

Kurze Mitteilung

**Zum Pseudogleichgewicht in den reversiblen Systemen  
der chemischen Thermodynamik**

Von S. A. Kutolin

(Eingegangen am 9. Januar 1967)



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT  
GEEST & PORTIG K.-G., LEIPZIG · 1967

Kurze Mitteilung

## Zum Pseudogleichgewicht in den reversiblen Systemen der chemischen Thermodynamik

Von S. A. Kutolin<sup>1</sup>

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

### Zusammenfassung

In den reversiblen Prozessen der chemischen Thermodynamik, die bei den großen Wärmeeffekten verlaufen, kann die Kinetik des Prozesses einen wirklichen Einfluß auf die Änderung  $\Delta Z_T$  wegen der Entstehung des Entropiestromes ausüben, der gegen Null konvergiert, wenn die Umwandlungsstufe der Ausgangskomponenten ins Reaktionsprodukt maximal ist, ausüben.

Es wird die Einführung einer Korrektur bei der Berechnung der Änderung der freien Enthalpie bei gegebener Temperatur für die Pseudogleichgewichtsvorgänge begründet, die bei großen Wärmeeffekten verlaufen.

Die eingeführte Korrektur ( $A_{PT} e^{-kt}$ ) wird durch den Entropiestrom im reversiblen System bedingt, das durch Kinetik entsteht und konvergiert gegen Null, wenn die völlige Umsetzung der Ausgangsstoffe zum Reaktionsprodukt verläuft, d. h.  $\alpha \rightarrow 1$ .

Die Einführung einer solchen Korrektur wird thermodynamisch möglich durch die prinzipielle Ungeschlossenheit in den reversiblen Vorgängen der chemischen Thermodynamik.

Die Größe der Änderung der freien Enthalpie bei der Temperatur ( $\Delta Z_T$ ) dient als Wahrscheinlichkeitskriterium des Prozesses im reversiblen System. In einer Reihe von Arbeiten wurden die Originalmethoden zur Berechnung der freien Enthalpie bei gegebener Temperatur beschrieben [1-4]. Es ist bekannt, daß der im reversiblen System berechnete Wert  $\Delta Z_T$  besonders bei mittleren Temperaturen größer als Null sein kann, obgleich der Bildungsprozeß des Reaktionsprodukts bei der gegebenen Temperatur chemisch verläuft. Keine experimentell bestimmten Werte der thermodynamischen Funktionen können diese Erscheinung erklären. Man braucht sie wahrscheinlich in der Phänomenologie und Terminologie der chemischen Thermodynamik, um die Toleranz des wesentlichen Einflusses zu einem beliebigen Zeitpunkt auf die thermodynamischen Funktionen des Kinetikfaktorenzustandes zu suchen. Die letzte Toleranz scheint gewöhnlich in den Bedingungen der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik absurd.

Bei der Annäherung an das Gleichgewicht liegt das System der Bedingungen (1) und (2) vor:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} \rightarrow 0, \quad \text{d. h. } \alpha \rightarrow 1, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Dr. S. A. KUTOLIN, Zentralforschungslaboratorium des Werkes für Chemische Reagens, Novosibirsk 5 (UdSSR), Bednogostraße 73.

wobei  $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$  die Lokalgeschwindigkeit des Prozesses und  $\alpha$  die Umwandlungsstufe der Ausgangsphase ins Reaktionsprodukt bedeuten.

Da die Entropie und die Potentiale in den Gleichgewichtsbedingungen extrem sind, gilt dann für jedes Potential und auch für die Entropie Gl. (2)

$$\frac{\partial_i S}{\partial \alpha} = 0, \quad (2)$$

wobei  $\frac{\partial_i S}{\partial \alpha}$  die Lokalentropieänderung innerhalb des Gleichgewichtssystems ist.

In den chemischen reversiblen Gleichgewichtsprozessen ist der Bestand der von Null verschiedenen Abhängigkeiten zwischen den kinetischen und thermodynamischen Werten unmöglich. In den Bedingungen, die vom Gleichgewicht nur gering abweichen, sind Gl. (1) und (2) nicht erfüllbar.

Das bedeutet, daß sich die Entropieänderung innerhalb dieses Systems im Verlauf der chemischen Reaktion, nämlich im Prozeß der kinetischen Umwandlungen, von Null unterscheidet. Wir bezeichnen diesen Zustand als Pseudogleichgewicht. Im ersten Augenblick ist es unverständlich, inwieweit Energie in den Bedingungen des chemischen reversiblen Prozesses, bei der Entstehung des Entropiestroms gebraucht wird. N. I. KOBOSSEW zeigte in seiner Arbeit [5], daß die reversiblen Prozesse der chemischen Thermodynamik im besonderen Phasenraum verlaufen, der vom Phasenraum der irreversiblen Prozesse entfernt liegt. Außerdem sind die reversiblen Prozesse der chemischen Thermodynamik tatsächlich zum Teil oder voll unabgeschlossen.

Man darf annehmen, daß die Entstehung des Entropiestroms in den reversiblen Pseudogleichgewichtsprozessen als Resultat der Unabgeschlossenheit der chemischen reversiblen Prozesse anzusehen ist. Die quantitative Berechnung eines solchen Stroms könnte als Maß der Unabgeschlossenheit der reversiblen Pseudogleichgewichtsprozesse gelten. Man sollte die Notierungsform des Entropiestroms der reversiblen Pseudogleichgewichtsprozesse in Form der kovarianten Notierung des Entropiestroms der irreversiblen Prozesse suchen, weil der Phasenraum der reversiblen Prozesse von den irreversiblen um den Skalarwert unterschiedlich ist.

Die Enthalpieänderung bei der Temperatur wird durch das bekannte Verhältnis ausgedrückt:

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \Delta S_T, \quad (3)$$

wobei  $T$  die Temperatur in [°K];  $\Delta H_T, \Delta S_T$  die Enthalpie- und Entropieänderung des Systems bei gegebener Temperatur bedeuten.

Für den Pseudogleichgewichtsprozeß, der vom Prozeß (3) um den Wert des totalen Differentials unterschiedlich ist, gilt die Gl. (4)

$$d\Delta Z_T^n = d\Delta H_T^n - T d\Delta S_T^n, \quad (4)$$

worin  $\Delta T_T^n, \Delta H_T^n, \Delta S_T^n$  die thermodynamischen Pseudogleichgewichtsfunktionen sind.

Jetzt betrachten wir den Entropiestrom in reversiblen Pseudogleichgewichtsprozessen  $\frac{d\Delta S_T^n}{dt}$  in Form der Gl. (3) des kovarianten Entropiestroms in den irreversiblen Prozessen:

$$\frac{d\Delta S_T^n}{dt} = \frac{A_{P,T}}{T} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (5)$$

wobei  $A_{P,T}$  die Reaktionswärme bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bedeutet.

Aus Gl. (5) erhalten wir Gl. (6):

$$\frac{d\Delta S_T^n}{d\alpha} = \frac{A_{PT}}{T} \quad (6)$$

Auf diese Weise wird der Entropiestrom (6) durch die Eigentümlichkeit der Kinetik des chemischen Reaktionsverlaufs bedingt. Wenn wir uns auf das exponentiale Kinetikgesetz (7) beschränken, so erhalten wir den Pseudogleichgewichtsentropiewert in Form der Gl. (8):

$$d\alpha = k e^{-kt} dt, \quad (7)$$

wobei  $K$  die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit ist;

$$d\Delta S_T^n = \frac{A_{PT}}{T} k e^{-kt} dt \quad (8)$$

Durch Integration von Gl. (8) kann man die Entropieänderung im System definieren, die durch die Kinetik des chemischen Prozesses bis zu der Erreichung des chemischen Gleichgewichtszustands (9) bedingt ist. Das heißt, der Umsatz ist maximal ( $\alpha \rightarrow 1$ ), und für die Zunahme der Entropie  $\Delta S_T^n \rightarrow 0$  gilt:

$$\Delta S_T^n = -\frac{A_{PT}}{T} \int_0^{kt} e^{-kt} d(-kt) \quad (9)$$

Hieraus folgt

$$\Delta S_T^n = -\frac{A_{PT}}{T} e^{-kt} \quad (10)$$

Dann folgt aus Gl. (10), daß die Pseudogleichgewichtsentropieänderung des chemischen reversiblen Prozesses im Anfangsmoment ( $kt \rightarrow 0$ ) in den isothermischen Bedingungen beim Wärmeaustausch mit der Umgebung verläuft. Während des chemischen Prozesses zur Zeit ( $kt \rightarrow \infty$ ) strebt die Pseudogleichgewichtsentropieänderung dem Wert Null zu, ( $\Delta S_T^n \rightarrow 0$ ). Es bedeutet, daß man  $\Delta S_T^n = 0$

in den Gleichgewichtsbedingungen und die Änderung  $\Delta Z_T$  nach Gl. (3) ohne zusätzliche Einführungskorrektur der Pseudogleichgewichtsentropieänderung berechnen kann. Diese Korrektur wird jedoch für die Berechnung notwendig, wenn  $\alpha < 1$ .

Setzen wir die Gl. (10) in Gl. (3) ein, so erhalten wir:

$$\Delta Z_T = (\Delta H_T + A_{PT} e^{-kt}) - T \Delta S_T, \quad (11)$$

die sich von der Gl. (3) um  $A_{PT} e^{-kt}$  unter Berücksichtigung der Kinetik des exothermen und endothermen Reaktionsverlaufs unterscheidet. Wenn  $A_{PT}$  einige Zehner [kcal/Mol] betragen kann, so hat dann der Wert  $A_{PT} e^{-kt}$  sogar bei einem chemischen Reaktionsverlauf von 50% einen wesentlichen Einfluß auf die Enthalpieänderung. Es ist deshalb besonders notwendig, bei der chemischen Reaktion, die bei großen Wärmeeffekten verläuft, diese Korrektur zu beachten.

### Schrifttum

- [1] MTSCHEDLOW-PETROSJAN, O. P.: Z. phys. Chem. 24 (1950) 1299.
- [2] BABUSCHKIN, W. M., und O. P. MTSCHEDLOW-PETROSJAN: Z. Chem. 32 (1959) 46.
- [3] SCHYCHOWIZKI, A. A., und L. A. SCHWARZMANN: Phys. Chem., Metallurgie, M. 1964.
- [4] KUTOLIN, S. A.: Z. phys. Chem. 39 (1965) 2763.
- [5] KOBOWSEW, N. I.: Z. phys. Chem. 32 (1958) 2208.