, Z_p, \dots, Z_q$.

Dieser Endzustand des Systems bedarf indessen noch einschränkender Bedingungen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k, κ, l, λ sind in ihrer Gesamtheit nicht willkürlich wählbar, sie sind vielmehr durch eine wohlbekannte Beziehung verknüpft, deren *unerläßlicher* Bestand die obigen Stationaritätsbedingungen *notwendig* und *entscheidend* einschränkt. Denn es sind dieselben⁴ Geschwindigkeitskoeffizienten, die — etwa in Zusammenhalt von A, Z_p und B — in die thermodynamische Beziehung

$$K_{Z_p} (A \rightarrow Z_p) \cdot K_B (Z_p \rightarrow B) \cdot K_A (B \rightarrow A) = 1^5$$

einzusetzen sind⁶, so daß dem kinetischen Zusammenhang

$$\frac{k_p}{\kappa_p} \cdot \frac{l_p}{\lambda_p} \cdot \frac{k_0}{\kappa_0} = 1^7,$$

bzw. gemäß unserem Diagramm den kinetischen Beziehungen

⁴ Geschwindigkeitskoeffizienten sind voraussetzungsgemäß konzentrationsunabhängig.

⁵ Die K 's sind die bezüglichen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.

⁶ Man beachte, daß der stationäre Endzustand doch wohl nur unter Verwendung von Geschwindigkeitskoeffizienten ableitbar ist, so daß — unbeschadet des thermodynamischen Charakters der Gleichgewichtskonstanten — in der Bezugnahme auf deren kinetischen Inhalt kaum Befremdliches erblickt werden kann.

⁷ Siehe hierzu die bedeutsamen Ausführungen von *L. Onsager*, *Physic. Rev.* (2) **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); *H. B. G. Casimir*, *Rev. mod. Physics* **17**, 343 (1945).

$$\left. \begin{array}{l}
 k_1 l_1 k_0 = \kappa_1 \lambda_1 \kappa_0 \\
 k_2 l_2 k_0 = \kappa_2 \lambda_2 \kappa_0 \\
 \text{-----} \\
 k_p l_p k_0 = \kappa_p \lambda_p \kappa_0 \\
 \text{-----} \\
 k_q l_q k_0 = \kappa_q \lambda_q \kappa_0
 \end{array} \right\} \text{(II)}$$

$$\frac{\kappa_0}{k_0} = \frac{k_1 l_1}{\kappa_1 \lambda_1} = \frac{k_2 l_2}{\kappa_2 \lambda_2} = \dots = \frac{k_p l_p}{\kappa_p \lambda_p} = \dots = \frac{k_q l_q}{\kappa_q \lambda_q}$$

nicht ausgewichen werden kann⁸. In — *notwendigem* — Zusammenbestehen von (I) und (II) wird der sich auf Grund der obigen Gleichsetzungen einstellende stationäre Endzustand zwischen A, B und allen Z, den wir bisher mit dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand nicht identifiziert hatten, mit letzterem identisch: *es gibt kein thermodynamisches Paradoxon*⁹. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist gewahrt.

Mit dem notwendigen Zutreffen der Beziehungen (II) entfallen auch die für das Auftreten von periodischen Reaktionen maßgebenden Bedingungen²; in homogenen Systemen sind periodische Reaktionen nicht möglich.

Die Identität der beiden hier in Rede stehenden Endzustände — Stationarität, thermodynamisches Gleichgewicht — läßt sich besonders einfach für den nachfolgend kurz skizzierten Fall einer einzigen Parallelschaltung nachweisen, aber die bloße Erwägung macht dies klar, daß es nur *einen* Zustand sich allseits kompensierender Ab- und Zuflüsse geben kann und der thermodynamisch bedingte Zustand dieser Voraussetzung naturgemäß entspricht.

Für den genannten einfachsten Fall, $q = 1$, gilt, wenn wir — in allgemeinerer Fassung — nunmehr den Komponenten B und Z₁ die Anfangskonzentrationen b und z_1 zuschreiben:

⁸ Dem Hinweis auf dieses gelegentliche, wenn auch wohl vorbedachte und angemerkte Ausweichen gilt die vorliegende Notiz; so eigenartig und interessant auch die Folgerungen aus solcher Stellungnahme sein mögen, die realen Vorgänge werden, wie wir glauben, offenbar hierdurch nicht wiedergegeben.

⁹ Ein solches oder, wie wir lieber sagen wollen, eine von der thermodynamischen Gleichgewichtslage verschiedene stationäre Endlage läge etwa vor, wenn es Mittel gäbe, den Zahlenwert von Geschwindigkeitskoeffizienten, ohne irgendwelchen Eingriff in den Reaktionsverlauf selbst, beliebig zu verändern; solche Mittel kann es aber aus thermodynamischen Gründen nicht geben.

$$\xi = x_0 + x_1$$

$$(\alpha_0 + k_1) (a - \xi) = k_0 (b + \xi - \eta_1) + \alpha_1 (z_1 + \eta_1)$$

$$(l_1 + \alpha_1) (z_1 + \eta_1) = \lambda_1 (b + \xi - \eta_1) + k_1 (a - \xi).$$

Man erhält, wie schon *R. Wegscheider*³ — in rechnerischer Ausführung auf anderem Wege — zeigte,

$$(A)_{t=\infty} = (a + b + z_1) \frac{k_0 (l_1 + \alpha_1) + \alpha_1 \lambda_1}{N}$$

$$(B)_{t=\infty} = (a + b + z_1) \frac{l_1 (k_1 + \alpha_0) + \alpha_0 \alpha_1}{N}$$

$$(Z_1)_{t=\infty} = (a + b + z_1) \frac{k_1 (k_0 + \lambda_1) + \alpha_0 \lambda_1}{N}$$

$$N = k_0 (l_1 + \alpha_1) + k_1 (k_0 + l_1 + \lambda_1) + \alpha_0 (l_1 + \alpha_1 + \lambda_1) + \alpha_1 \lambda_1;$$

$$\left(\frac{(B)}{(A)} \right)_{t=\infty} = \frac{l_1 (k_1 + \alpha_0) + \alpha_0 \alpha_1}{k_0 (l_1 + \alpha_1) + \alpha_1 \lambda_1}$$

und unter Einsetzung der notwendig geltenden Beziehung

$$k_0 k_1 l_1 = \alpha_0 \alpha_1 \lambda_1$$

$$\left(\frac{(B)}{(A)} \right)_{st.} = \left(\frac{(B)}{(A)} \right)_{Gl.} = \frac{\alpha_0}{k_0};$$

die stationäre Endlage wird identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtslage.

Zusammenfassung.

Es wird für den Fall von zum gleichen Endprodukt führenden Parallelwegen der schließliche Endzustand erörtert; dieser ist notwendig der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen sämtlichen Reaktionskomponenten; ein thermodynamisches Paradoxon existiert nicht.