

## 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\_0478

**LOG Titel:** 8. 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 these 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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.**<sup>58)</sup> a) *Reaktionsisotherme*. In einem Gasgemisch sei eine chemische Umsetzung möglich, bei der  $a_1$  Moleküle  $A_1$ ,  $a_2$  Moleküle  $A_2 \dots$  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.<sup>11)</sup>

Eine Dissoziation wird bei Druckverminderung vollständiger.

b) *Reaktionsisochore*. Aus (46a), (46a') 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 (46a), (46a'), aber mit unbekanntem Integrationskonstanten. Die Kenntnis der  $\gamma$  und  $U$  genügt also zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, nicht aber ihres absoluten Wertes.

c) *Anwendung des Nernstschen Wärmethereoms.* 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  $\frac{7}{2}R$  ist<sup>59)</sup>:

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

Hier ist  $\nu$  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

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

Nernst<sup>13)</sup> 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  $\Gamma'$  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.<sup>61)</sup>

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*<sup>61a)</sup> 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  $\mu$  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).<sup>59)</sup>

Man kann in jenen Gebieten, wo  $\gamma$ , 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*<sup>62)</sup> 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  $\gamma$  und  $I$  ähnlich ist. Dagegen ist bei  $\sum a \lesseqgtr \sum b$  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  $\gamma$  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.