



Title	STOICHIOMETRISCHE ZAHLEN UND DIE KINETIK DER CHEMISCHEN REAKTIONEN
Author(s)	HORIUTI, Juro
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 5(1), 1-26
Issue Date	1957-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24656
Type	departmental bulletin paper
File Information	5(1)_P1-26.pdf



STOICHIOMETRISCHE ZAHLEN UND DIE KINETIK DER CHEMISCHEN REAKTIONEN

Von

Juro HORIUTI^{*)}

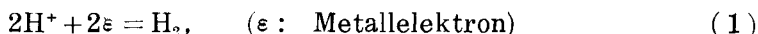
(Eingegangen am 5. 5. 57)

Einleitung

Eine unmittelbar beobachtete chemische Reaktion besteht im Allgemeinen aus Elementarreaktionen. Dieser Begriff der zusammengesetzten Reaktion ist seit Anfang dieses Jahrhunderts weitaus entwickelt worden. Diese Bausteine einer Reaktion, die Elementarreaktionen, werden unten schlechthin als Stufen bezeichnet.

Jeder Begriff der Zusammensetzung wird aber von dem der Zahl der enthaltenen Bausteine begleitet, wie z. B. der Begriff der Zusammensetzung der Atome zu einem Molekül von demjenigen der Zahl der enthaltenen Atome begleitet wird; so muss der Begriff der zusammengesetzten Reaktion den der Zahlen der enthaltenen Stufen mit sich führen.

Die Wasserstoffelektrodenreaktion

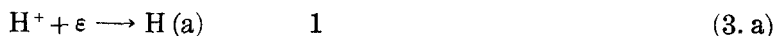


findet z. B. durch Mitwirkung der Stufen statt:



((a): Adsorbierter Zustand).

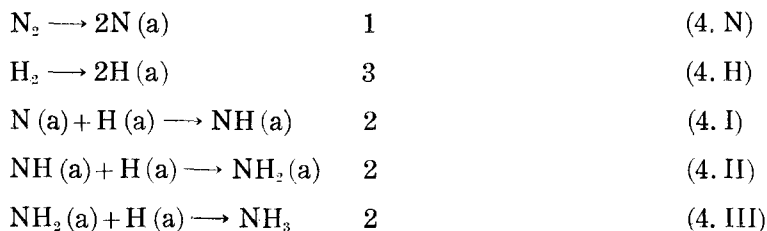
Zwei Mal (2.a) und ein Mal (2.b) ergeben die Reaktion (1). Eine alternative Stufengruppe



setzt nun dieselbe Reaktion (1) mit je ein Mal Stufe zusammen.

^{*)} Research Institute for Catalysis, Hokkaido University.

Die Stufenreihe



ergibt andererseits die Reaktion



wobei die rechts stehende Zahl die Multiplikation jeder Stufe bezeichnet. Diese Zahl der Multiplikation jeder Stufe ist die stöchiometrische Zahl der Stufe in einer Zusammensetzung.

Auf Grund der statistisch-mechanischen Theorie¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ der thermischen Reaktion haben wir, unabhängig von dem besonderen Mechanismus der Reaktion, einen Ausdruck⁵⁾⁴⁾ der stöchiometrischen Zahl ν_r der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe abgeleitet, welcher Ausdruck das ν_r experimentell bestimmen lässt. Mit dieser Methode ist das ν_r der Wasserstoffelektrodenreaktion auf Platin unter kathodischer Polarisation weniger als 0.1 Volt, als 1 bestimmt worden³⁾ und das ν_r der katalytischen Ammoniaksynthese bei Anwesenheit des doppeltgeförderten Synthesekatalysators unter gewöhnlichem,⁵⁾ wie auch 29.5 Atm⁶⁾ Druck als 2 festgestellt.

Das erste Resultat schliesst die Stufe (2. a) als eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe aus; unter Berücksichtigung anderer experimenteller Befunde ist (3. b) auf Platin unter obengenanntem Umstand als die geschwindigkeitsbestimmende Stufe gefolgert worden. Das zweite Resultat begrenzt andererseits die geschwindigkeitsbestimmende Stufe unter (4. I), (4. II) and (4. III); es weisen nun einige kürzlich zum Vorschein gekommene Ergebnisse einmütig darauf hin, dass (4. I) unter den Dreien geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die oben erwähnte Methode der Diagnose der Mechanismen stützt sich aber auf die Annahme, dass nur eine einzige Möglichkeit der Zusammensetzung der Stufen bestehe und sogar dass es eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe gebe. Es ist aber wesentlich, klarzustellen, was für eine Beschränkung der Ganzheit die oberen Annahmen eigentlich fordern, um die Methode der Analyse der Reaktionen auf

Grund des Zusammensetzungsbegriffs weiter zu entwickeln. Andererseits müsste man vom Standpunkt des Begriffs zusammengesetzter Reaktionen aus notwendigerweise auf die allgemeine Gültigkeit des Lehrsatzes

$$K = \bar{k} / \bar{k} \quad (6)$$

(K : Gleichgewichtskonstante)

(\bar{k} , \bar{k} : Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeitskonstante)

der chemischen Kinetik Rücksicht nehmen, der nicht nur historisch bei der Aufstellung der Arrheniusschen Theorie der Aktivierungsenergie zugrunde gelegt, sondern auch immer noch bisweilen für die Analyse der chemischen Kinetik benutzt worden ist: denn der Lehrsatz ist eigentlich für den speziellen Fall aufgestellt worden, dass die Reaktion aus einer einzigen Stufe besteht und dass die klassische Kinetik gilt.

Erst im Jahre 1950 haben MANES, HOFER und WEILLER⁹⁾ die allgemeine Gültigkeit des Lehrsatzes mit einem speziellen Beispiel widerlegt und als eine hinreichende Annahme den allgemein gültigen Lehrsatz so vorgeschlagen:

$$K^z = \bar{k} / \bar{k}, \quad (7)$$

worin z einfache ganze Zahl oder ihre reziproke ist. Diese Umstände haben uns Anlass gegeben, eine gründliche Theorie der Zusammensetzung der Stufen zu entwickeln.

Es wird unten erst die allgemeine Theorie der Zusammensetzung der Stufen entwickelt, indem der Begriff der stoichiometrischen Zahl zwangsläufig erweitert wird. Auf Grund der entwickelten Theorie wird nun einerseits der klassische Lehrsatz verallgemeinert und andererseits die Gültigkeitsbedingung der Diagnostik der Reaktionsmechanismen durch die ν -Bestimmung klargestellt.

§1. Theorie der Zusammensetzung der Stufen

Wir stellen uns eine folgende Stufengruppe⁷⁾ vor: jede chemische Spezies, die sich an den Stufen beteiligt, ist ausschliesslich von vornherein entweder als ein Zwischenprodukt oder als eine stabile chemische Spezies klassifiziert. Die stabilen chemischen Spezies wollen wir einfach als Moleküle bezeichnen. Wir fragen uns nun nach der Art und Weise der Zusammensetzung der Stufen zu einer Reaktion, die abschliessend

kein Zwischenprodukt enthält, d. h. einer Reaktion der lautereren Moleküle,⁷⁾ wie es bei den vorangehenden Beispielen der Fall ist.

Die Stufen der gegebenen Gruppe werden mit $1, \dots, s, \dots, S$ und die Zwischenprodukte mit $1, \dots, i', \dots, I'$ nummeriert. Die Bedingung dafür, dass kein Zwischenprodukt abschliessend in einer Reaktion enthalten ist, lautet nun⁷⁾:

$$f_{i'} = \sum_{s=1}^S a_{i's} n_s = 0, \quad i' = 1, \dots, I', \quad (8)$$

worin n_s die Zahl der Akte der s -ten Stufe ist, und $a_{i's}$ die Zahl der bei einem Akt der s -ten Stufe (algebraisch) herausgegebenen i' -ten Zwischenprodukte ist. Die lineare Funktion $f_{i'}$ für i' -ten Zwischenprodukt gibt also die Zunahme der i' -ten Zwischenprodukte, die durch je n_s Akte der s -ten Stufen zustande gebracht wird.

Die Zunahme b_m der m -ten Moleküle, die durch je n_s Akte der s -ten Stufen zustande kommt, lässt sich andererseits so ausdrücken⁷⁾:

$$\sum_{s=1}^S b_{ms} n_s = b_m, \quad (9)$$

worin b_{ms} die Zahl der bei einem Akt der s -ten Stufe herausgegebenen m -ten Moleküle ist.

Diese I' Funktionen $f_{i'}$ ($i' = 1, \dots, I'$) sind nicht immer linear unabhängig; die Funktionen f_1 und f_2 z. B. für die Zwischenprodukte beziehungsweise Cl und H der NERNST Kette,



sind

$$f_1 = -n_1 + n_2, \quad f_2 = n_1 - n_2,$$

worin n_1 bzw. n_2 sich auf die Stufen (10.1) bzw. (10.2) bezieht. Daraus hat man $f_1 + f_2 = 0$; also sind die Funktionen f_1 and f_2 nicht linear unabhängig.

Die $f_{i'}$ -Funktionen der I Zwischenprodukte unter I' Funktionen seien linear unabhängig, und alle übrigen $I' - I$ $f_{i'}$ -Funktionen als die linearen Kombinationen von ihnen herausgegeben: so wollen wir solche I Zwischenprodukte als unabhängig und I als die Zahl davon bezeichnen.⁷⁾ Der Satz der unabhängigen Zwischenprodukte ist nicht immer eindeutig bestimmt, aber ihre ganze Zahl I ist festgelegt, wie Algebra lehrt. Das Gleichungssystem

$$f_i = \sum_{s=1}^S \alpha_{is} n_s = 0, \quad i=1, \dots, I \quad (11)$$

ist nun identisch mit dem (8). Aus (11) lässt es sich algebraisch folgern, dass es

$$P = S - I \quad (12)$$

linear unabhängige Lösungen der (11) gibt, die wie folgt beschrieben werden: die p -te ($p=1, \dots, P$) linear unabhängige Lösung unter ihnen ist eine Reihe der S Zahlen $n_s^{(p)}$ ($s=1, \dots, S$) der zugehörigen Akte der Stufen, welche Zahlen bis auf einen Faktor bestimmt sind und von denen mindestens eine von Null verschieden ist; jede Lösung des (11) lässt sich als eine lineare Kombination dieser P linear unabhängigen Lösungen ausdrücken.⁷⁾ Die p -ten linear unabhängige Lösung wollen wir mit $\mathbf{n}^{(p)} = (n_1^{(p)}, \dots, n_s^{(p)}, \dots, n_s^{(p)})$ bezeichnen und jede Lösung der (11), die eine Art und Weise der Zusammensetzung der Stufen gemäss der oben geforderten Bedingung wiedergibt, einen Reaktionsweg nennen.⁷⁾

Gl. (9) gibt nun die einem Reaktionsweg zugehörige Reaktion, d. h. die Umsetzung der lautereren Moleküle wieder. Man sieht, dass die Gleichung eigentlich die Transformation eines Vektors $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_s)$ in den anderen Vektor $\mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_m)$ darstellt, d. h.

$$\mathbf{b} = \mathfrak{B}\mathbf{n}, \quad (13)$$

worin

$$\mathfrak{B} \equiv [b_{ms}] \quad (14)$$

Transformationsmatrix ist.

Der Vektor \mathbf{b} wird unten eine Reaktion genannt und zwar besonders eine Null- oder Realreaktion, je nachdem dessen sämtliche Komponenten Null sind oder nicht. Der \mathbf{b} -Vektor, der nach (9) dem $\mathbf{n}^{(p)}$ zugehört, wird mit $\mathbf{b}^{(p)}$ bezeichnet. Man sieht aus (9) und dem oben erwähnten Umstand mit $\mathbf{n}^{(p)}$, dass die Komponenten des $\mathbf{b}^{(p)}$ wie auch des $\mathbf{n}^{(p)}$ bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt sind.

Es lässt sich, wie unten ersichtlich, zeigen, dass mindestens die $P - S + G$ Vektoren unter den P Vektoren $\mathbf{b}^{(p)}$ ($p=1, 2, \dots, P$) linear unabhängig sein müssen, d. h.

$$U \geq P - S + G, \quad (15)$$

wobei G der Rang der Transformationsmatrix $[b_{ms}]$ und U die Zahl der linear unabhängigen Vektoren unter P Vektoren $\mathbf{b}^{(p)}$ ($p=1, 2, \dots, P$) ist. Da unabhängige Vektoren keinen Nullvektor einschliessen dürfen, muss

es nach (12) und (15) mindestens eine Realreaktion geben, wenn $G > I (=S-P)$. Besonders wenn $G=S$, so haben wir P unabhängige Vektoren $\mathbf{b}^{(p)}$ ($p=1, 2, \dots, P$) d. h. aus der gegebenen Stufengruppe resultieren die verschiedenen P Reaktionen.

Beziehung (15) ist wie folgt bewiesen: Die linear unabhängigen Vektoren unter den P Vektoren, $\mathbf{b}^{(p)}$, ($p=1, \dots, P$) seien

$$\mathbf{b}^{(u)}, \quad u = 1, 2, \dots, U. \quad (16)$$

Sonstige Vektoren $\mathbf{b}^{(a)}$ müssen nun lineare Kombinationen von $\mathbf{b}^{(u)}$ sein, i. e.

$$\mathbf{b}^{(a)} = \sum_u \alpha_u^{(a)} \mathbf{b}^{(u)}, \quad a = 1, 2, \dots, A (=P-U). \quad (17)$$

Es folgt nun nach (13), dass

$$\mathbf{o} = \mathfrak{B} \left(\sum_u \alpha_u^{(a)} \mathbf{n}^{(u)} - \mathbf{n}^{(a)} \right),$$

worin \mathbf{o} ein Nullvektor M -tes Grades ist und $\mathbf{n}^{(u)}$ bzw. $\mathbf{n}^{(a)}$ gemäss (13) der dem $\mathbf{b}^{(u)}$ bzw. $\mathbf{b}^{(a)}$ zugeordnete Reaktionsweg ist. Die Lösungen

$$\mathbf{n} = \sum_{u=1}^U \alpha_u^{(a)} \mathbf{n}^{(u)} - \mathbf{n}^{(a)} \quad (a=1, 2, \dots, A) \quad (18)$$

der Gleichung

$$\mathbf{o} = \mathfrak{B} \mathbf{n} \quad (19)$$

sind aber linear unabhängig, d. h. es gibt keine solche Beziehung wie

$$\sum_{a=1}^A \beta^{(a)} \left(\sum_{u=1}^U \alpha_u^{(a)} \mathbf{n}^{(u)} - \mathbf{n}^{(a)} \right) = \mathbf{0},$$

i. e.
$$\sum_{u=1}^U \left(\sum_{a=1}^A \alpha_u^{(a)} \beta^{(a)} \right) \mathbf{n}^{(u)} - \sum_{a=1}^A \beta^{(a)} \mathbf{n}^{(a)} = \mathbf{0}$$

für mindestens ein $\beta^{(a)} \neq 0$, denn alle $\mathbf{n}^{(u)}$ und $\mathbf{n}^{(a)}$ sind nach der Voraussetzung linear unabhängig.

Gl.(19) hat aber $S-G$ und zwar nur $S-G$ linear unabhängige Lösungen, so wie (11) $S-I$ und zwar nur $S-I$ linear unabhängige Lösungen hat. Die Zahl A der linear unabhängigen Lösungen (18) der Gleichung (19) kann also nie $S-G$ übertreffen, d. h.

$$A \leq S-G.$$

Da $A = P-U$, haben wir sofort (15).

Im Fall, dass alle unabhängigen Reaktionswege sämtlich zu der Nullreaktion führen, ist die gegebene Stufengruppe überhaupt nicht imstand eine Realreaktion auszumachen, weil alle möglichen Reaktions-

wege durch die lineare Kombination der unabhängigen Reaktionswege gegeben sind. Diesen Fall wollen wir ausser Acht lassen.

Wenn nun nur einer unter P unabhängigen Reaktionswegen eine Realreaktion ausmacht, so können wir durch die linearen Kombinationen des letzteren Reaktionswegs mit je einem anderen, P unabhängige Reaktionswege aufstellen, die alle zu derselben Realreaktion führen; "dieselbe" heisst, dass die zugehörigen Reaktionen, $(b_1^{(p)}, b_2^{(p)}, \dots, b_M^{(p)})$, bis auf einen Faktor identisch sind.

Falls dass mehr als ein Reaktionsweg zu derselber Realreaktion, aber alle anderen zur Nullreaktion führen, so können wir durch lineare Kombinationen je eines Reaktionswegs der Real- und Nullreaktionen, P unabhängige Reaktionswege, die alle, wie im obigen Fall, zu derselber Realreaktion führen.

Wenn P unabhängige Reaktionswege im Ganzen $U (\leq P)$ unabhängige Realreaktionen ausmachen, so haben wir durch geeignete lineare Kombination von ihnen P unabhängige Reaktionswege, deren jeder zu einer von den U Realreaktionen führt; falls $U = P$, so haben wir P Realreaktionen, die alle linear unabhängig sind.

Es wird unten einfach mit Reaktion durchweg nur Realreaktion gemeint.

§2. Stoichiometrische Zahlen⁷⁾

Wie schon vorher bemerkt, sind die Komponenten eines Reaktionswegs $n_1^{(p)}, n_2^{(p)}, \dots, n_s^{(p)}, \dots, n_s^{(p)}$ wie auch die der zugehörigen Reaktion $b_1^{(p)}, b_2^{(p)}, \dots, b_m^{(p)}, \dots, b_M^{(p)}$, bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt. Die Komponenten $b_m^{(p)}$ können also so eingestellt werden, dass die positiven von ihnen die betreffenden Koeffizienten auf der rechten Seite der chemischen Gleichung, und die negativen mit umgekehrtem Zeichen die auf der linken Seite geben; die Koeffizienten der chemischen Gleichung selbst sind bis auf einen Faktor bestimmt, weil eine chemische Gleichung eigentlich der Ausdruck der Materiebilanz ist, wenngleich es üblich ist, um der Bequemlichkeit willen die Koeffizienten als einfachste Ganz- oder Bruchzahlen willkürlich festzulegen.

Es seien $B_1^{(p)}, B_2^{(p)}, \dots, B_M^{(p)}$ solche Koeffizienten und $\nu_1^{(p)}, \nu_2^{(p)}, \dots, \nu_s^{(p)}$ die zugehörigen besonderen Werte der n_1, n_2, \dots, n_s , so dass nach (9)

$$\sum_{s=1}^S b_{ms} \nu_s^{(p)} = B_m^{(p)}, \quad m = 1, 2, \dots, M. \quad (20)$$

Die Komponente $\nu_s^{(p)}$ des Vektors $N^{(p)}$, i. e.

$$\mathbf{N}^{(p)} = (\nu_1^{(p)}, \nu_2^{(p)}, \dots, \nu_S^{(p)}) \quad (21)$$

der dem Vektor $\mathbf{B}^{(p)}$

$$\mathbf{B}^{(p)} = (B_1^{(p)}, B_2^{(p)}, \dots, B_M^{(p)}) \quad (22)$$

nach (20) entspricht, wird nun die stoichiometrische Zahl der s -ten Stufe aus dem p -ten Reaktionsweg genannt werden. Die so definierte stoichiometrische Zahl schliesst in sich die früher definierte als ihren speziellen Fall $P=1$ ein.

Da $\nu_s^{(p)}$ auch dem (8) und dem (11) genügen muss, so ist

$$\sum_{s=1}^S a_{i's} \nu_s^{(p)} = 0, \quad i' = 1, 2, \dots, I', \quad (23. a)$$

$$\sum_{s=1}^S a_{is} \nu_s^{(p)} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, I. \quad (23. b)$$

Andererseits muss jede Lösung von (8) als eine Linearkombination der P linear unabhängigen Lösungen gegeben werden, d. h.

$$n_s = \sum_{p=1}^P C_p \nu_s^{(p)}, \quad (24)$$

wobei der Koeffizient C_p der Linearkombination die Häufigkeit der Reaktionen gemäss $\mathbf{B}^{(p)}$ bedeutet.

§3. Stationärer Zustand einer Reaktion⁷⁾

Wir betrachten jetzt den stationären Zustand einer Reaktion, der von einer gegebener Stufengruppe zustande gebracht wird. Die notwendige Bedingung dafür ist nun

$$\sum_{s=1}^S a_{i's} v_s = 0, \quad i' = 1, 2, \dots, I', \quad (25)$$

d. h. dass die gesamte Zunahmegeschwindigkeit jedes Zwischenproduktes vernachlässigbar klein im Vergleich mit der einzelnen Zufuhrsgeschwindigkeit $a_{i's} v_s$ von ihm durch jede Stufe ist, wobei v_s die Differenz zwischen der Hin- und Zurückgeschwindigkeit \bar{v}_s und \tilde{v}_s der s -ten Stufe i. e.

$$v_s = \bar{v}_s - \tilde{v}_s \quad (26)$$

bezeichnet.

Die Zunahmegeschwindigkeit v_m des m -ten Moleküls ist nun

$$\sum_{s=1}^S b_{ms} v_s = v_m. \quad (27)$$

Wir sehen jetzt, dass (25) und (27) mit (8) beziehungsweise mit (9) formal identisch sind bis auf die Zeichen n_s bzw. v_s und b_m bzw. v_m , und wenn man beide (25) und (27) mit einem gewissen Zeitintervall multipliziert, so sind sie sogar auch physikalisch identisch mit (8) beziehungsweise (9). Alle Schlussfolgerungen in den vorigen Abschnitte gelten demgemäss auch hier, indem man n_s durch v_s ersetzt. Unter anderem entspricht (24) auf diese Weise der Beziehung

$$v_s = \sum_{p=1}^P V_p \nu_s^{(p)}, \quad s = 1, 2, \dots, S, \quad (28)$$

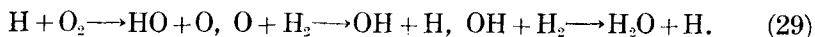
wobei der Koeffizient V_p der Linearkombination die Geschwindigkeit der Reaktionen gemäss $\mathbf{B}^{(p)}$ bedeutet.

Die v_s kann als die Funktion der Mengen der I unabhängigen Zwischenprodukte, bei konstanten Aktivitäten der Moleküle, ausserdem bei konstanter Temperatur und Druck, betrachtet werden, da jede Änderung der Menge der abhängigen Zwischenprodukte, die durch die Stufen verursacht wird, durch die Mengenänderung der unabhängigen Zwischenprodukte bedingt ist. Gleichungssystem (28) stellt also S Gleichungen für die I unbekanntes Mengen der unabhängigen Zwischenprodukte und die P unbekanntes V_p dar. Da $S = P + I$ nach (12), so kann der stationäre Zustand aus den S bekannten Funktionen v_s von den Mengen der I unabhängigen Zwischenprodukte festgestellt werden.

§ 4. Beispiele der Reaktionswege

Es ist $P=1$ für alle Beispiele der Stufengruppen (2)*, (3) und (4). Für (10) ist das unabhängige Zwischenprodukt ein einziges, wie vorher besprochen worden ist; da $S=2$, so ist $P=1$ auch hier.

Unten werden einige Beispiele gegeben werden, bei denen P von eins verschieden ist. Wir denken uns eine Stufengruppe,



Diese ist ein Teil des HABER-BONHOEFFER-Mechanismus¹¹⁾ für die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion, welcher Teil zu der Kettenverzweigung führt. Nummeriert man die oberen Stufen und die Zwischenprodukte H, OH und O nach der angegebenen Reihe, so lautet das homogene Gleichungssystem (8) für diesen Fall

*) (2) umfasst (2. a) und (2. b) zusammen; diese Ausdruckweise wird weiterhin in diesem Artikel verwendet werden.

$$\begin{aligned} f_1 &= -n_1 + n_2 + n_3 = 0, \\ f_2 &= n_1 + n_2 - n_3 = 0, \\ f_3 &= n_1 - n_2 = 0. \end{aligned}$$

Diese drei homogenen linearen Gleichungen sind linear unabhängig, weil die zugehörige Matrix $[a_{i,j}]$ vom Range 3 ist, d. h. die Determinante der Matrix, i. e.

$$\begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \end{vmatrix} = -2$$

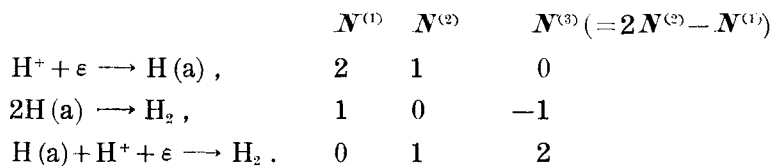
von Null verschieden ist.

I ist nun 3 und da S auch 3 ist, so ist P nach (12) Null. Wir haben also überhaupt keinen Ausweg, um die Umsetzung der lauterer Moleküle durchzuführen.

Lässt man jetzt die Kettenanfangsstufe $H_2 \rightarrow 2H$ des HABER-BONHOEFFER-Mechanismus sich mit der Gruppe (29) als die vierte vereinigen, so hat man $I=3$, $S=4$ und infolgedessen $P=1$. Der Reaktionsweg wird durch Lösung des zugehörigen homogenen Gleichungssystems wie $N=(1, 1, 2, -1)$ festgelegt, worin die stoichiometrischen Zahlen sich auf die Stufen der oben angegebenen Reihe nach beziehen. Das Minuszeichen der vierten Stufe zeigt an, dass die letzte Stufe in umgekehrter Richtung vor sich gehen muss, um die Reaktion gemäss der geforderten Bedingung stattfinden zu lassen.

Die Gruppe (29), für die $P=0$, ist also durch den Zusatz der vierten Stufe nach der Klasse $P=1$ verschoben.

Wir betrachten jetzt die folgende vereinigte Stufenreihe aus (2) und (3):



Oben sind die Komponenten der einzigen Reaktionswege $N^{(1)}$ bzw. $N^{(2)}$ von jeder Gruppe (2) bzw. (3) unter den Zeichen der Reaktionswege angegeben. Diese zwei Reaktionswege sind unabhängig, wie man sieht, und führen zu derselben Umsetzung der Wasserstoffelektrodenreaktion (1). Da $S=3$ und $I=1$, d. h. $H(a)$ ein einziges Zwischenprodukt ist, so

ist $P=2$. Es folgt daraus nach §1, dass jeder mögliche Reaktionsweg sich als die lineare Kombination dieser unabhängigen Reaktionswege wiedergeben lässt und demzufolge nach (9), dass jeder mögliche Reaktionsweg zu derselben Umsetzung der Reaktion (1) führen muss.

Die Beziehung (15) erfordert andererseits, dass es mindestens eine unabhängige Umsetzung geben muss, wovon man sich infolge des Ranges 2 der Matrix $[b_{ms}]$ überzeugt, und da gibt es wirklich nur eine einzige Umsetzung.

Die Komponenten der linearen Kombination $N^{(3)}=2N^{(2)}-N^{(1)}$ der $N^{(1)}$ und $N^{(2)}$ sind auf der rechten Seite gezeigt. Die letzte lineare Kombination stellt einen Reaktionsweg dar, der, wie man sieht, erst durch die Vereinigung der Stufengruppen zustande gekommen ist.

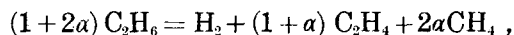
Es hängt von den physikalischen Bedingungen ab, welcher Reaktionsweg vorwiegend die gemeinsame Reaktion (1) ausführen wird. Falls die erste Stufe langsam genug im Vergleich mit den anderen zwei ist, so muss derjenige Reaktionsweg $2N^{(2)}-N^{(1)}$ vorwiegend sein, der die gemeinsame Reaktion auszuführen vermag unter Umgehung der verzögerten ersten Stufe.

Wir wollen schliesslich die unten stehende, dem RICE-HERZFELD-Mechanismus der Äthanzersetzung⁽¹²⁾ zugrunde liegende Stufengruppe betrachten, die zu zwei verschiedenen Reaktionen führt.

	$N^{(1)}$	$N^{(2)}$
$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$	0	1
$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$	0	2
$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H$	1	1
$H + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5$	1	0
$H + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6$	0	1
$N^{(1)}: C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$		
$N^{(2)}: 2C_2H_6 = 2CH_4 + C_2H_4$		

Da $S=5$ und $I=3$ hier, ist $P=2$ nach (12). Man kann zwei unabhängige Reaktionswege $N^{(1)}$ und $N^{(2)}$, wie oben gezeigt, aufstellen, die zu je einer der zwei verschiedenen, linear unabhängigen Reaktionen führen, während (15) mindestens eine solche Reaktion erfordert.

Im allgemeinen wird die durch die letzte Stufengruppe ausgeführte Reaktion mit der folgenden chemischen Gleichung wiedergegeben:



welche die lineare Kombination der oben angegebenen, je $N^{(1)}$ und

$N^{(3)}$ zugehörigen chemischen Gleichungen ist. Wenn die Reaktion der $N^{(4)}$, i. e. die Kettenreaktion, vorwiegen sollte, wie bei dem RICE-HERZFELD-Mechanismus angenommen worden ist, so müsste der unbestimmte Koeffizient α der linearen Kombination verschwindend klein werden.

§ 5. Lehrsatz, $K = \bar{k} / \tilde{k}$

MANES, HOFER und WEILLER³⁾ haben die allgemeine Gültigkeit des Lehrsatzes (6) mit folgendem Beispiel widerlegt.

Eine Reaktion



setze sich aus zwei Stufen



zusammen, wobei A bzw. B freie Atome und A_2 , B_2 bzw. BA_2 daraus bestehenden Gasmoleküle sind. Wenn die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist, während die zweite sich praktisch im Gleichgewicht befindet, so haben wir, unter Annahme der klassischen Kinetik, $\frac{1}{2} \tilde{k}_1 [B_2]$ bzw. $\frac{1}{2} \tilde{k}_1 [B]^2$ für die Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeit einerseits, und eine Gleichgewichtsbedingung $\bar{k}_2 [B][A_2] = \tilde{k}_2 [BA_2]$ der zweiten Stufe andererseits, worin \tilde{k}_1 bzw. \tilde{k}_1 und \bar{k}_2 bzw. \tilde{k}_2 die Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Stufe und $[A_2]$ usw. die Konzentrationen der A_2 usw. sind.

Durch Elimination der $[B]$ aus den beiden letzten Gleichungen gelangt man zum Ausdruck der Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeit, \bar{V} bzw. \bar{V} der Reaktion d. h.

$$\bar{V} = \bar{k} [B_2], \quad \text{bzw.} \quad \bar{V} = \tilde{k} \left\{ \frac{[A_2B]}{[A_2]} \right\}^2,$$

worin

$$\bar{k} = \frac{1}{2} \tilde{k}_1 \quad \text{bzw.} \quad \bar{k} = \frac{1}{2} \tilde{k}_1 \left(\frac{\tilde{k}_2}{\bar{k}_2} \right)^2. \quad (32. \bar{k}), (32. \tilde{k})$$

Beim sämtlichen Gleichgewicht der Reaktion, wobei $\bar{V} = \bar{V}$, hat man aber $\bar{k} / \tilde{k} = [A_2B]_G^2 / [A_2]_G [B_2]_G$, wo G die Menge beim Gleichgewicht bezeichnet. Da die Gleichgewichtskonstante in Bezug auf die chemischen Gleichung (30) $K = [A_2B]_G / [A_2]_G [B_2]_G^{1/2}$ ist, so haben wir

$$K = (\bar{k} / \tilde{k})^{1/2} \quad (33)$$

in Widerspruch mit dem klassischen Lehrsatz (6).

Es entspricht aber geradewegs dem klassischen Lehrsatz, wenn man entgegengesetzt so annimmt, dass die erste Stufe praktisch im Gleichgewicht, die zweite aber geschwindigkeitsbestimmend sei.

Die Materiebilanz der chemischen Gleichung (30) kann wohl nach §2 auch so wiedergegeben werden:



Mit dem entsprechenden Ausdruck der Gleichgewichtskonstante $K = [A_2B]_G^2 / [A_2]_G^2 [B_2]_G$ erhält man die Beziehung $K = \bar{k} / \tilde{k}$ bzw. $K = (\bar{k} / \tilde{k})^2$, je nachdem die erste bzw. zweite Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist.

Jedenfalls bleibt der klassische Lehrsatz, wie es von MANES, HOFER und WEILLER²⁹ gezeigt worden ist, nicht mehr im allgemeinen bestehen.

Wir wollen jetzt mit dem obigen Beispiel versuchen, was eigentlich die Zahl z in der hinreichenden Annahme (7) der obengenannten Autoren bedeuten soll. Die Stufen­gruppe (31) schliesst ein einziges unabhängiges Zwischenprodukt und zwei Stufen ein. P ist also nach (12) eins, und der einzige Reaktionsweg ist $N = (\frac{1}{2}, 1)$. Wir haben aber eben geschlossen, dass $K = (\bar{k} / \tilde{k})^{1/2}$ bzw. $K = \bar{k} / \tilde{k}$, je nachdem die erste bzw. zweite Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist. Man sieht, dass z gerade die reziproke stoichiometrische Zahl $1/\nu_r$ der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe ist, d. h.

$$K = (\bar{k} / \tilde{k})^{\nu_r} . \quad (35)$$

Ausserdem hat man aus (32) und (33)

$$K = (\bar{k}_1 / \tilde{k}_1)^{1/2} \bar{k}_2 / \tilde{k}_2 .$$

Man bemerkt nun, dass der Exponent am Verhältniss der Hin- und Zurückgeschwindigkeitskonstanten jeder Stufe im obigen Ausdruck gerade die betreffende stoichiometrische Zahl ist d. h.

$$K = (\bar{k}_1 / \tilde{k}_1)^{\nu_1} (\bar{k}_2 / \tilde{k}_2)^{\nu_2} .$$

Diese letztere Beziehung bleibt invariant bestehen, wie es sofort bewiesen wird, wenn man alternativ die zweite Stufe als geschwindigkeitsbestimmend annimmt oder auch die chemische Gleichung (34) anstatt der (30) zugrunde legt, obwohl dadurch K , ν_1 und ν_2 sich einzeln numerisch ändern.

Hypothetisch würde man nun die letztere Beziehung für den p -ten Reaktionsweg verallgemeinert so schreiben :

$$K^{(p)} = \prod_{s=1}^S (\bar{k}_s / \bar{k}_s) \nu_s^{(p)} \quad (36)$$

Es ist in den folgenden Abschnitten bewiesen, dass (36) sich tatsächlich ganz allgemein von irgendeiner speziellen Kinetik der einzelnen Stufen unabhängig ableiten lässt. Gl. (35) wird dann auch unabhängig von der speziellen Kinetik begründet nur in dem nicht ganz allgemeinen Fall, dass $P=1$ und dass es eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe gibt.

§ 6. Geschwindigkeiten der Stufen

Für die Beweise der (35) und (36) gehen wir aus von den folgenden Ausdrücken¹⁾²⁾ der Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeit \bar{v}_s bzw. \check{v}_s der Stufe s :

$$\bar{v}_s = \kappa \frac{kT}{h} p^{*s}/p^{I_s}, \quad \check{v}_s = \kappa \frac{kT}{h} p^{*s}/p^{F_s}, \quad (37. \bar{v}), (37. \check{v}),$$

worin κ Transmissionskoeffizient, k Boltzmannsche Konstante und h Plancksche Konstante ist. Der I_s , $*_s$ bzw. F_s bezeichnet den Anfangs-, Übergangs- bzw. Endkomplex der Stufe s ; I_s bzw. F_s der Stufe, z. B. $N_2 \rightarrow 2N(a)$, ist N_2 bzw. $2N(a)$. Einschliesslich I_s , $*_s$ bzw. F_s wird unten jede Gruppe der chemischen Spezies d. h. der statistisch unabhängigen Teile durch δ repräsentiert. Die Funktion p^δ ist nun der Boltzmannsche Faktor des chemischen Potentials μ^δ d. h.

$$p^\delta = \exp(-\mu^\delta / RT). \quad (38)$$

Übergangskomplex $*_s$ besteht aus einem einzigen statistisch unabhängigen Teil und p^{*s} bzw. μ^{*s} bezieht sich auf einen einzig im System anwesenden Übergangskomplex; es wird aber damit nicht besagt, dass es physikalisch nur einen einzigen Übergangskomplex auf einmal im System gebe, sondern nur, dass mit dieser Funktion \bar{v}_s bzw. \check{v}_s richtig durch (37) wiedergeben wird.

Die Ausdrücke (37) gelten ganz allgemein jeder homogenen oder heterogenen, thermischen Stufe.¹⁾²⁾

Die Ausdrücke (37) werden ohne Verlust der Allgemeinheit in die üblichen Formen mit Geschwindigkeitskonstanten herbeigebracht, wenn man μ^δ als eine Summe der μ^{δ_j} der chemischen Spezies δ_j , aus denen sich δ zusammensetzt, wie

$$\mu^\delta = \sum_{j=1}^J m_j \mu^{\delta_j} \quad (39. \mu)$$

zerlegt und μ^{δ_j} gewöhnlicherweise so ausdrückt :

$$\mu^{\delta_j} = \mu_1^{\delta_j} + RT \ln a^{\delta_j}, \quad (39. a)$$

worin m_j die Zahl der chemischen Spezies δ_j ist, die in dem δ enthalten sind; Konstante $\mu_1^{\delta_j}$, i. e. μ^{δ_j} -Wert bei der Einheit der Aktivität a^{δ_j} , hängt natürlich von der Wahl der Einheit, die wie gewöhnlich zu der Einheit der Konzentration N^{δ_j} nach der Beziehung,

$$a^{\delta_j} = f^{\delta_j} N^{\delta_j} \quad (40)$$

verschoben werden kann; f^{δ_j} ist der Aktivitätskoeffizient, der beim geeignet gewählten Zustand Eins wird. Gewöhnlich ist der letzte Zustand so gewählt, dass alle veränderlichen Aktivitäten praktisch verschwinden.

Das μ^{δ} ist nun nach (39) und (40)

$$\mu^{\delta} = \mu_1^{\delta} + RT \ln a^{\delta}, \quad a^{\delta} = f^{\delta} N^{\delta}, \quad (41)$$

worin

$$\mu_1^{\delta} = \sum_{j=1}^J m_j \mu_1^{\delta_j}, \quad a^{\delta} = \prod_{j=1}^J (a^{\delta_j})^{m_j}, \quad (42. \mu), (42. a)$$

$$f^{\delta} = \prod_{j=1}^J (f^{\delta_j})^{m_j}, \quad N^{\delta} = \prod_{j=1}^J (N^{\delta_j})^{m_j}. \quad (42. f), (42. N)$$

Wir haben jetzt nach (37), (38) und (41)

$$\vec{v}_s = \frac{\vec{k}_s}{f^{*s}} a^{I_s}, \quad \vec{v}_s = \frac{\vec{k}_s}{f^{*s}} a^{F_s}, \quad (42. I), (42. F)$$

worin

$$\vec{k}_s = \kappa \frac{kT}{hN^{*s}} \exp\left(\frac{\mu_1^{I_s} - \mu_1^{*s}}{RT}\right), \quad (43. \vec{k})$$

$$\vec{k}_s = \kappa \frac{kT}{hN^{*s}} \exp\left(\frac{\mu_1^{F_s} - \mu_1^{*s}}{RT}\right). \quad (43. \vec{k})$$

Die reziproke Zahl der N^{*s} , die sich auf das einzig in dem betrachteten System anwesende $*$, bezieht, ist der Rauminhalt, der dem $*$, zur Verfügung steht. Wenn Stufe s homogen in einer Phase stattfindet, so ist $1/N^{*s}$ das Volumen der Phase, und wenn die Stufe heterogen auf einer Grenzfläche vor sich geht, so ist $1/N^{*s}$ der betreffende Flächeninhalt. Falls N^{*s} im letzteren Fall mit der Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Adsorptionsplatzes für $*$, wiedergegeben ist, so ist $1/N^{*s}$ die Zahl

der gesamten Plätze.*)

Es ist nicht üblich Rauminhalt, Volumen oder Flächeninhalt, in die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} bzw. \tilde{k} einzuschliessen, aber es ist vorteilhafter so vorzugehen, d. h. die Geschwindigkeit der homogenen und heterogenen Stufen mit (43) in einer gemeinsamen Form auszudrücken, um eine stationäre Reaktion, die sich aus beiden Arten der Stufen zusammensetzen kann, allgemein zu behandeln.

Wir haben nun aus (37) und (38)

$$\bar{v}_s/\tilde{v}_s = \exp\left(\frac{\mu^{I_s} - \mu^{F_s}}{RT}\right), \quad (44)$$

und weiter aus (42. I), (42. F) und (43)

$$\bar{v}_s/\tilde{v}_s = \bar{k}_s a^{I_s}/\tilde{k}_s a^{F_s}, \quad K_s = \bar{k}_s/\tilde{k}_s = \exp\left(\frac{\mu^{I_s} - \mu^{F_s}}{RT}\right), \quad (45. v), (45. k)$$

worin $K_s = a_{G_s}^{F_s}/a_{G_s}^{I_s}$ die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Stufe s ist, die nach (45. v) dem \bar{k}_s/\tilde{k}_s gleicht.

§ 7. Ableitung¹³⁾ des Lehrsatzes, $\mathbf{K}^{(p)} = \prod_{s=1}^S (\bar{k}_s/\tilde{k}_s)^{\nu_s^{(p)}}$

Sei q^{δ_j} eine für jede chemische Species δ_j eigentliche Menge, z. B. μ^{δ_j} bzw. $\mu^{\tilde{\delta}_j}$. Wir haben nun nach der Definition der $a_{i's}$ und b_{ms} in § 1

$$q^{F_s} - q^{I_s} = \sum_{i'=1}^{I'} a_{i's} q^{i'} + \sum_{m=1}^M b_{ms} q^m,$$

worin q^{F_s} bzw. q^{I_s} die Summe der q^{δ_j} -Werte für alle Bestandteile des F_s bzw. I_s ist. Für den p -ten Reaktionsweg hat man aus der obigen Gleichung

$$\begin{aligned} \sum_s \nu_s^{(p)} (q^{F_s} - q^{I_s}) &= \sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} \sum_{i'=1}^{I'} a_{i's} q^{i'} + \sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} \sum_{m=1}^M b_{ms} q^m \\ &= \sum_{i'=1}^{I'} q^{i'} \sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} a_{i's} + \sum_{m=1}^M q^m \sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} b_{ms}. \end{aligned}$$

Nach (23. a) verschwindet $\sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} a_{i's}$, indem $\sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} b_{ms}$ nach (20) dem $B_m^{(p)}$ gleicht, so dass wir haben:

$$\sum_s \nu_s^{(p)} (q^{F_s} - q^{I_s}) = \sum_{m=1}^M B_m^{(p)} q^m.$$

*) Wenn eine Stufe mit demselben Anfangs- bzw. Endkomplex durch die sich auf physikalisch verschiedenen Adsorptionsplätzen befindenden Übergangskomplexe vor sich geht, so können wir den von je einer Klasse der physikalisch identischen Adsorptionsplätze herrührenden Beitrag mit (43) ausdrücken, indem man für $1/N^{*s}$ die Zahl der der betreffenden Klasse zugehörigen Adsorptionsplätze einsetzt.

Die rechte Seite der oberen Gleichung gibt nun nach §2 die Summe q^R der q^m auf der rechten Seite der chemischen Gleichung minus die Summe q^L auf der linken Seite, d. h.

$$\sum_s \nu_s^{(p)} (q^{Fs} - q^{Is}) = q^{R^{(p)}} - q^{L^{(p)}}. \quad (46)$$

Setzt man $\mu_i^{\delta s}$ für $q^{\delta s}$ ein, sieht (46) so aus:

$$\sum_s \nu_s^{(p)} (\mu_i^{Fs} - \mu_i^{Is}) = \mu_i^{R^{(p)}} - \mu_i^{L^{(p)}}. \quad (47)$$

Aus (41) hat man aber:

$$\mu_i^{L^{(p)}} - \mu_i^{R^{(p)}} = RT \ln K^{(p)}, \quad (48)$$

worin

$$K^{(p)} = \frac{a_G^{R^{(p)}}}{a_G^{L^{(p)}}} \quad (49)$$

die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der dem p -ten Reaktionsweg zugehörigen Reaktion ist. Aus (47), (48) und (45. k) leitet man nun die (36) ab.

Gl. (36) enthält den klassischen Lehrsatz, $K = \bar{k}/\underline{k}$, als ihren speziellen Fall, dass $S=P=\nu=1$.

§ 8. Beweis^{*)} der Beziehung $K = (\bar{k}/\underline{k})^\nu$

Es wird unten die Gleichung (35) für den Fall bewiesen, dass $P=1$ und es eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe r gibt. Wir haben für den Fall nach (28)

$$V = v_s / \nu_s, \quad s = 1, \dots, S, \quad (50)$$

worin V die stationäre Geschwindigkeit der gesamten Reaktion ist.

Andrerseits hat man aus (46) $\mu^{\delta s}$ eingesetzt für $q^{\delta s}$:

$$\sum_{s=1}^S \nu_s (\mu^{Fs} - \mu^{Is}) = \mu^R - \mu^L, \quad (51)$$

und weiter aus (50) und (51)

$$\sum_{s=1}^S \frac{v_s (\mu^{Fs} - \mu^{Is})}{V} = \mu^R - \mu^L. \quad (52)$$

Nach (26) und (44) ist $v_s (\mu^{Fs} - \mu^{Is})$ auf der linken Seite der Gleichung (52) stets negative. Es folgt also aus (52), dass V und $\mu^R - \mu^L$ einander entgegengesetzte Vorzeichen haben in Einklang mit dem, was die

*) Ein weniger genau begründeter Beweis der Beziehung ist im Internationale Kongress über Katalyse, Philadelphia, Sept. 10-14, 1956, veröffentlicht worden; siehe Ref. 9.

Thermodynamik erfordert.

Wir wollen nun die Benennung der zwei Molekülgruppen je als L bzw. R, die durch die Stufengruppe miteinander verbunden sind, so festsetzen, dass

$$\mu^L > \mu^R, \quad (53)$$

und folglich dass

$$V > 0. \quad (54)$$

Die ν_s und v_s haben jetzt nach (50) dasselbe Vorzeichen. Weiter wollen wir nun die Richtung der einzelnen Stufen so festsetzen, dass

$$\nu_s > 0, \quad v_s > 0, \quad s = 1, \dots, S, \quad (55)$$

und, infolgedessen nach (26) und (44) dass

$$\mu^{L_s} > \mu^{R_s}, \quad s = 1, \dots, S. \quad (56)$$

Die geschwindigkeitsbestimmende Stufe r charakterisieren wir nun in Bezug auf den stationären Zustand wie folgt; r habe eine von Null verschiedene stoichiometrische Zahl ν_r und die Hingeschwindigkeit \bar{v}_r , die im Vergleich mit der Hin- bzw. Zurückgeschwindigkeit jeder anderen Stufe der gegebenen Gruppe viel kleiner ist. Dies muss auch mit der Zurückgeschwindigkeit \bar{v}_r der Stufe r der Fall sein, weil nach (26) und (55), $\bar{v}_r > \bar{v}_r$ d. h.

$$\bar{v}_r < \bar{v}_s \ll \bar{v}_s, \quad \bar{v}_s, \quad s = 1, \dots, r-1, r+1, \dots, S. \quad (57)$$

Es folgt daraus, dass die sämtlichen Stufen ausser r mehrmals hin und zurück vor sich gehen, bevor r einmal in jeder Richtung stattfindet. Um die gesamte Reaktion in der oben festgesetzten Hin-Richtung einmal geschehen zu lassen, ist es daher hinreichend, dass r in der gleichen Richtung ν_r Mal geschieht. Es ist aber andererseits notwendig, um die gesamte Reaktion überhaupt vor sich gehen zu lassen, dass die r geschieht, weil es nach der Voraussetzung keinen anderen Reaktionsweg gibt, der ohne r die Reaktion auszuführen vermag, d. h. null ν_r hat.

Die gesamte Reaktion findet also immer einmal in der Hin-Richtung statt, und nur dann, wenn r in der Hin-Richtung ν_r Mal geschieht. Die Hingeschwindigkeit \bar{V} der Reaktion ist also so auszudrücken:

$$\bar{V} = \bar{v}_r / \nu_r, \quad (58. \bar{V})$$

und gleicherweise ist die Zurückgeschwindigkeit \bar{V} der Reaktion so

auszudrücken:

$$\bar{V} = \bar{v}_r / \nu_r. \quad (58. \bar{V})$$

Gl. (50) besagt nun, dass alle v_s , einschliesslich von v_r , der ν_s proportional sind. Angenommen, dass alle ν_s , die nicht Null sind, von der gleichen Grössenordnung sind, so muss es nach (50) auch mit v_s , einschliesslich von v_r , der Fall sein. Es folgt daraus nach (26), (57) und (44) annähernd, dass

$$\bar{v}_s / \bar{v}_r = 1, \quad \mu^{I_s} = \mu^{F_s}, \quad s = 1, \dots, r-1, r+1, \dots, S. \quad (59)$$

Sei nun $N^{I_r} = (\nu_1^I, \nu_2^I, \dots, \nu_{r-1}^I, \nu_{r+1}^I, \dots, \nu_S^I)$ der partielle Reaktionsweg, der L durch die lauterer sich nach (59) im Gleichgewicht befindenden Stufen zur $\nu_r I_r + W_r$ hinführt, worin W_r eine Gruppe der chemischen Spezies, die durch N^{I_r} im allgemeinen gleichzeitig mit ν_r mal I_r entsteht. Die L und $\nu_r I_r + W_r$ sind demgemäss miteinander im Gleichgewicht. Es folgt daraus nach (49) und (36)

$$a^{I_r} = \left(\frac{K^{I_r} a^{L_r}}{a^{W_r}} \right)^{1/\nu_r}, \quad \text{warin } K^{I_r} = \prod^{s(\neq r)} \left(\frac{\bar{k}_s}{\tilde{k}_s} \right)^{\nu_s^I}. \quad (60. I), (60. K)$$

Das Produktzeichen $\prod^{s(\neq r)}$ bezieht sich auf alle Stufen 1, 2, ..., S ausser auf r . Der komplementäre partielle Reaktionsweg, $N^{F_r} = (\nu_1^F, \nu_2^F, \dots, \nu_{r-1}^F, \nu_{r+1}^F, \dots, \nu_S^F)$, der dadurch definiert ist, dass

$$\nu_s^I + \nu_s^F = \nu_s, \quad s = 1, \dots, r-1, r+1, \dots, S \quad (61)$$

muss nun die $\nu_r F_r + W_r$ durch die lauterer sich im Gleichgewicht befindenden Stufen zur R heranbringen, da der Reaktionsweg $N^I + N^F$, wenn mit ν_r mal r , d. h. mit dem Austausch der $\nu_r I_r$ mit $\nu_r F_r$ zum N ergänzt ist, die L zur R heranzuführen muss. Wir haben jetzt, ähnlich wie bei (60), die Beziehung, dass

$$a^{F_r} = (a^R / K^{F_r} a^{W_r})^{1/\nu_r}, \quad \text{warin } K^{F_r} = \prod^{s(\neq r)} \left(\frac{\bar{k}_s}{\tilde{k}_s} \right)^{\nu_s^F}. \quad (62. I), (62. K)$$

Es folgt nun aus (58), (42. I), (42. F), (60) und (62), dass

$$\bar{V} = \frac{\bar{k}}{f^{*r}} \left(\frac{a^I}{a^{W_r}} \right)^{1/\nu_r}, \quad \bar{V} = \frac{\tilde{k}}{f^{*r}} \left(\frac{a^R}{a^{W_r}} \right)^{1/\nu_r}, \quad (63. \bar{V}), (63. \bar{V})$$

worin,

$$\bar{k} = \frac{\bar{k}_r}{\nu_r} (K^{I_r})^{1/\nu_r}, \quad \tilde{k} = \frac{\tilde{k}_r}{\nu_r} (K^{F_r})^{-1/\nu_r}. \quad (63. \bar{k}), (63. \tilde{k})$$

Gl. (35) folgt nun aus (63. \bar{k}), (63. \tilde{k}), (60. K), (61), (62, K) und (36).

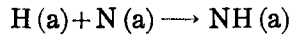
Wenn speziell W_r fehlt, d. h. die L sich ohne Rest oder Mangel durch N^r zu $\nu_r I_r$ hinführen lässt, so fehlt auch der Faktor a^{w_r} in (60.I), (62.I) und (63), wovon man sich leicht überzeugen kann.

Wir wollen den stationären Zustand der Reaktion so bezeichnen, dass es dabei eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe r gibt, wenn sich aus der Ungleichheit (57) die Geschwindigkeit

$$V = \bar{V} - \bar{V} \quad (64)$$

der stationären Reaktion hinreichend genau wiedergeben lässt.

Unten werden einige Beispiele der W_r gegeben werden. Sei die dritte Stufe



der Stufengruppe (4) geschwindigkeitsbestimmend. Die $\nu_r (=2)$ mal $I_r (\equiv H(a) + N(a))$ werden nun durch den partiellen Reaktionsweg, $N^r = (1, 1, 0, 0, 0)$ herbeigebracht, worin die stoichiometrischen Zahlen in den Klammern sich der angegebenen Reihe nach auf die Stufen der (4) beziehen. Dementsprechend ist W_r nun $2H_2$. Es sind

$$(a^L/a^{w_r})^{1/\nu_r} = (a^{N_2} a^{H_2})^{1/2}$$

und nach (63. \bar{k}) und (60. K)

$$\bar{k} = \frac{\bar{k}_3}{2} \left(\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1} \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} \right)^{1/2}$$

Der partielle Reaktionsweg kann auch $(1, 2, 0, 0, 0)$ bzw. $(1, 3, 0, 0, 0)$ sein; dementsprechend ist $W_r = H_2 + 2H(a)$ bzw. $4H(a)$. Die $(a^L/a^{w_r})^{1/\nu_r}$ und \bar{k} im letzten Fall sind:

$$(a^L/a^{w_r})^{1/\nu_r} = (a^{N_2})^{1/2} a^{H_2}/a^{H(a)} \text{ bzw. } (a^{N_2})^{1/2} (a^{H_2})^{3/2}/(a^{H(a)})^2,$$

$$\bar{k} = \frac{\bar{k}_3}{2} \left(\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1} \right)^{1/2} \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} \text{ bzw. } \frac{\bar{k}_3}{2} \left(\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1} \right)^{1/2} \left(\frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_2} \right)^{3/2}.$$

Wenn man aber $a^{H(a)}$ unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbeziehung der zweiten Stufe der (4):

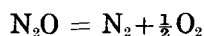
$$\bar{k}_2 a^{H_2} = \bar{k}_2 (a^{H(a)})^2$$

eliminiert, so hat man für die drei Fällen der W_r ganz übereinstimmend den Ausdruck des Produktes $\bar{k} \left(\frac{a^L}{a^{w_r}} \right)^{1/\nu_r}$ in (63. \bar{V}):

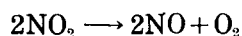
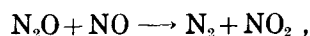
$$\bar{k} \left(\frac{a^L}{a^{w_r}} \right)^{1/\nu_r} = \bar{k}_3 \left(\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_1} \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1} \right)^{1/2} (a^{N_2} a^{H_2})^{1/2}.$$

Im Fall der Stufengruppe (2) der Wasserstoffelektrodenreaktion (1) fehlt W_r durchaus, sei die erste oder zweite Stufe der (2) geschwindigkeitsbestimmend.

Es sei nun, dass die durch NO katalysierte Zersetzung der N_2O ,

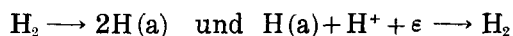


aus zwei Stufen



bestehe. Die stoichiometrische Zahl der ersten bzw. zweiten Stufe ist 1 und $\frac{1}{2}$, und W_r ist $-NO$ bzw. N_2-NO je nachdem die erste bzw. die zweite Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im weiteren Fall, dass die Wasserstoffelektrodenreaktion (1) durch den in §4 angegebenen Reaktionsweg $2N^{(2)}-N^{(1)}$ vor sich geht, d. h. aus den Stufen



besteht, deren stoichiometrischen Zahl der Reihe nach 1 bzw. 2 ist, so ist $W_r = 2H^+ + 2e - H_2$ bzw. $-2H(a)$, je nachdem die erste bzw. zweite Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist.

§ 9. Universales kinetisches Gesetz in der Nähe des Gleichgewichtes

Im Fall, dass $P=1$ und dass es eine geschwindigkeitsbestimmende Stufe r gibt, kann man aus den obigen Entwicklungen ein universales kinetisches Gesetz, das in der Nähe des Gleichgewichtes besteht und gleichzeitig der Methode der experimentellen ν_r -Bestimmung zugrunde liegt, folgendermassen ableiten:

Aus (64), (63. \bar{V}), (63. \bar{V}) und (35) hat man:

$$V = \bar{V} - \bar{V} = \bar{V} \left\{ 1 - \left(\frac{a^R}{K a^L} \right)^{1/\nu_r} \right\}. \quad (65)$$

Andererseits lässt sich $a^R/K a^L$ in den Klammern nach (41) und (48) so ausdrücken:

$$a^R/K a^L = \exp \left(\frac{\mu^R - \mu^L}{RT} \right). \quad (66)$$

Entwickelt man V in die Potenzreihe der $\mu^R - \mu^L$ in der Nähe des Gleichgewichtes, wobei $\mu^R - \mu^L$ beliebig klein sein kann, und wenn man die Glieder höher als erstes Grades vernachlässigt, so hat man:

$$V = \bar{V} \frac{\mu^L - \mu^R}{\nu_r RT} \quad (67)$$

Gl. (67) repräsentiert das manchmal ausgesprochene Gesetz¹⁰⁾ der Proportionalität zwischen V und der Zunahme $\mu^R - \mu^L$ der freien Energie; die übliche Ableitung des Gesetzes beruht aber auf der speziellen klassischen Kinetik.

Das universale kinetische Gesetz (67) liefert andererseits den Grund der experimentellen Bestimmung der ν_r ; bestimmt man also experimentell die Proportionalitätskonstante \mathfrak{B} zwischen V und $\mu^L - \mu^R$, i. e.

$$\mathfrak{B} = \frac{V}{\mu^L - \mu^R} = \frac{\bar{V}}{\nu_r RT} \quad (68)$$

wie auch \bar{V} , so kann man nach (68) ν_r feststellen. Es wird im nächsten Abschnitt erwähnt, wie man \mathfrak{B} und \bar{V} in den in der Einleitung bemerkten speziellen Fällen bestimmt.

§ 10. Experimentelle Bestimmung der ν_r

Im Fall der Wasserstoffelektrodenreaktion (1) hat man:

$$V \equiv i/2e, \quad \mu^L - \mu^R \equiv 2\mu^{\text{H}^+} + 2\mu^e - \mu^{\text{H}_2}, \quad (69. i), (69. \mu)$$

worin i die Stromstärke und e die Elementarladung ist.

Für die umkehrbare Wasserstoffelektrode in derselben Wasserstoffatmosphäre und Elektrolyte hat man speziell nach (69. μ)

$$2(\mu^{\text{H}^+} + \mu_a^e) - \mu^{\text{H}_2} = 0.$$

Demgemäss ist $\mu^L - \mu^R$ nach (69. μ) so ausgedrückt:

$$\mu^L - \mu^R = -2F\eta = 2(\mu^e - \mu_a^e), \quad (70)$$

worin η die Überspannung ist. Wir haben nun aus (68), (69. i) und (70)

$$\mathfrak{B} = -\frac{di}{d\eta} / 4eF, \quad \nu_r = -\frac{2F}{RT} \frac{\bar{i}}{di/d\eta}, \quad (71. \mathfrak{B}), (71. \nu)$$

worin

$$\bar{i} = 2e\bar{V} \quad (71. i)$$

und i/η nach der Proportionalität (67) durch $di/d\eta$ ersetzt worden ist.

Der Hinstrom \bar{i} bzw. die Hingeschwindigkeit \bar{V} beim Gleichgewicht

lässt sich experimentell durch eine Bezeichnung der Hingeschwindigkeit mit Isotop bestimmen, während die entsprechende $di/d\eta$ die direkt beobachtbare Neigung des Stroms i gegenüber η bei $\eta=0$ ist; man kann also nach (71. ν) die ν_r experimentell feststellen.³⁾

Die ν_r -Bestimmung braucht aber nicht gerade am Gleichgewicht zu sein. So haben wir aus (65), (66), (69. i), (70) und (71. i)

$$i = \bar{i} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{2F\eta}{\nu_r RT}\right) \right\}.$$

Es lässt sich mit dieser Gleichung die ν_r bei jeder η in der Nähe des Gleichgewichtes bestimmen, wobei das exponentielle Glied in den Klammern mit Eins vergleichbar ist.³⁾

Wir denken uns nun den Fall, dass alle Bestandteile der L wie auch der R als verdünnte Komponenten in einer Phase des konstanten Volumens eingeschlossen worden sind. Mit "verdünnt" ist gemeint, dass die Aktivität der betreffenden Komponente der in der Phase anwesenden Menge derselben proportional ist. Auf Grund der Voraussetzung $P=1$ ist der Überschuss der gegenwärtig vorhandenen Menge Z^m der m -ten Moleküle gegenüber der beim Gleichgewicht vorhandenen Menge Z^m_a derselben Moleküle nach § 2 proportional dem B_m d. h.

$$u = \frac{Z^m - Z^m_a}{B_m}, \quad m = 1, 2, \dots, M. \quad (72)$$

Andrerseits gemäss der Proportionalität zwischen V und $\mu^L - \mu^R$ in der Nähe des Gleichgewichtes nach (67), kann man \mathfrak{B} der (68) so ausdrücken:

$$\mathfrak{B} = \frac{dV}{d(\mu^L - \mu^R)} = \frac{dV}{du} \bigg| \frac{d(\mu^L - \mu^R)}{du} \quad (73)$$

Der Differentialkoeffizient $\frac{d(\mu^L - \mu^R)}{du}$ in (73) wird nach (41) und (48) so umgeformt:

$$\frac{d(\mu^L - \mu^R)}{du} = RT \frac{d \log a^L/a^R}{du}.$$

Da a^L/a^R nach der Festsetzung der B_m in § 2 so ausgedrückt werden kann:

$$a^L/a^R = \prod_{m=1}^M (a^m)^{-B_m},$$

hat man:

$$\frac{d(\mu^L - \mu^R)}{du} = -RT \sum_{m=1}^M B_m \frac{d \log a^m}{du}$$

Gemäss der vorausgesetzten Proportionalität zwischen a^m und Z^m , und der (72) hat man nun am Gleichgewicht:

$$\frac{d \log a^m}{du} = \frac{d \log Z^m}{du} = - \frac{B_m}{Z_G^m}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen haben wir:

$$\frac{d(\mu^L - \mu^R)}{du} = RT \sum_{m=1}^M \frac{B_m^2}{Z_G^m},$$

und weiter nach (73):

$$\frac{dV}{du} = \mathfrak{K}, \quad \mathfrak{K} = \mathfrak{B} RT \sum_{m=1}^M \frac{B_m^2}{Z_G^m}. \quad (74. V), (74. \mathfrak{K})$$

Da \mathfrak{K} nach (74. \mathfrak{K}) sich von \mathfrak{B} nur durch einen konstanten Faktor unterscheidet, so stellt (74. V) eine Proportionalität $V = \mathfrak{K}u$ in der Nähe des Gleichgewichtes dar. Ausdrückt man V mit $-du/dt$ gemäss (72) und integriert man die letzte Gleichung, so hat man:

$$\log u = -\mathfrak{K}t + \text{Konst.} \quad (75)$$

i. e. die Gleichung die \mathfrak{K} durch die zeitliche Verfolgung der u experimentell bestimmen lässt. Nach (68) und (74. \mathfrak{K}) haben wir nun:

$$\nu_r = \frac{\bar{V}}{\mathfrak{K}} \sum_{m=1}^M \frac{B_m^2}{Z_G^m}, \quad (76)$$

womit ν_r festgestellt ist, wenn man noch \bar{V} etwa mit Hilfe des Isotops dazu misst.

Bei der katalytischen Ammoniaksynthese (5) z. B. sieht (76) so aus:

$$\nu_r = \frac{\bar{V}}{\mathfrak{K}} \left(\frac{1}{Z_G^{N_2}} + \frac{9}{Z_G^{H_2}} + \frac{4}{Z_G^{NH_3}} \right).$$

Die ν_r der Reaktion ist als zwei festgelegt,⁵⁾⁶⁾ wie schon bemerkt, indem man \bar{V} mittels N^{15} und \mathfrak{K} aus der Beobachtung der universalen Kinetik in der Nähe des Gleichgewichtes nach (75) beziehungsweise bestimmt, wobei $\frac{1}{Z_G^{N_2}} + \frac{9}{Z_G^{H_2}} + \frac{4}{Z_G^{NH_3}}$ aus der Gleichgewichtszusammensetzung zu berechnen ist.

§ 11. Schlussfolgerungen aus dem verallgemeinerten Lehrsatz

Es wird aus dem Lehrsatz der chemischen Kinetik (35) bzw. (36) folgendermassen zu schliessen sein:

- 1) Es ist bisher gesagt auf Grund des klassischen Lehrsatzes (6),

dass kein Katalysator das Verhältnis \bar{k}/\tilde{k} beeinflussen kann. Solch eine Aussage gilt exakt, wie man aus (45. k) sieht, bei dem \bar{k}_s/\tilde{k}_s der einzelnen Stufen; aber bei dem \bar{k}/\tilde{k} , wie (35) zeigt, nur soweit, dass ν_r sich nicht ändert. Ein Katalysator kann die Geschwindigkeitskonstanten einzelner Stufen in verschiedener Weise beeinflussen, so dass er die Rolle der Geschwindigkeitsbestimmung wohl von einer Stufe zur anderen verschieben kann. Wenn ν_r dadurch geändert wird, so muss das \bar{k}/\tilde{k} sich auch ändern, ausgenommen, dass K zufällig eins ist.

2) Die Beziehung

$$RT^2 \frac{\partial \log \bar{k}}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \log \tilde{k}}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \log K}{\partial T}$$

die klassisch aus (6) abgeleitet und der Aufstellung der Arrheniusschen Theorie der Aktivierungsenergie zugrunde gelegt worden ist, muss durch die Beziehung

$$\nu_r \left(RT^2 \frac{\partial \log \bar{k}}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \log \tilde{k}}{\partial T} \right) = RT^2 \frac{\partial \log K}{\partial T}$$

ersetzt werden, d. h. der Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und Zurückreaktionen ist nicht immer der negativen Wärmetönung $RT^2 \frac{\partial \log K}{\partial T}$ direkt gleich; aber ν_r Mal der Unterschied ist der negativen Wärmetönung gleich.

3) Es lässt sich nach (35) und (63) die Kinetik \bar{V} der Zurückreaktion aus der bekannten Kinetik \tilde{V} der Hinreaktion, d. h. aus der bekannten Funktion der Hingeschwindigkeit, als $\bar{V} (K a^R/a^L)^{1/\nu_r}$ bestimmen. Der letzte Ausdruck der \bar{V} muss den klassischen $\tilde{V} K a^R/a^L$ ersetzen, der aus (6) abgeleitet und immer noch bisweilen für die Analyse der chemischen Kinetik, wie schon bemerkt, angewandt worden ist.

4) Gl. (36) gibt ein allgemeines Kriterium, in dem jede numerische Zuordnung zu \bar{k}_s bzw. \tilde{k}_s bestehen muss. Aus (36) leitet man weiter die Beziehung ab:

$$\sum_{s=1}^S \nu_s^{(p)} \left(RT^2 \frac{\partial \log \bar{k}_s}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \log \tilde{k}_s}{\partial T} \right) = RT^2 \frac{\partial \log K^{(p)}}{\partial T},$$

der durch jede Zahlenangabe der Aktivierungsenergien der einzelnen Stufen genügt werden muss.

§ 12. Schlussbemerkung

So weit haben wir die Theorie der aus den Stufen zusammengesetzten Reaktion mit Hilfe des Begriffs der Stoichiometrischen Zahlen entwickelt, indem wir einerseits den Lehrsatz der chemischen Kinetik verallgemeinerten und andererseits die Methode der Diagnose durch die ν_r -Bestimmung begründeten. Jetzt aber wissen wir noch nicht, wie der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe in dem allgemeinen Fall, dass $P > 1$, eingeführt werden soll; wir wissen auch nicht, wie die Methode der Diagnose der Mechanismen bis zum allgemeinen Fall erweitert werden kann. Es würde in dieser Hinsicht nötig sein, die Theorie des Netzwerkes der zusammengesetzten Stufen weiter auszuarbeiten.

Herrn Dr. T. NAKAMURA danke ich bestens für die freundlichen Korrekturen des Manuskriptes und wertvollen Ratschläge.

Referate

- 1) HORIUTI, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 210 (1938).
- 2) HIROTA u. HORIUTI, Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **34**, 1174 (1938).
- 3) HORIUTI u. IKUSIMA, Proc. Imp. Acad. Tokio **15**, 39 (1939).
- 4) HORIUTI, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **1**, 8 (1948).
- 5) ENOMOTO u. HORIUTI, ebenda **2**, 87 (1953).
- 6) ENOMOTO, HORIUTI u. KOBAYASHI, ebenda **3**, 185 (1955).
- 7) HORIUTI u. NAKAMURA, Z. physik. Chem. (Neue Folge) **11**, 358 (1957).
- 8) MANES, HOFER u. WELLER, J. Chem. Phys. **18**, 1355 (1950).
- 9) HORIUTI, *Advances in Catalysis IX*, im Druck.
- 10) PRIGOGINE, OUTER and HERBO, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 321 (1948); PRIGOGINE, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, C. C. Thomas, Illinois (1955).
- 11) SCHUMACHER, *Chemische Gasreaktionen*, S. 462, Verlag von Theodor Steinkopf (1938).
- 12) RICE u. HERZFELD, J. Am. Chem. Soc. **56**, 284 (1934).
- 13) HORIUTI, Z. physik. Chem. (Neue Folge), unter Druck.