

Wegscheiders thermodynamisches Paradoxon.

Von
F. Halla.

Association pour les Etudes texturales, Bruxelles*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Wegscheiders thermodynamisches Paradoxon wird allgemeiner formuliert und es wird gezeigt, daß ihm eine physikalische Bedeutung auch dann nicht zukommt, wenn man das aus dem Prinzip der Mikroreversibilität folgende Prinzip des „detailed balancing“ nicht als erfüllt annimmt. Im Anhang wird auf die Unmöglichkeit gewisser periodischer Reaktionen im homogenen System hingewiesen.

1. Einleitung.

In einer für die Kinetik grundlegenden Studie ist Wegscheider¹ auf folgenden Sachverhalt gestoßen: Wenn in einem System simultan verlaufender (Teil-) Reaktionen („Simultansystem“) die stöchiometrischen Gleichungen nicht sämtlich linear unabhängig sind² und man die Werte der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_e für diese Teilreaktionen durch die Konzentrationswerte C_e der Reaktanten für den kinetischen Endzustand bei $t = \infty$ ausdrückt, so sind die so erhaltenen K_e -Werte, im Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik, nicht unabhängig von den Ausgangskonzentrationen A_e .

Wegscheider selbst hat das Paradoxon etwas weniger allgemein formuliert, er spricht von „bloßer Summierung von zwei anderen im System

* 4, rue Montoyer.

¹ R. Wegscheider, S.-B. Wien. Akad. Wiss., Abt. IIa 110, 561 (1901); Abdruck Z. physik. Chem. 39, 257 (1902); die Seitenzahlen im Text beziehen sich auf die erstgenannte Veröffentlichung.

² Über diesen Begriff vgl. etwa E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Berlin: Springer-Verlag (1936) und weiter unten im Text dieser Arbeit.

wirklich auftretenden (Reaktionsgleichungen) ohne weitere Änderung, wie etwa Weglassung gleicher Glieder auf beiden Seiten der durch Summierung gebildeten Reaktionsgleichung“ (l. c. S. 584, Abs. 3).

Wir kommen hier auf das Paradoxon zurück, weil es sowohl *Wegscheider* wie nach ihm *Skrabal*³ entgangen ist, daß sowohl *Wegscheiders* Fall IV: Gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren (l. c. S. 572) als auch sein Paradoxon auf eine gemeinsame Wurzel zurückgehen. Daraus erklärt sich, daß *Skrabal* (l. c. S. 710) *Abel* und mir vorwirft, „offene Türen einzurennen“. Andernfalls hätte *Skrabal* erkannt, daß die von ihm (l. c. S. 710) definierten „zyklischen“ Systeme unter den Begriff „lineare Abhängigkeit“ und unter das Paradoxon fallen, ein Grund mehr, die Bezeichnung „zyklisch“ zu vermeiden.

Wegscheider (l. c. S. 607) vermutet die Ursache des Paradoxons in der Unverträglichkeit der beiden Annahmen:

a) Bei der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen sind die möglichen Variationen der Molekelzahlen *nur* durch stöchiometrische Bedingungen beschränkt.

b) Die Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher Simultanreaktionen sind voneinander unabhängig.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, daß das Paradoxon mit a nichts zu tun hat, wohl aber mit einer Unverträglichkeit, die durch die Einführung einer linear abhängigen Gleichung in ein Simultansystem bedingt ist und die sich gegen die Annahme b richtet.

Bevor wir hierauf eingehen, seien noch die Gründe gestreift, die *Wegscheider* zu seiner Formulierung des Paradoxons bewogen. Durch einen widrigen Zufall entging es ihm, wie gleich gezeigt wird, daß sein Fall V: Entstehung und Umlagerung eines Anlagerungsproduktes (l. c. S. 579) unter das Paradoxon fällt, und zwar wegen seiner speziellen Annahme $A \equiv A_1 = A_2^4$. Läßt man diese fallen, so tritt das Paradoxon auch hier auf.

Man erhält dann, wie *Wegscheider* vorgehend, $C_{1,2} = \frac{1}{2} (D \mp \Delta) + W$, wo $\Delta \equiv \mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$, $D \equiv A_1 - A_2$, $W \equiv \left[DA_2 + \frac{1}{4} (D + \Delta) \right]^{3/2}$. Für *Wegscheiders* Annahme verschwindet D aus dem Ausdruck für W und man erhält $C_{1,2}$ übereinstimmend mit ihm. Für den allgemeinen Fall lautet die Gleichgewichtskonstante

$$K = C_3/C_1 C_2 = 1/\nu \left[1 + \frac{\lambda}{\Delta} \cdot \frac{\frac{1}{2} (A_1 + A_2 + \Delta) - W}{\frac{1}{2} (2 A_1 + \Delta) - W} \right], \quad (1)$$

³ *A. Skrabal*, Reaktionskinetische Kuriosa, *Mh. Chem.* **83**, 710 (1952).

⁴ Die Größen $A_{1,2}$ bei *Wegscheider* haben eine etwas andere Bedeutung als die Ausgangskonzentrationen A_σ dieser Arbeit.

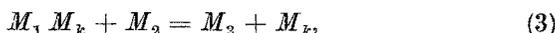
wo $v \equiv (\bar{k}_1 + k_2 + k_3)/k_1$, $\lambda \equiv \bar{k}_1/k_1$. Es bezieht sich k jeweils auf die Hin-, \bar{k} auf die Gegenreaktion.

Nur für $A_1 = A_2$ wird der Bruch im zweiten Gliede rechts = 1 und K unabhängig von $A_{1,2}$. Im allgemeinen Falle bleibt K davon abhängig, das Paradoxon tritt also auch hier auf.

Diese scheinbare Ausnahme hat *Wegscheider* anscheinend zu der einschränkenden Bedingung bei seiner Formulierung bewogen, eine Einschränkung, der, wie man aus dem Folgenden leicht ersieht, keine Bedeutung zukommt.

Es ist demnach auch nicht mehr nötig, nach Beispielen für das Paradoxon zu *suchen* (³, S. 715), da man in der linearen Abhängigkeit ein Kriterium dafür besitzt. Es fragt sich nur, ob kompliziertere lineare Abhängigkeiten als die von *Wegscheider* behandelte Summe zweier Gleichungen eine physikalische Bedeutung haben. Das ist natürlich nicht der Fall und wenn im nachstehenden der allgemeinere Fall behandelt wird, so geschieht es deshalb, weil er sich leichter formulieren läßt. Bei Bedarf werden wir auf den einfacheren Fall zurückgreifen.

Physikalische Bedeutung haben wohl nur die Fälle, wo neben einer Stufenfolge von Teilreaktionen auch der direkte Weg möglich ist, wie etwa in folgendem Beispiel:



wo M_k einen Katalysator und



die direkte Reaktion bedeuten.

2. Die Ursachen des Paradoxons.

Bevor wir auf diese eingehen, seien noch einige Bemerkungen rechnerischer Natur vorausgeschickt.

Wir werden im folgenden für die stöchiometrischen Gleichungen eine a. a. O.⁵ empfohlene Schreibweise verwenden, bei der in jeder der r Reaktionsgleichungen des Simultansystems [gekennzeichnet durch den Zeilenindex ρ („Reaktion“)] jeder Reaktant [Spaltenindex σ („Substanz“)] auftritt:

$$\sum_{\sigma=1}^s m_{\rho\sigma} M_{\sigma} = 0. \quad (5)$$

In der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten $(m_{\rho\sigma})_{rs}$ muß es dann eine entsprechende Anzahl Nullstellen geben.

Der „Rang“ der Matrix, das ist die maximale Zeilenzahl der in ihr

⁵ F. Halla, J. Physic. Chem. **57** (1953), im Druck.

enthaltenen nicht verschwindenden Unterdeterminanten, gibt die Anzahl linear unabhängiger Gleichungen des Simultansystems an.

Nun stellt eine solche Gleichung *eine* Beziehung zwischen zumindest *zwei* Reaktanten her. Daher wird in einem System unabhängiger Gleichungen die Zahl s der Reaktanten die Anzahl r der Reaktionen überwiegen. Es muß jedoch eine zum System hinzutretende Gleichung, die keine neuen Reaktanten enthält, deshalb noch nicht linear abhängig sein, wie folgendes Beispiel zeigt⁶:

$$0 + 0_2 - 0_3 = 0 \quad (6)$$

ist, an sich betrachtet, sicher linear unabhängig. Fügt man die Gleichung

$$-3 \cdot 0 + 0_3 = 0 \quad (7)$$

hinzu, so ist die Koeffizientenmatrix des so entstehenden Simultansystems $\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -3 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ und diese ist vom Range 2, das heißt beide Gleichungen sind linear unabhängig, wie man natürlich aus physikalischen Gründen von vorneherein weiß.

Jede nach der Beziehung

$$\sum_{\rho=1}^r a_{\rho} \sum_{\sigma=1}^s m_{\rho\sigma} M_{\sigma} = 0 \quad (8)$$

— mit ganzzahligen a_{ρ} (aus stöchiometrischen Gründen) — gebildete Gleichung ist linear abhängig. Tritt eine solche Gleichung zum Simultansystem hinzu, so muß das Paradoxon auftreten. Eine Summengleichung ist nur ein spezieller Fall ($a_{\rho} = 1$ bzw. 0) der linearen Abhängigkeit.

In unserer Betrachtung weiterschreitend, übernehmen wir zuerst aus⁵ das im übrigen ohneweiters einleuchtende Ergebnis, daß ein System von r unabhängigen Geschwindigkeitsgleichungen (das ist Differentialgleichungen nach der Zeit) s Lösungen $c_{\sigma}(t)$ zulassen muß, die untereinander durch $s - r$ linear unabhängige Beziehungen verbunden sein müssen. Wir wollen ein solches System als das „ursprüngliche“ von dem „entarteten“ System unterscheiden, das aus ersterem durch Hinzufügen einer linear abhängigen Beziehung entstanden ist, wobei wir uns aus den vorhin bei Gl. (2)ff. erwähnten Gründen auf eine *einzig*e linear abhängige Beziehung beschränkt haben. In einem solchen Falle muß das Paradoxon auftreten, denn wir haben dem System eine weitere Bedingung auferlegt, der — soll sie nicht zu einem Widerspruch führen — das System nur durch Auftreten einer weiteren Beziehung zwischen seinen Parametern „nachgeben“ kann. Die Lösungen $c_{\sigma}(t)$ können durch diese Beziehung nicht betroffen sein, weil wir nur den Endzustand für $t = \infty$ im Auge haben, für den $\lim [c_{\sigma}(t)]_{t = \infty} = C_{\sigma}$ von t unab-

⁶ Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn A. Hlawka, Wien.

hängig wird. Die neuauftretende Beziehung kann sich daher nur auf die Parameter des Systems erstrecken, von denen die A_σ grundsätzlich frei wählbar sind und daher ausscheiden. Es kann sich also nur um eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten k_0, \bar{k}_0 (der Hin- bzw. Zurückreaktionen) handeln. Es ist dies die zuerst von *Wegscheider* (l. c. S. 572) gefundene, von *Skrabal*³ (l. c. S. 716) und auch von *Onsager*⁷ behandelte Beziehung

$$k_1 k_2 k_3 = \bar{k}_1 \bar{k}_2 \bar{k}_3. \quad (9)$$

Sie hat „detailed balancing“ zur Voraussetzung, ein Prinzip, das aus dem *Onsagerschen* herleitbar ist⁸ und das wir in obigem Gedankengang implizit benützt haben, da wir die Existenz von Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen für $t = \infty$ voraussetzten.

Für eine allgemeine lineare Abhängigkeit hätte sich die Beziehung

$$\prod_{\sigma=1}^{r+1} (k_\sigma / \bar{k}_\sigma)^{a_\sigma} = 1 \quad (10)$$

ergeben [mit den Koeffizienten a_σ von Gl. (8)], von der (9) ein Spezialfall ist.

Ein Beispiel für die vorstehende Schlußweise bildet *Wegscheiders* Fall IV: Gegenseitige Umwandlung von drei Isomeren (l. c. S. 572), wo $r + 1 = 3$. Das ursprüngliche System wird hier aus den beiden Gleichungen

$$M_1 = M_2, \quad (11)$$

$$M_2 = M_3 \quad (12)$$

gebildet, dessen drei Lösungen $c_{1,2,3}(t)$ keine Besonderheit zeigen und untereinander durch die Beziehung

$$c_1 + c_2 + c_3 = A_1 + A_2 + A_3 \quad (13)$$

verbunden sind (vgl. hierzu⁹). Fügt man zu (11), (12) die Summengleichung

$$M_1 = M_3, \quad (14)$$

so führt dies nur wegen der speziellen Symmetrie von (13) nicht zum Auftreten des Paradoxons im eingangs definierten Sinne. Die einfache Tatsache, daß die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_σ nicht nur von den k -Werten der eigenen Teilreaktion, sondern auch von denen der übrigen Reaktionen abhängen sollen, ist paradox genug, um diesen Fall unter das Paradoxon zu subsumieren, auch wenn die K_σ die A_σ nicht enthalten.

⁷ *L. Onsager*, Physic. Rev. [2] **37**, 405 (1931).

⁸ *S. R. de Groot*, Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam (1951).

⁹ *F. Halla*, Die reaktionslose Pause in der Simultankinetik, Mh. Chem. **84**, 1448 (1952).

Von *Wegscheider* (l. c. S. 568) und von *Skrabal* (l. c. S. 715) wurde die Möglichkeit erörtert, daß „detailed balancing“ nicht erfüllt wäre. Das würde im Sinne unseres Gedankenganges bedeuten, daß man von vorneherein die Möglichkeit einer Beziehung (9) ausschließt. Dann soll es zu einem Drehsinn im Reaktionsablauf kommen (vgl. *Skrabal*, l. c. S. 715). Abgesehen von der Frage, welcher Drehsinn sich einstellen werde, muß ein System mit Drehsinn wegen des höheren Ordnungsgrades eine kleinere Entropie besitzen als das ohne Drehsinn, sich also nicht im thermodynamischen, sondern nur in einem metastabilen Gleichgewicht befinden.

Nach unserem Gedankengang müßte man dagegen so weiter schließen: Soll es bei Hinzutritt der linear abhängigen Beziehung zu keinem Widerspruch (eben dem Paradoxon) kommen, so müßte dieser Hinzutritt durch den Ausfall einer der übrigen Gleichungen des Systems kompensiert werden. Von den $r + 1$ Gleichungen des entarteten Gesamtsystems würde dann nur immer je r eine Kombination mit thermodynamisch stabilem Gleichgewicht liefern. Im Falle des Systems (11), (12), (14) seien diese als (I), (II), (III) bezeichnet. Es könnte dann, wie dies in Abb. 1 schematisch angedeutet ist, die Reaktion, vom Ausgangszustand beginnend, nach einem dieser Mechanismen (etwa III) ablaufen bis zu einem Punkt S_1 , wo eine andere Kombination (II) stabil wird, und zwar die Konzentrationswerte stetig bleiben, sich aber der Mechanismus sprunghaft ändert. Abb. 1 zeigt die Abnahme $-\Delta G$ der freien Enthalpie für den Fall von zwei Schnittpunkten, deren es maximal drei gibt. Jedenfalls handelt es sich aber dann um irreversible Reaktionen, für die eine Definition von Teilgleichgewichten innerhalb des Gesamtsystems keinen Sinn hätte. Ebensovienig wie im ersten Falle wäre es daher berechtigt, von einem Paradoxon zu sprechen. Solange kein Grund besteht, an „detailed balancing“ zu zweifeln, sind jedoch derartige Überlegungen rein spekulativer Natur.

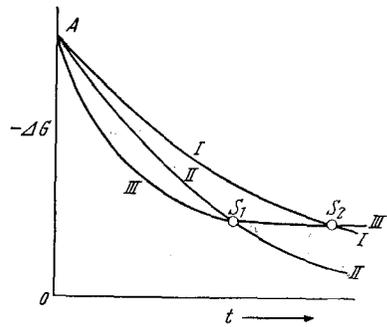


Abb. 1. Schematische Darstellung der zeitlichen Abnahme ΔG in einem Simultansystem mit unverträglichen Teilreaktionen.

An der Wurzel des ganzen Fragenkomplexes liegt die Tatsache, daß die Zeit eine der klassischen Thermodynamik fremde Größe ist. Während das thermodynamische Gleichgewicht durch das Verschwinden der definierten Zustandsgröße ΔG gekennzeichnet ist, ist das kinetische Gleichgewicht durch den stationären Zustand für $t = \infty$ gegeben. Beide Zustände zu identifizieren, beinhaltet ein neues Postulat. Dieses wurde

bereits stillschweigend bei der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes durch *van t'Hoff* benutzt, hat sich bewährt und das „detailed balancing“ ist nur die konsequente Erweiterung von der einfachen Reaktion auf Simultansysteme.

Anhangsweise sei bemerkt, daß mit dem Fortfall des Paradoxons auch die Möglichkeit einer periodischen Reaktion im homogenen System entfällt. Ist „detailed balancing“ erfüllt, so gilt (9) und damit wird eine periodische Reaktion aus den von *Skrabal*¹⁰ dargelegten Gründen unmöglich. Für den gegenteiligen Fall hat man „ursprüngliche“ Systeme vorliegen, in denen periodische Reaktionen aus denselben Gründen *nicht* auftreten, wie in dem in ⁹ behandelten Fall. Man könnte noch einwenden, daß die gegenseitige Umwandlung der drei Isomeren kein Paradigma sei und bei höherer Reaktionsordnung andere Verhältnisse auftreten könnten; das erfordert eine besondere Untersuchung, deren Ergebnis aber kaum für die Möglichkeit homogener periodischer Reaktionen sprechen dürfte. *Skrabal* (l. c.) glaubt den Unterschied zwischen homogenem und heterogenem System — in dem periodische Reaktionen beobachtet sind — durch den Hinweis auf kontinuierliche Übergänge im Dispersitätsgrad abtun zu können. Dabei wird außer acht gelassen, daß der wesentliche Unterschied zwischen homogener und heterogener Reaktion das Auftreten der Diffusion und damit der Irreversibilität bei letzterer ist.

Den Herren *E. Abel*-London, *Ph. Groß*-Slough und *H. Tompa*-Maidenhed bin ich für fördernde Diskussion zu Dank verpflichtet.

¹⁰ *A. Skrabal*, Z. physik. Chem., Abt. B 6, 382 (1930).