

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_0479

LOG Titel: 9. Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen

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

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.