

Zur Zeitabhängigkeit der Affinität

Prof. em. Dr. Dr. h.c. H.J. Bittrich, Institut für physikalische Chemie
der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle/S.

In der Arbeit von J. BERGER¹ wird die allmähliche Herausbildung der chemischen Kinetik bis zur Einführung der Begriffe „Molekularität“ durch VAN T'HOFF² und „Reaktionsordnung“ durch OSTWALD³ behandelt. Letztlich mit Rückgriff auf die kinetische Gastheorie und die Untersuchungen zur Affinität, Begriffen, wie „aktive“ oder „reaktionsbereite“ Teilchen konnte und kann die Frage gestellt werden, ob und in welcher Weise es einen inneren Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Kinetik gibt. 1884 hatte VAN T'HOFF, ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten einer reversiblen Reaktion

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

sowie dem Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion,

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2)$$

die gleiche Temperaturabhängigkeit auch für die Geschwindigkeitskonstanten postuliert.

$$\partial \ln k_i / \partial T = E_i / RT^2 \quad (3)$$

(Normierungen und Randbedingungen bleiben unberücksichtigt, sie ändern nichts am Grundsätzlichen.) Diese Form der Abhängigkeit hatten vor ihm auch schon BERTHELOT (1862) und HOOD (1876) benutzt. Nach der Einführung des Begriffes „aktivierte“ Molekel - wobei ARRHENIUS von der Annahme ausging, daß in einem reagierenden System ein Gleichgewicht zwischen normalen und aktivierten Molekülen herrscht und nur letztere zur Reaktion fähig sind - wurde dieser empirische Zusammenhang

$$\ln k = \text{const.} - E_A / RT \quad (4)$$

als ARRHENIUS-Gleichung bezeichnet. Der Begriff Aktivierungsenergie selbst wurde 1908 von M. TRAUTZ eingeführt, ein Jahr nachdem G.N. LEWIS im Zusammenhang mit der Formulierung des Begriffes „chemisches Potential“ den Begriff „Aktivität“ für die Thermodynamik geprägt hatte. Es hat in der Wissenschaftsgeschichte wenig Sinn, nach Prioritäten zu fragen. Die Zeit war reif, eine Korrektur für alle mathematisch oder statistisch begründeten oder durch kolligative Annahmen nicht richtig erfaßbaren Ergebnisse zu suchen. Das erfolgte durch die Einführung von Faktoren, die experimentell bestimmt werden mußten und mit denen sowohl die theoretischen Ansätze, wie das reale Verhalten von Stoffen oder Systemen aneinander angepaßt werden konnten. Die allgemeine Vorstellung vom Zustandekommen einer Reaktion war klar: die Teilchen mußten sich treffen, sie mußten in einem reaktionsbereiten Zustand sein und es mußte etwas geben, was solche Teilchen an einer spontanen und totalen Reaktion hinderte. Auf einem anderen Weg, der aber auch mit Bewegungen von Teilchen zu tun hat, hatte schon 1905 TAFEL einen empirischen Zusammenhang bei der Elektrolyse zwischen der Stromdichte an Elektroden und der „Überspannung“ gefunden. Die Gleichung kann in moderner Form analog zur ARRHENIUS-Gleichung geschrieben werden..

Die Verknüpfungsversuche von Thermodynamik und Kinetik gehen letztlich sämtlich auf die Ansätze von VAN T'HOFF zurück. Sie haben das Ziel, die Zeitabhängigkeit der Affinität zu formulieren. Affinität ist nach neueren Ansichten - die älteren hat J. BERGER kürzlich behandelt -,⁴ insbesondere nachdem OSTWALD das Werk von J. W. GIBBS in Europa bekannt gemacht hat, der negative Wert der molaren freien Standard-reaktionsenthalpie (GIBBS-Energie) oder der entsprechenden freien Reaktionsenergie (HELMHOLTZ-Energie). Während VAN T'HOFF bei seinen Überlegungen von der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ausging, nahm R. MARCELIN⁵ die Reaktionsisotherme als den Ausgangspunkt für seine Ableitungen. Er ersetzte die Gleichgewichtskonstante durch den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion, zerlegte nach gleichem Prinzip wie VAN T'HOFF die freie Standardreaktionsenthalpie und setzte die Teilglieder gleich einer Art GIBBS-Aktivierungsenergie ΔG_i

$$\ln k_i = \text{const.} - \Delta G_i / RT \quad (5)$$

Er betrachtete dabei die Reaktionsgeschwindigkeit als durch die Geschwindigkeit bestimmt an, mit der die Moleküle eine „kritische Fläche im Phasenraum“ durchqueren. Später wurde in der holländischen Schule um KOHNSTAMM die

GIBBS-Aktivierungsenergie in den enthalpischen und entropischen Anteil zerlegt. Damit wurde etwa zwei Jahrzehnte vor EYRING die Aktivierungsentropie in die Literatur eingeführt. Es muß aber betont werden, daß die in den Gleichungen (1), (3), (4) und (5) formulierten Energien unterschiedlicher Natur sind. In der Literatur⁶ sind weitere Autoren mit ähnlich unklaren Formulierungen wie MARCELIN genannt. Eindeutig wurde aber konstatiert:

None of these authors, however, made use of the properties of the potential energy surface which defines the precise nature of the activated complex, i.e., the critical region of phase space, and so were unable to calculate absolute reaction rates.

Für die entscheidende Arbeit von EYRING⁷ im Jahre 1935 waren noch eine Reihe von Voraussetzungen zu erbringen. LINDEMANN (1922)⁸ und HINSHELWOOD (1926)⁹ zeigten im Zusammenhang mit der Deutung monomolekularer Reaktionen, daß Stöße zur Aktivierung führen konnten und die durch Stoß angeregten Teilchen eine endliche Lebensdauer besitzen. 1927 bewies TOLMAN,¹⁰ daß Gleichungen in der Form von (4), in der die Aktivierungsenergie die Differenz zwischen den Durchschnittsenergien der aktivierten Teilchen und der normalen Teilchen ist, nur gelten, wenn diese beiden Energien die gleiche Temperaturabhängigkeit besitzen. Im gleichen Jahr wurde in der Quantentheorie die BORN-OPPENHEIMER-Näherung eingeführt, die besagt, daß die Bewegung der Elektronen in der Elektronenhülle, im Vergleich zur Bewegung der Molekülkerne gegeneinander, schnell ist, d.h., die normale Reaktion findet unter „adiabatischen“ Bedingungen statt. 1931 konstruierten H. EYRING und M. POLANYI am Kaiser-Wilhelm-Institut zu Berlin die erste Potentialfläche für ein reagierendes System -¹¹ von EYRING später als „halbempirische Methode“ bezeichnet. Sie bauten dabei auf den Arbeiten von W. HEITLER und F. LONDON^{12,13} auf. 1932 publizierten H. PELZER und E. WIGNER das in Göttingen erarbeitete Potentialflächendiagramm der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Wasserstoffmolekülen.¹⁴ Die entscheidende Formulierung der Theorie des Übergangszustandes erfolgte dann 1935 von EYRING.⁷ Für den allgemeinen Fall einer „specific reaction rate constant for a reaction of any order“ schrieb er

$$k_t = c(F_a'/F_n)(kT/h)\exp(-E_o/kT) \quad (6)$$

wobei die F's „partition function (or Zustandssumme)“ sind. Der Index „a“ bezeichnet den aktivierten Komplex, c ist der Transmissionskoeffizient - später meist als κ geschrieben und von HIRSCHFELDER²¹ als „nicht einfacher und eleganter catch-all factor“ bezeichnet.

Das Manuskript wurde von dem Herausgeber des *Journal of Chemical Physics*, H. UREY, zunächst abgelehnt und erst auf Intervention von H.S. TAYLOR angenommen.²¹ EYRING schrieb:⁶

Der aktivierte Komplex ist als ein ordentliches Molekül zu betrachten, das die üblichen thermodynamischen Eigenschaften besitzt, mit der Ausnahme, daß die Bewegung in einer Richtung, d.h. entlang der Reaktionskoordinaten, zu einer Zersetzung mit einer endlichen Geschwindigkeit führt. (aus dem Englischen übersetzt)

Auch 20 Jahre später wendete EYRING die Gleichgewichtskonstante für den aktivierten Komplex an.¹⁵ Er schrieb aber damals weiter:

ARRHENIUS betrachtete den aktivierten Zustand als im Gleichgewicht mit den Reaktanten stehend. Unser jetziges Verständnis für die Potentialflächen befähigt uns zu sehen, daß diese einfache Sicht unkorrekt ist. Ein metastabiler Zustand aus den Reaktanten entstehend geht fast immer in die Produkte über und bildet kein Gleichgewicht in der für stabile Moleküle charakteristischen Weise. Anstatt eines Gleichgewichtes passieren die Produkte in der umgekehrten Richtung durch den metastabilen, aktivierten Zustand, um die für ein Gleichgewicht charakteristische Balance zu wahren.

An diesem Punkt sollte festgehalten werden, daß von der molekularstatistischen Behandlung chemischer Systeme Thermodynamik und Kinetik die gleiche Basis haben. Auch die Gültigkeit adiabatischen Verhaltens und der Boltzmann-Statistik trifft für beide Gebiete zu. Wo diese Bedingungen verletzt werden, gibt es entsprechende Abweichungen von den Grundaussagen. Die Verkopplung beider Gebiete haben in der Literatur in einer Publikationsflut über „extrathermodynamische“ Beziehungen, wie sie genannt wurden, ihren Niederschlag gefunden. Als bekanntester Vertreter ist hier L. P. HAMMETT zu erwähnen.¹⁶ Verknüpfungen zwischen Thermodynamik und Kinetik sind bei reversiblen Reaktionen oder bei Relaxationsvorgängen offensichtlich. Allerdings spielen Versuche, die Affinität im Zusammenhang mit der Betrachtung von reversiblen Reaktionen und mit der Zeit, die bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes benötigt wird, bis in die heutige Zeit eine Rolle. Sie gehen auf BRÖNSTED zurück.¹⁷ HAASE¹⁸ hat 1981 eine Arbeit publiziert, in der mit den Geschwindigkeiten r' der Hin- und r'' der Rückreaktion sowie der resultierenden Bruttogeschwindigkeit der Reaktion r

$$r = r' - r'' \quad (7)$$

von den BRÖNSTEDSchen Überlegungen ausgehend eine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Affinität ΔG_0^R

$$\frac{r}{r''} = \exp \frac{\Delta G_0^R}{RT} \quad (8)$$

oder vielleicht besser

$$r / r' = 1 - \exp (- \Delta G_0^R / RT) \quad (9)$$

abgeleitet, wobei im weiteren auch Aktivitäten in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen einbezogen werden können. HAASE meint, daß diese Gleichungen, die PRIGOGINE¹⁹ für einen speziellen Fall abgeleitet hatte, nun allgemeingültig seien. Ich zweifle daran aus zwei Gründen: erstens ist nicht jede Reaktion umkehrbar, d.h. Gleichung (6) muß nicht anwendbar sein; zweitens: wenn r'' sehr langsam ist, wird das Verhältnis r zu r'' nahezu 1 und Gleichung (9) besagt nichts. Es wurde in der Literatur verschiedentlich festgestellt, daß sich die Thermodynamik nicht mit Zeitabhängigkeiten beschäftigt, weshalb früher auch vorgeschlagen wurde, sie als „Thermostatik“ zu bezeichnen. Daß auch das nicht richtig ist, hat PRIGOGINE gezeigt. Das Buch von ihm und DEFAY¹⁹, das am Institut für physikalische Chemie der Humboldt-Universität Berlin unter R. HAVEMANN in die deutsche Sprache übersetzt wurde, geht von klassischen Arbeiten von DE DONDER²⁰ aus, der wiederum an die Thermodynamik von GIBBS anschließt. Er führte die Reaktionslaufzahl ξ (auch Fortschrittsgrad, extent of reaction) ein. Wenn die GIBBS Energie bei konstanten Druck und konstanter Temperatur $G(p,T)$ ein makroskopisches System beschreibt, dann gilt für die Änderungen des Systems mit der Zeit

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\partial G}{\partial \xi} \times \frac{\partial \xi}{\partial t} = \Delta G_0^R \times r \quad (10)$$

(ohne Randbedingungen formuliert). Das bedeutet, daß die thermodynamische und die kinetische Aussage zwar beide auf die GIBBS-Energie eines Systems zurückzuführen sind, aber doch unterschiedliche Abhängigkeiten beinhalten.

Nochmals zurück zu den Arbeiten von EYRING. HIRSCHFELDER²¹ schildert in seiner Debye-Vorlesung 1982 als Teilnehmer jene Zeit in EYRINGs Gruppe, die ständigen Versuche der Widerlegungen von Gefundenem, die Behandlung von Widersprüchen zu experimentellen Fakten und bezeichnet die Entwicklungen in der damaligen Zeit als eine interessante Mischung aus ingenieurmäßiger Empirie und Grundlagenphysik. EYRING war auch von der Ausbildung her Bergbauingenieur. Die von HIRSCHFELDER beschriebene Mischung führte zu einer er-

heblichen Ausbreitung der Theorie des Übergangszustandes. Anlässlich eines Jubiläums von EYRING schrieb ein Rezensent etwa, daß EYRING wie ein Cowboy auf einem Mustang durch die physikalische Chemie galoppierte und überall seine Spuren hinterließ, überall dort, wo es um Temperaturabhängigkeit von Bewegungsvorgängen ging: Diffusion, Viskosität, Platzwechselfvorgänge in festen Phasen usw. Und vom Übergangszustand hieß es: jeder benutzt ihn, keiner hat ihn je gesehen.

EYRING wurde 80 Jahre alt und oft geehrt. Bei solcher Gelegenheit entstanden auch obige Aussagen. Daß die Bewegungen in reagierenden Teilchen bei etwa 10^{-13} s liegen, wußte man seit SCHRÖDINGER. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurden Methoden zur Verfolgung schneller Reaktionen veröffentlicht: NORRISH und PORTER²² entwickelten 1949 die Blitzlichtphotolyse (kein Zusammenhang mit Thermodynamik) und EIGEN²³ führte 1953 die Relaxationsmethoden in kinetische Untersuchungen ein (für reversible Vorgänge). Bedeutende Beiträge lieferten dann HERSCHBACH,²⁴ LEE²⁵ und J. C. POLANYI²⁶ mit den Entwicklungen der Technik gekreuzter Molekularstrahlen, und der Chemiluminiszenz sowie der Übergangszustandspektroskopie. In den achtziger Jahren wurde dann die Femtosekundenspektroskopie entwickelt, wozu eine Reihe von Wissenschaftlern beigetragen haben, aber an der Spitze sind der Ägypter A. H. ZEWAİL und der Amerikaner R. B. BERNSTEIN^{27, 28} zu nennen. Wenn ich bedenke, daß zu Beginn meines Chemiestudiums diverse Reaktionen als „unmeßbar schnell“ galten, ist es ein phantastischer Fortschritt, wenn mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie heute der Zerfall eines Moleküls über den Übergangszustand oder der Zusammenstoß zwischen reagierenden Teilchen sogar sichtbar gemacht werden kann.

Um noch einmal zu der Ausgangsfrage zurückzukehren. HAASE schrieb, daß für Zustände dicht beim Gleichgewicht aus Gleichung (9) eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Affinität folgt. ZEWAİL stellte später fest, daß „...jene fern vom Gleichgewicht aktivierten Komplexe im Übergangszustand...“ nun faßbar sind. „...fern vom Gleichgewicht ...“ kann nur heißen, daß sich ein System zwischen Zuständen bewegt, die sich durch große Differenzen in den GIBBS Energien unterscheiden, im Unterschied zu einem System im Gleichgewicht, wo diese Differenzen null sind. Die Literatur dazu geht viel weiter, als hier behandelt werden kann. Und um noch einmal auf Gleichung (6) einzugehen, so lassen sich hier alle Größen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnen, nur nicht die Schwellenenergie E_0 . Meine Meinung ist, daß ein Zusammenhang zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit nur in einem Ausnahmefall vorliegen kann.

- 1 J. Berger, „Chemische Mechanik und Kinetik“, *Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie der GDCh*, Nr.13 (1997), S. 115.
- 2 J. H. van't Hoff, *Studien zur chemischen Dynamik*, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 265, Leipzig 1985.
- 3 W. Ostwald, *Grundriß der allgemeinen Chemie*, Leipzig: Verlag von Wilhelm Engelmann⁴ 1909.
- 4 J. Berger, „Affinität und Reaktionszeit in der Chemie des 18. Jahrhunderts“, *Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie der GDCh*, Nr. 14 (1998), S. 25.
- 5 R. Marcelin, *Ann. Phys.*, 3 (1915), S.120.
- 6 S. Glasstone/K. J. Laidler/H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York: McGraw-Hill 1941.
- 7 H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935), S. 107.
- 8 F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* 1922, 17, S. 598; 1926, 21, S. 521.
- 9 C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Oxford: Clarendon 1926.
- 10 R. C. Tolman, *Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry*. Chemical Catalog Co., Inc., New York 1927, Kapitel 20.
- 11 H. Eyring/M. Polanyi, *Z. physik. Chem*, Abt B., 12 (1931), S. 279.
- 12 W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* 44 (1927) S. 455.
- 13 F. London, in: *Probleme der modernen Physik, Sommerfeld Festschrift 1928*, S. 104.
- 14 H. Pelzer/E. Wigner, *Z. physik. Chem.*, Abt. B., 15 (1932), S. 445.
- 15 H. Eyring/E. M. Eyring, *Modern Chemical Kinetics*, New York: Reinhold Publishing Corporation 1963.
- 16 L. P. Hammett/H. L. Pflüger, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933), S. 4079.
- 17 J. N. Brønsted, *Z. physik. Chem.* 102 (1922) S. 169 ; 115 (1925) S. 337.
- 18 R. Haase, *Z. physik. Chem.*, Neue Folge, 128 (1981), S. 225.
- 19 J. Prigogine/R. Defay, *Chemische Thermodynamik*, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962. (Orig.: *Thermodynamique Chimique*, Liège: Maison Desoer Editions 1950.
- 20 Th. Dedonder, *Leçon de Thermodynamique et de Chimie Physique*, Paris 1920. Ders., *L’Affinité*, Paris 1922.
- 21 J. O. Hirschfelder, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 85 (1982), S. 349.
- 22 R. G. W. Norrish/G. Porter, *Nature* 1949, 164, S. 658.
- 23 M. Eigen, *Discussions Faraday Soc.* 17 (1954), S. 194.
- 24 D. R. Herschbach, *Angew. Chemie*, Int. Ed. Engl., 1987, 26 , S. 1221.
- 25 Y. T. Lee, *Science*, 236 (1987) S. 793.
- 26 J. C. Polanyi, *Science* 236 (1987), S. 680.
- 27 A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) S. 12701; *Chem. and Eng. News* 7 (1988) S. 24.
- 28 A. H. Zewail/V. S. Letokhov/R. N. Zare/R. B. Bernstein/Y. T. Lee/Y. R. Shen, *Physics Today* 33 (1980), S. 27.