

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0476

LOG Titel: II. Homogene Gasgleichgewichte.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

II. Homogene Gasgleichgewichte.

7. Thermodynamische Potentiale von Gasen und Gasmischungen.

a) *Entropie und Potential eines vollkommenen Gases.* Die Entropie eines vollkommenen Gases ist nach *Bryan* 113, wenn wir zulassen, daß γ_v von T abhängt

$$(42) \quad S = \int \frac{\gamma_v}{T} dT - R \lg C + S^0,$$

wo S^0 die in (29), (30) angegebene Konstante, die Entropiekonstante, bedeutet.

Hierbei ist im Integral die untere Grenze weggelassen, um anzuzeigen, daß jener Wert des Integrals zu nehmen ist, der für konstante γ in $\gamma \lg T$ übergeht. Die Formel gibt die Entropie bezogen auf den festen Körper beim absoluten Nullpunkt. Würde man auch eine untere Grenze T_0 einführen, so gäbe das Integral die Entropiedifferenz zwischen T und T_0 für das Gas, und man müßte den Wert der integrierten Funktion bei T_0 mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder einführen (wobei er herausfiel), um die Entropiedifferenz gegen den festen Körper zu bilden.

Statistisch bedeutet das im wesentlichen, daß es auf das Verhältnis des Phasenvolumens des Gases bei T zu dem des festen Körpers bei 0^0 ($= h^{3N}$) ankommt, wobei also das Phasenvolumen des Gases bei 0^0 nicht einget. — *Das Phasenvolumen des Gases bei $T > 0$ können wir angeben, ohne auf eine eventuelle Entartung Rücksicht nehmen zu müssen* (s. Nr. 5 gegen Ende).

Die Größe γ_v besteht nun aus mehreren Teilen. Bei ganz tiefer Temperatur ist (vgl. Encykl. V 10, Nr. 55, 56, 57)⁵³⁾ nur die Energie der fortschreitenden Bewegung merklich, das Gas verhält sich eiatomig, im Integral tritt nur das der fortschreitenden Bewegung entsprechende $\gamma_v = \frac{3}{2} R$ und die Entropiekonstante S_1^0 der Formel (29) auf. Dann kommt ein Gebiet, wo die *Rotationsbewegung* einsetzt; hier fehlt noch der mathematische Ausdruck für γ_v , nur bei H_2 könnte man zahlenmäßig integrieren. Hat die spezifische Wärme den Wert $\gamma_v = \frac{5}{2} R$ erreicht, so kann man diesen im Integral einsetzen und erhält $\frac{5}{2} R \lg T$, muß aber zu S_1^0 den von der Rotation herrührenden Wert (30) hinzusetzen. Bei noch höheren T wiederholt sich Ähnliches für die anderen Freiheitsgrade.

Bei *Nernst* tritt S^0 in der Verbindung $\frac{1}{2,30} (\lg R - 1 - \frac{\gamma_v}{R} + \frac{S^0}{R})$ auf, die er als „*chemische Konstante*“ bezeichnet und auf Atmosphären

53) S. W. Nernst, Die Grundlagen usw., p. 58f.

und *Briggsche* Logarithmen bezieht.⁵⁴⁾ Für einatomige Gase ist ihr theoretischer Wert⁵⁵⁾ in diesen Einheiten $-1,608 (-1,587) + \frac{3}{2} \lg^{10} M$, bzw. die entsprechende Größe in absoluten Einheiten und natürlichen Logarithmen $10,12 + \frac{3}{2} \lg M$ (dann fällt $\frac{1}{2,30}$ fort).

Zur Zeit der Aufstellung seines Theorems, als die Kenntnis des Verlaufs der spezifischen Wärmen noch gering war und man die Entropiekonstanten noch nicht theoretisch berechnen konnte, hat *Nernst*¹²⁾ eine Näherungsformel für kleine T gegeben, die auch heute noch öfters benützt wird. Er setzt nämlich

$$\gamma_v = 3,5 + \beta T + \dots$$

und daher

$$(43) \quad S = 3,5 \ln T + \beta T - R \ln C + S'$$

S' ist auf Grund des Theorems für jedes Gas eine bestimmte Größe, hat aber keine absolute Bedeutung, sondern ist so zu wählen, daß der Erfahrung möglichst gut genügt wird. *Nernst* hat festgestellt, daß die entsprechende „konventionelle“ chemische Konstante

$$\frac{1}{2,30} \left(\lg R - 1 - \frac{3,5}{R} + \frac{S'}{R} \right)$$

angenähert 0,14 der *Troutonschen* Konstanten (Nr. 27) und weiter $\sim 1,1a$ ist, wobei a die Größe in der *Berthelotschen* Zustandsgleichung

$$\lg \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\beta_0}{T} - 1 \right)$$

bedeutet. Doch hebt er selbst den zufälligen Charakter dieser Tatsachen hervor, der sich aus den unrichtigen Dimensionen ergibt.

Das gleiche läßt sich gegen die von *Cederberg*⁵⁶⁾ angegebene Formel einwenden.

Endlich hat *M. Trautz*⁵⁷⁾ aus seiner Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten für die chemische Konstante einen anderen Wert berechnet.

Für das chemische Potential des Gases erhält man

$$(44) \quad \begin{aligned} \mu &= U - TS + pV \\ &= U_0 + \int_0^T \gamma_v dT - T \left(\int_0^T \frac{\gamma_v}{T} dT - R \lg C + S^0 \right) + RT \\ &= \mu^0 + RT \lg C. \end{aligned}$$

54) Zahlenwerte bei *A. Langen*, Z. f. El. 25 (1919), p. 25.

55) *O. Stern*, Z. f. El. 25 (1919), p. 66.

56) *J. W. Cederberg*, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Diss. Upsala 1916.

57) *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 102 (1918), p. 81.

b) *Thermodynamik von Gemischen idealer Gase* (siehe auch V 3, Nr. 22). *Gibbssches Paradoxon*. Zur thermodynamischen Behandlung von Gasgemischen müssen wir zwei Erfahrungssätze heranziehen.

1. Wenn wir zwei Gase ohne äußere Arbeitsleistung sich vermischen lassen (z. B. durch Diffusion), wird keine Wärme entwickelt oder aufgenommen. Daher hängt der Energieinhalt (der ja nicht vom Volumen abhängt) auch nicht von der Zumischung eines fremden Gases ab.

2. Wenn wir zwei Räume betrachten, deren einer vom Gase 1, der andere von einem Gemisch der Gase 1 und 2 erfüllt ist und die durch eine nur für 1 durchlässige Wand getrennt werden, so lehrt die Erfahrung, daß Gleichgewicht für 1 herrscht, wenn seine Konzentration in beiden Räumen gleich ist. Die Potentiale des reinen Gases 1 und des Gases 1 im Gemisch sind also dann gleich, wenn die Konzentrationen (und Temperaturen) gleich sind, es hängen folglich Energie und Potential und daher auch Entropie und freie Energie eines idealen Gases nur von seiner eigenen (Temperatur und) Konzentration ab.

Da bei der Diffusion zweier auch noch so ähnlicher Gase stets Konzentrationsänderung eintritt, entspricht ihr eine Entropievermehrung, die bloß von den Mengen und Rauminhalten abhängt; beim Zusammenbringen zweier gleich konzentrierter Mengen desselben Gases dagegen bleibt die Entropie konstant, da dies auch für die Konzentration gilt (*Gibbssches Paradoxon*).

Diese Resultate folgen sofort aus der statistischen Betrachtung, da erstens die Zahl der Anordnungen der Moleküle 1 durch das Hinzubringen der fremden Moleküle 2 nicht geändert wird, also nur von der Zahl der Moleküle 1 und dem Volumen abhängt, zweitens es für die statistische Betrachtung kein mehr oder weniger ähnlich, sondern nur ein gleich oder verschieden gibt.

8. Homogene Gasgleichgewichte.⁵⁸⁾ a) *Reaktionsisotherme*. In einem Gasgemisch sei eine chemische Umsetzung möglich, bei der a_1 Moleküle A_1 , a_2 Moleküle A_2 . . . zu b_1 Molekülen B_1 usw. zusammentreten können.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$(45) \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots = b_1 \mu_{B_1} + b_2 \mu_{B_2} + \dots$$

Wenn wir $\mu = \mu^0 + RT \lg C$ schreiben, so wird dies

$$RT (\sum a \lg C_A - \sum b \lg C_B) = \sum b \mu_B^0 - \sum a \mu_A^0$$

58) Literatur zu dieser und den folgenden Nummern siehe bei *K. Jellinek*, Die physik. Chemie der Gasreaktionen; neuere Arbeiten s. Anm. 64 u. 67 sowie *M. Trautz* u. *V. P. Dalal*, Z. f. anorg. Ch. 110 (1920), p. 1.

oder

$$(46) \quad \frac{C_{A_1}^{\alpha_1} C_{A_2}^{\alpha_2} C_{A_3}^{\alpha_3} \dots}{C_{B_1}^{\beta_1} C_{B_2}^{\beta_2} \dots} = K_v \quad (\text{Massenwirkungsgesetz})$$

$$(46a) \quad \lg K_v = \frac{\sum b \mu_B^0 - \sum a \mu_A^0}{RT}$$

Man kann an Stelle der Konzentration auch die Partialdrucke einführen und schreiben

$$(46') \quad \frac{p_{A_1}^{\alpha_1} p_{A_2}^{\alpha_2} p_{A_3}^{\alpha_3} \dots}{p_{B_1}^{\beta_1} p_{B_2}^{\beta_2} \dots} = K_p$$

$$(46a') \quad \lg K_p = \lg K_v + \lg RT \sum (a - b).$$

Endlich kann man die prozentische Zusammensetzung $x_r = \frac{p_r}{p}$ einführen, wobei p den Gesamtdruck bedeutet, und erhält dann

$$(47) \quad \frac{x_{A_1}^{\alpha_1} x_{A_2}^{\alpha_2}}{x_{B_1}^{\beta_1} x_{B_2}^{\beta_2}} p^{\sum (a-b)} = K_p.$$

Man sieht, daß das Gleichgewicht vom Druck unabhängig ist, wenn $\sum (a - b) = 0$, also auf beiden Seiten der Umsatzgleichung gleich viel Moleküle stehen. Ist $\sum a > \sum b$, so nimmt bei Kompression der Nenner zu (der Zähler ab), d. h. es erfolgt bei Kompression stets jene Umsetzung, die Volumenverminderung bewirkt.¹¹⁾

Eine Dissoziation wird bei Druckverminderung vollständiger.

b) *Reaktionsisochore*. Aus (46 a), (46 a') erhält man durch partielles Differenzieren nach T

$$(48) \quad \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_v)_v = - \frac{U}{RT^2},$$

$$(48') \quad \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p)_p = - \frac{U + p \mathfrak{B}}{RT^2}.$$

Hier ist $U = \sum (b U_B - a U_A)$ die Energieänderung und zugleich negative Wärmetönung Q bei konstantem Volumen, $\mathfrak{B} = \frac{RT}{p} \sum (b - a)$ die Volumenänderung bei konstantem Druck. $U + p \mathfrak{B}$ ist also die negative Wärmetönung bei konstantem Druck.

Bei Temperaturerhöhung werden nach (46), (48) diejenigen Produkte begünstigt, die unter Wärmebindung entstehen (analog dem Satz über den Druckeinfluß), so daß bei hohen Temperaturen hauptsächlich endotherme, bei tiefen exotherme Verbindungen stabil sein werden.

Integration der Gleichungen (48), (48') ergibt natürlich wieder (46 a), (46 a'), aber mit unbekanntem Integrationskonstanten. Die Kenntnis der γ und U genügt also zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, nicht aber ihres absoluten Wertes.

c) *Anwendung des Nernstschen Wärmethorems.* Das Nernstsche Theorem liefert uns nun auch die Konstanten.

Die chemischen Konstanten geben uns die Entropie, gerechnet von dem festen Zustand des gleichen Körpers beim absoluten Nullpunkt. Aber dadurch, daß wir wissen, daß sich in diesem Zustand die Entropie bei einer Umwandlung, etwa $A + B \rightarrow AB$, nicht ändert, geben sie uns darüber hinaus auch die Entropie des Gasgemenges $A + B$, bezogen auf festes AB beim absoluten Nullpunkt. Oder anders ausgedrückt: Wir kennen den Potentialunterschied einerseits des Gasgemenges $A + B$ gegen festes A und B als getrennte Bodenkörper, andererseits des Gases AB gegen den festen Bodenkörper AB . Um den Potentialunterschied des Gasgemenges $A + B$ und des Gases AB kennen zu lernen, brauchen wir noch die Kenntnis des Potentialunterschiedes von festem, reinen AB gegen festes $A + B$. Das Nernstsche Theorem zeigt nun, daß dieser beim absoluten Nullpunkt gleich U_0 , der Energiedifferenz $AB_{\text{fest}} - A_{\text{fest}} - B_{\text{fest}}$ ist.

So findet man für das Gleichgewicht $A + B \rightarrow AB$, wenn die spezifische Wärme von AB bei konstantem Volumen $\frac{7}{2}R$ ist⁵⁹⁾:

$$(49) \quad \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = \frac{\nu}{d^3 N} \sqrt{\frac{m_A m_B}{m_{AB} \cdot 8\pi k T}} e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Hier ist ν die Schwingungszahl der Atome im Molekül gegeneinander, d ihr Abstand. Ist die Temperatur so niedrig, daß die Schwingung fehlt, also $\nu = \frac{5}{2}R$, so gilt

$$(49') \quad \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = \frac{1}{d^3 N h} \sqrt{\frac{m_A m_B}{m_{AB} \cdot 8\pi}} \cdot k T e^{-\frac{Q_0}{RT}}.$$

Nernst¹³⁾ 60) hat seine Näherungsformel (43) auch auf die vorliegenden Gasgleichgewichte angewandt. Man erhält dann z. B.

$$(50) \quad \lg K_p = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{3,5}{R} \lg T \sum (a - b) + \frac{T}{R} \sum (a\beta_A - b\beta_B) \\ + 2,30 \sum (a\Gamma'_A - b\Gamma'_B),$$

wo Γ' die im Anschluß an (43) definierten „konventionellen“ chemischen Konstanten bedeuten.

Auf Grund dieser und der genauen Formel sind zahlreiche Reaktionen berechnet und in Einklang mit den Messungen befunden worden.⁶¹⁾

59) O. Stern, Ann. Phys. 44 (1914), p. 497.

60) W. Nernst, Z. f. El. 15 (1909), p. 546.

61) Außer der bei Jellinek und der oben angeführten Literatur siehe noch W. Nernst, Berl. Ber. 1909, p. 247, Z. f. El. 22 (1916), p. 185; O. Brill, Z. f. ph.

d) *Statistische Bedeutung*^{61a)} und *allgemeine Diskussion*. Zu den abgeleiteten Formeln kann man auch folgendermaßen kommen. Es liege wieder der einfache Fall der Dissoziation vor. Dann vergleiche man nach Nr. 5 c die Raumteile, die einem Partikel A zur Verfügung stehen, wenn es frei ist, mit jenen, die ihm zur Verfügung stehen, wenn es mit einem Atom B zum Molekül zusammentritt. Hierzu kommen noch Faktoren, die davon herrühren, daß die relative Häufigkeit der verschiedenen Zellen im μ Raum sich mit der Temperatur verschieden stark ändert, was sich in verschiedener spezifischer Wärme äußert. Ein solcher Faktor ist z. B. im einatomigen Gas $\sqrt{2\pi mkT^3}$ (s. Nr. 5 gegen Ende). Endlich tritt noch eine e -Potenz hinzu, die die Wärmelösung für $T = 0$ enthält.

Die Zahl der freien und gebundenen Atome A ist den so erhaltenen Wahrscheinlichkeiten proportional. So erhält man wieder (49).⁵⁹⁾

Man kann in jenen Gebieten, wo γ , temperaturunabhängig ist, schreiben

$$K_c = e^{\Sigma(aI_A - bI_B)} T^{\Sigma a\gamma_A - b\gamma_B} e^{-\frac{Q_c}{RT}},$$

welche Formel von *Gibbs*⁶²⁾ stammt, nur ist bei ihm die Konstante noch nicht gedeutet. Die letzte e -Potenz rührt von der Arbeit her, die jedes einzelne Molekül beim Übergang aus dem einen in den andern Zustand leisten muß. Wenn $\sum a = \sum b$ ist, dann ist häufig dieses Glied allein entscheidend, da die Größenordnung aller γ und I ähnlich ist. Dagegen ist bei $\sum a \leq \sum b$ das Gleichgewicht nach der Seite der größeren Summe verschoben, *entgegen dem Berthelotschen Prinzip*. Der Faktor mit T tritt (bei genügend hoher Temperatur) ganz allgemein (auch bei heterogenen Gleichgewichten) dann und nur dann auf, wenn die spezifische Wärme der entstandenen Stoffe von der der verschwundenen verschieden ist. Er rührt daher, daß die für die spezifischen Wärmen entscheidenden Summen (Integrale) über $G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}$ verschieden sind und sich daher die Wahrscheinlichkeiten mit der Temperatur verschieden ändern. Die Konstante endlich ist wesentlich durch die Differenz der Entropiekonstanten und γ bestimmt.

Ch. 57 (1907), p. 721; *H. v. Wartenberg*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 366, Z. f. El. 20 (1914), p. 443; *H. Budde*, Z. f. anorg. Ch. 78 (1912), p. 169; *W. Siegel*, Z. f. ph. Ch. 87 (1914), p. 641; *A. Langen*, Z. f. El. 25 (1919), p. 25.

61a) S. auch *L. Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie, 2. Bd., Leipzig 1898, p. 177f., auch Anm. 24).

62) *J. W. Gibbs*, l. c. p. 203.

9. Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen.⁶³⁾ Die Zahl derjenigen Gasreaktionen, die ohne Einfluß der Gefäßwände gut meßbar verlaufen, ist nicht sehr groß, die meisten neueren Messungen stammen von *M. Bodenstein* und seinen Schülern.

Es ist bisher nur eine *monomolekulare Reaktion*, nämlich der Zerfall von PH_3 , gemessen⁶⁴⁾, bei den sonst gemessenen Umsetzungen höherer Ordnung ist stets mindestens ein zusammengesetztes Molekül beteiligt. Die Geschwindigkeit nimmt mit der Temperatur stark zu.

Schon in den ersten *kinetischen Ableitungen* des Dissoziationsgleichgewichtes stecken auch Formeln für die Geschwindigkeit. *Jäger*⁶⁵⁾ nimmt an, daß zwei Atome nur dann zu Molekülen zusammentreten können, wenn ihre relative Geschwindigkeit unter einer Grenze liegt, während Zerfall eintritt, wenn die Energie des Moleküls genügend groß ist. Das gibt unter Umständen negative Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit. *Goldschmidt* und *Krüger*⁶⁶⁾ gehen von der monomolekularen Reaktion aus, ersterer nimmt an, daß alle Moleküle, deren Energie eine bestimmte Grenze übersteigt, mit konstanter Geschwindigkeit zerfallen, während *Krüger* diese der fortschreitenden Geschwindigkeit der Atome, also \sqrt{T} proportional setzt. Bimolekular wird nur die Vereinigung von Atomen betrachtet, wobei jeder Zusammenstoß Verbindung ergibt.

*Trautz*⁶⁷⁾ hat zahlreiche theoretische und experimentelle hierher gehörige Arbeiten veröffentlicht. Sein leitender Gedanke ist, daß die Geschwindigkeit eines Vorgangs nur von den Ausgangsstoffen bedingt ist, was sich kaum aufrechterhalten läßt; sie hängt auch vom Vorgang ab.

Für die bimolekularen Prozesse setzt er die Geschwindigkeit gleich der Stoßzahl der aktiven Moleküle, deren Bruchteil $e^{-\frac{q}{RT}}$ be-

63) Literatur siehe bei *K. Jellinek*, Phys. Chem. der Gasreaktionen. Leipzig 1913, p. 711f. Ferner Anm. 44, 64, 67; *K. Sachtleben*, Diss. Hannover 1915.

64) *M. Trautz* u. *D. S. Bhandarkar*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 95.

65) *L. Natanson*, Wied. Ann. 38 (1889), p. 288; *G. Jäger*, Wien. Ber. 100 (1891), p. 1182; 104 (1895), p. 671; *Z. Klemensiewicz*, Bull. Ac. Krakau 1914, p. 312.

66) *H. Goldschmidt*, Phys. Z. 10 (1909), p. 206, 421; *F. Krüger*, Gött. Nachr. 1908, p. 318.

67) *M. Trautz*, Z. f. El. 15 (1909), p. 692; 18 (1912), p. 513; 18 (1912), p. 908; 21 (1915), p. 118; 22 (1916), p. 104; 25 (1919), p. 4; Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 496; 68 (1910), p. 295, 637, 76 (1911), p. 129; Ber. Heidelberger Ak. Abt. A, 1915, 2. Abh.; 1917, 3. Abh.; Z. f. anorg. Ch. 88 (1914), p. 285; 93 (1915), p. 177; 95 (1916), p. 79; 96 (1916), p. 1; 97 (1917), p. 113, 127, 241; 102 (1917), p. 81, 149; 104 (1918), p. 169. In seiner letzten Arbeit, Z. f. Phys. 2 (1920), p. 117, 296, nimmt auch *Trautz* unseren Standpunkt ein.

trage (q Aktivierungswärme). Auch den monomolekularen Zerfall setzt er proportional der Stoßzahl der gebundenen Atome gegeneinander, doch scheinen alle Ansätze für diesen Fall wegen des unbekanntem Quantenmechanismus derzeit zwecklos. Eine große Rolle spielt in seinen Arbeiten die Diskussion des Einflusses der spezifischen Wärme.

Der Stand des Problems ist nun folgender: Bei *bimolekularen* Reaktionen ist jedenfalls die Geschwindigkeit gleich der *Stoßzahl* der *aktiven* Moleküle, evtl. multipliziert mit einem „sterischen Faktor“ der Größenordnung 1, der wohl von den geometrischen Verhältnissen abhängt und nötig ist, um nach (36) den richtigen Wert für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante zu erhalten. Die Hauptaufgabe liegt in der Beantwortung der Frage, wann ein Teilchen aktiv ist, wobei wieder die *Aktivierungswärme* der hauptsächlich bestimmende Faktor ist. Unter der Annahme des Gleichgewichts zwischen aktiven und nicht aktiven Teilchen ist

$$(51) \quad \lg \frac{C_A}{C_i} = -\frac{q}{RT} + \int \frac{\gamma_A - \gamma_i}{RT} dT + 2,30(\Gamma_A - \Gamma_i)$$

(Γ chem. Konstante).

Hierbei können wir folgende Fälle unterscheiden:

Bei Stößen von Atomen untereinander werden allgemein alle Stöße als wirksam angenommen, wenn überhaupt Verbindung eintritt, was bei exothermen Reaktionen der Fall ist. Doch wäre es immerhin bei hohen T ($RT > Q$) möglich, daß dies nicht mehr richtig wäre. Dann würde die Bildungsgeschwindigkeit abnehmen. Messungen liegen nicht vor.⁶⁸⁾

Trifft ein Atom mit einem Molekül zusammen, und wird bei der Bildung der neuen Verbindung Wärme frei, so wollen wir annehmen, daß wieder jeder Stoß zur Vereinigung führt. Diese Annahme wurde von *Nernst*⁶⁹⁾ zur Deutung gewisser photochemischer Beobachtungen gemacht und hat sich auch weiterhin bewährt.

Auch hat *Langmuir* gezeigt⁷⁰⁾, daß sich Wolframdampf bei jedem Auftreffen auf ein Stickstoffmolekül mit ihm zu WN_2 vereinigt.

Ist die Verbindung endotherm, so ist die Annahme plausibel⁷¹⁾,

68) Vielleicht mit Ausnahme von $2N \rightleftharpoons N_2$, *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 86 (1912), p. 262, auch *J. Langmuir* meint das Bestehen von H Atomen annehmen zu müssen, dieselben scheinen aber an der Wand adsorbiert zu sein, *J. Am. Chem. Soc.* 34 (1912), p. 1310; s. auch *A. Koenig*, Z. f. El. 21 (1915), p. 267.

69) *W. Nernst*, Z. f. El. 24 (1918), p. 335.

70) *J. Langmuir*, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913), p. 931.

71) *K. Herzfeld*, Z. f. El. 25 (1919), p. 301; *Ann. Phys.* 59 (1919), p. 635. Diese Annahme ist mit der vorherigen insofern verknüpft, als beim Auftreten

daß nur die Stöße zur Vereinigung führen, bei denen die kinetische Energie hinreicht, die (negative) Bildungswärme zu liefern. Hierbei kann entweder die gegenseitige Gesamtgeschwindigkeit oder nur die in der Zentralenrichtung in Betracht kommen. Der Bruchteil der wirklichen Stöße ist entsprechend $(1 + \frac{Q}{RT}) e^{-\frac{Q}{RT}}$ oder $e^{-\frac{Q}{RT}}$. Auf Grund dieser Annahmen hat sich die Bromwasserstoffbildung gut erklären lassen.^{71a)}

Wenn zwei Moleküle zusammentreffen, ist nur bekannt, daß bei exothermen Reaktionen ein kleiner Bruchteil, der stark mit der Temperatur zunimmt, zur Verbindung führt.⁷²⁾

Bei *monomolekularen Zerfällen* läßt sich nachträglich aus der Annahme über die Bildungsgeschwindigkeit des Moleküls aus den Atomen und der Gleichgewichtsformel die Zerfallsgeschwindigkeit ableiten^{71) 72a)}

$$-\frac{dC}{dT} = C \cdot \frac{s^2 k T}{d^2 h} P,$$

wo s die Radiensumme der Atome beim Stoß, d ihren Abstand im Molekül und $P = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) e^{-\frac{Q}{RT}}$ den Bruchteil der Moleküle bedeutet, deren Energie gleich der Bildungswärme Q ist. (Hier ist vorausgesetzt, daß der Rotation die spez. Wärme R zukommt.)

Nun ist noch der *Einfluß der Rotations- und Schwingungsbestandteile der spezifischen Wärmen* zu besprechen, der nach (18) und (46a) in der Gleichgewichtskonstanten in der Form

$$(52) \quad e^{-\int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT(\gamma_1 - \gamma_2)} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT\gamma$$

steckt. Aus (31), (32) folgt, daß $e^{-\int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T dT(\gamma_1 - \gamma_2)}$ die Zunahme der Gesamtwahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes bedeutet.

Das Auftreten der spezifischen Wärmen bedeutet also eine Zunahme der Geschwindigkeit eines Vorganges mit der Abnahme der Wahrscheinlichkeit des Ausgangsstoffes oder der Zunahme der Wahrscheinlichkeit des Endstoffes; welches von beiden eintritt, läßt sich

einer Aktivierungswärme > 0 im ersteren Fall auch hier die Aktivierungswärme um den gleichen Betrag zu erhöhen ist.

71a) Siehe auch *J. Christiansen*, Kgl. Danskes Vid. sels. Math. fys. Medd. I (1919), p. 14.

72) *M. Bodenstein*, Z. f. ph. Ch. 29 (1899), p. 295; *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 87 (1912), Nr. 302.

72a) Siehe auch *E. K. Rideal*, Phil. Mag. 40 (1920), p. 461.

thermodynamisch nicht entscheiden, da ja nur das Verhältnis der Geschwindigkeit von Reaktion und Gegenreaktion feststeht. Zahlenmäßige Diskussion ergibt für solche Vorgänge, bei denen ein Atom mit einem Molekül reagiert und der eine Elementarvorgang exotherm, der andere endotherm ist, daß vermutlich beide Einflüsse gleichzeitig auf den endothermen Vorgang und nur auf diesen wirken, was sich so deuten läßt, daß ein bestimmter *innerer Zustand des reagierenden Moleküls* nur in einen bestimmten Zustand des neuen Moleküls übergehen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur ändert dies die Zahlenwerte der Reaktionsgeschwindigkeit in der Größenordnung nicht.

Etwas anders als in den besprochenen Arbeiten geht *Polanyi*⁷³⁾ bei der Berechnung der HBr-Bildung vor, indem er die Geschwindigkeiten proportional der Gesamtwahrscheinlichkeit im Gleichgewicht setzt (vgl. Nr. 5). Seine Endformeln sind praktisch die gleichen wie in der Anm. 71 zitierten Arbeit.

Doch liegt hier noch eine prinzipielle Schwierigkeit vor, nämlich die Frage, woher das Molekül die zum Zerfall nötige *Energie* nimmt. Daß es zum Zerfall *nicht* durch die *Stöße* anderer Moleküle *angeregt* wird, folgt aus der Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Zusatz fremder Gase. Doch könnte es immerhin die Energie durch Stöße erhalten. Nun kann man durch Verdünnen stets die Zahl der Stöße gegenüber der aus der monomolekularen Formel folgenden Zahl der Zersetzungen beliebig herabsetzen. Dann müßte also bei genügender Verdünnung stets eine Abweichung vom monomolekularen Gesetz auftreten, weil nicht mehr genug Energie nachgeliefert wird. *Polanyi*⁷⁴⁾ glaubte zeigen zu können, daß das nicht der Fall ist, und schloß zuerst daraus, daß die Energie durch Strahlung geliefert wird. Doch scheint dieser Ausweg auf Schwierigkeiten und Widersprüche zu führen.⁷⁵⁾

Endlich sei erwähnt, daß manche Reaktionen nur in Anwesenheit von Wasserdampf (oder bestimmter anderer Gase) mit merkbarer Geschwindigkeit gehen; die Erklärung dürfte in der Bildung von Zwischenprodukten liegen.⁷⁶⁾

73) *M. Polanyi*, Z. f. El. 26 (1920), p. 49, 228, 231; Z. f. Phys. 2 (1920), p. 90.

74) *M. Polanyi*, Z. f. Phys. 1 (1920), p. 337.

75) *W. M. C. Lewis*, Phil. Mag. 39 (1920), p. 26; *M. Polanyi*, Z. f. Phys. 3 (1920), p. 31.

76) *H. Dixon*, J. Chem. Soc. 49 (1886), p. 94; *H. B. Baker*, Proc. Chem. Soc. 1893, p. 129, J. Chem. Soc. 65 (1894), p. 611.

III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

a) Das Potential von Lösungen. Gleichgewichte neutraler Moleküle.

10. Verdünnte Lösungen. Betrachten wir eine homogene Substanz, in welcher ein Bestandteil in überwiegender Menge vorhanden ist, so nennen wir diesen das Lösungsmittel, die andern die gelösten Stoffe, das ganze eine verdünnte Lösung. In der Volumeneinheit seien n_0 Mol des Lösungsmittels, $n_1 \dots$ der gelösten Stoffe enthalten. Wir bilden die Größe $\frac{V}{n_0}$ und nehmen an, daß sie nach den kleinen Größen $\frac{n_1}{n_0}$ in eine Reihe entwickelbar ist. Diese Reihe brechen wir nach dem *linearen* Gliede ab. Dies bedeutet, daß wir nur die Wirkungen der gelösten Stoffe auf das Lösungsmittel, nicht die der gelösten Stoffe aufeinander beibehalten, denn diese wären proportional $\frac{n_1}{n_0} \frac{n_2}{n_0}$. Bis zu welchen Mengenverhältnissen das erlaubt ist, kann nur die Erfahrung lehren, andererseits kann man aus der Gültigkeitsgrenze der so abgeleiteten Gesetze die Entfernung entnehmen, auf welche gelöste Moleküle noch merkbar aufeinander wirken.⁷⁷⁾ Unter diesen Annahmen ist

$$(53) \quad \frac{V}{n_0} = v_0 + v_1 \frac{n_1}{n_0} + \dots \quad \text{oder} \quad V = v_0 n_0 + v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots$$

Wir wollen jetzt die ξ -Funktion der Mischung, bezogen auf die reinen festen Komponenten beim absoluten Nullpunkt, berechnen. Dazu bestimmen wir zuerst die Änderung von ξ , wenn wir die ganze Lösung L durch Volumenvergrößerung (Druckverminderung) isotherm in ein Gemisch idealer Gase G überführen. Es ist

$$\begin{aligned} \xi_L - \xi_G &= U_L - U_G - T(S_L - S_G) + (pV)_L - (pV)_G \\ &= U_L - U_G - T \int_G^L \frac{dU + p dV}{T} + (pV)_L - (pV)_G \\ &= (pV)_L - (pV)_G - \int_G^L p dV = \int_G^L V dp \\ &= n_0 \int_G^L v_0 dp + n_1 \int_G^L v_1 dp + \dots \end{aligned}$$

⁷⁷⁾ Setzt man die Grenze für Salzlösungen zu 1-facher Normalität ($\frac{n_1}{n_0} = 13 \cdot 10^{-3}$) so wird der Abstand $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm.