

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_0522

LOG Titel: 44. Chemische Umsetzungen zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase mit zwei Komponenten

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

Das *Nernstsche* Theorem gestattet die vollständige Berechnung der Gleichgewichte. Es ist nach Einsetzen von (18) und (44) in (129)

$$(131) \lg C_1^{a_1} C_2^{a_2} = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} (a_1 \gamma_{1v} + a_2 \gamma_{2v}) \lg T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_s dT \\ + a_1 \frac{S_1^0 - \gamma_{1p}}{R} + a_2 \frac{S_2^0 - \gamma_{2p}}{R},$$

wo S^0 die Entropiekonstanten, Q_0 die Wärmetönung bei $T = 0$ bedeutet. Im Fall 2 ist einfach a_2 negativ zu rechnen.

Die Gleichung ist an zahlreichen Fällen geprüft und hat stets zur Übereinstimmung geführt.³⁷⁴⁾

44. Chemische Umsetzungen zwischen zwei festen und einer gasförmigen Phase mit zwei Komponenten. Das System ist univariant, bei gegebenem T (oder p) ist alles festgelegt, natürlich unabhängig von der Menge des festen Stoffes. Wegen der Häufigkeit des Vorkommens [Dampfdruck von kristallwasserhaltigen Salzen, Dissoziation ($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$), Oxydation ($\text{Me} + n\text{O}_2 = \text{MeO}_{2n}$)] hat diese Gruppe früh die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, die Konstanz des Zersetzungsdruckes wurde schon 1844 von *Mitscherlich* ausgesprochen, dann von *Debray* auf Grund ungenügender Versuche neuerlich behauptet, aber von anderen bekämpft. Für kristallwasserhaltige Stoffe wurde der Satz dann von *Pareau*, für CaCO_3 von *Le Chatelier* experimentell bewiesen. Seitdem wurden zahlreiche andere Untersuchungen ausgeführt.³⁷⁵⁾ Die Thermodynamik wurde von *A. Horstmann*³⁷³⁾ und unabhängig von *Peslin* und *Montier* auf den Vorgang angewandt, die zeigten, daß wie bei der gewöhnlichen Verdampfung die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung gilt. Diese letztere wurde zuerst von *Frowein* geprüft.³⁷⁶⁾

C. R. 92 (1881), p. 919; 94 (1882), p. 958; 95 (1882), p. 1355; 96 (1883), p. 340, 643, 708; *A. Naumann*, Lieb. Ann. 160 (1871), p. 1; *J. Walker* u. *J. S. Lumsden*, J. Chem. Soc. 71 (1897), p. 428. Weitere Literatur siehe bei *K. Jellinek*, Phys. Chemie der Gasreaktionen, Leipzig 1913.

374) *W. Nernst*, Gött. Nachr. 1906, p. 1; *H. v. Wartenberg*, Z. f. anorg. Ch. 52 (1907), p. 299; Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 366; 67 (1909), p. 446; Z. f. El. 18 (1912), p. 658; *F. Pollitzer*, Z. f. anorg. Ch. 64 (1909), p. 121; *F. Koref*, Z. f. anorg. Ch. 66 (1910), p. 73.

375) *E. Mitscherlich*, Lehrbuch der Chemie I, 4. Aufl., Berlin 1844, p. 565; *H. Debray*, Paris C. R. 64 (1867), p. 603; 66 (1868), p. 194; *H. Le Chatelier*, Paris C. R. 102 (1886), p. 1243; *A. H. Pareau*, Wied. Ann. 1 (1877), p. 39; *J. L. Andrae*, Z. f. ph. Ch. 7 (1891), p. 241.

376) *Peslin*, Ann. chim. phys. 24 (1871), p. 208; *J. Moutier*, Paris C. R. 72 (1871), p. 759; *P. C. F. Frowein*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 5.

Es gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$(132) \quad \mu_2^{(s)} + (a_1 - a_2)(\mu^0 + RT \lg C) = \mu_1^{(s)},$$

wo a_1 die Molekülzahl des Gases in der Phase 1, a_2 in der Phase 2 ist. Wie man sieht, hängt C von den Potentialen der beiden festen Phasen ab; haben wir z. B. Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ einmal neben $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, andererseits neben wasserfreiem Salz, so ist in beiden Fällen die Dampfdruckkurve ganz verschieden.

Bei drei Hydraten mit a_1, a_2, a_3 Wassermolekülen gilt, wie aus (132) sofort folgt, für die drei jetzt möglichen Kombinationen der festen Hydrate $C_{13}^{a_1-a_2} C_{23}^{a_2-a_3} = C_{13}^{a_1-a_3}$, wo die unteren Indizes die gleichzeitig vorhandenen Phasen angeben.

Ist dagegen nur eine feste Phase vorhanden, so ist das System bivariant, es ist kein festes p bei gegebenem T vorgeschrieben. Wenn p_0 der Gleichgewichtsdruck der Kohlensäure über $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ ist, so kann über CaCO_3 ohne CaO Kohlensäure bei beliebigem $p > p_0$ vorhanden sein, über CaO ohne CaCO_3 bei beliebigem $p < p_0$.³⁷⁷⁾ Doch scheint der Druck p_0 auch überschreitbar zu sein. Diese Übersättigung wird durch einen Keim der anderen festen Phase aufgehoben, dessen Wirkung von Punkt zu Punkt allmählich fortzuschreiten scheint.^{378) 368)}

Auch auf (132) läßt sich das *Nernstsche* Theorem ohne weiteres anwenden und ergibt

$$(133) \quad (a_1 - a_2) \lg C = - \frac{Q_0}{RT} + (a_1 - a_2) \frac{\gamma_0}{R} \lg T \\ + \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_2 - \gamma_1) dT + (a_1 - a_2) \frac{S^0 - \gamma_p}{R} + \frac{p(V_1 - V_2)}{RT},$$

wobei das letzte Glied meist zu vernachlässigen ist.

Häufig wird auch die *Nernstsche* Näherungsformel (43) benutzt und dann (133) für $a_1 - a_2 = 1$ geschrieben:

$$(134) \quad \lg^{10} p = - \frac{Q_0}{4,51 T} + 1,75 \lg^{10} T + \Gamma_1'.$$

377) *W. Ostwald*, Lehrb. 2. Aufl. II, p. 539. Diese Verhältnisse sind zuerst von *H. W. B. Roozeboom*, Rec. trav. chim. 4 (1886), p. 108, 355; 8 (1889), p. 55; Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 41 klar ausgesprochen worden.

378) *C. Pape*, Pogg. Ann. 124 (1865), p. 329; *M. Faraday*, Experimental-untersuchungen über Elektrizität (1833), § 656, deutsch Berlin 1889, p. 175; Ostwalds Klass. 87, p. 33; *D. Gernez*, Paris C. R. 78 (1874), p. 68; *C. v. Hauer*, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1877, p. 63. Man sehe auch die Theorie der Verwitterungsgeschwindigkeit bei *Ch. Boulanger* u. *G. Urbain*, Paris C. R. 155 (1912), p. 1246; 156 (1913), p. 135.

Hier ist erstens $\frac{\gamma_p}{R} \lg T + \frac{S^0 - \gamma_p}{R} + \lg R$ durch $1,75 \lg T + 2,30 I_1'$ ersetzt, was wenig ausmacht. Zweitens ist aber das Integral vernachlässigt, was bei tiefen Temperaturen, für die *Nernst* ursprünglich seine Näherung angewandt wissen wollte, exakt ist. Später wurde die Formel aber besonders bei hohen T angewandt, wobei der Fehler merklich wird.

Im übrigen hat sich das Gesetz (133) bei den sehr zahlreichen Prüfungen gut bestätigt.³⁷⁹⁾

Nach dem gleichen Schema erhält man die Gleichgewichtsbedingung zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern zu

$$(135) \quad \sum \lg C = \frac{1}{RT} (-\sum \mu^0 + \sum \mu^{(s)}),$$

wo μ_0 aus (43), (44), $\mu^{(s)}$ aus (18) einzusetzen ist.

Entsprechend (Nr. 26a) kann man durch Nullsetzen der Potentialdifferenz von festen Phasen die Umwandlungstemperatur erhalten.

45. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Bei den heterogenen Reaktionen hat man die Geschwindigkeit zu unterscheiden, mit der sich a) das eigentliche Gleichgewicht an der Grenzfläche einstellt und b) die Geschwindigkeit, mit der die Grenzfläche durch Diffusion mit der übrigen Masse ins Gleichgewicht kommt. Normalerweise ist nun nach *Noyes* und *Whitney*³⁸⁰⁾ sowie *Nernst*³⁸¹⁾ die letztere Geschwindigkeit die allein in Betracht kommende, nur in Ausnahmefällen, wo entweder die Diffusion stark beschleunigt oder die Oberflächenreaktion durch Verdünnung sehr verlangsamt ist, läßt sich die andere Geschwindigkeit bestimmen.

Endlich kommen auch Fälle vor, wo der heterogenen Reaktion eine so langsame Reaktion in der einen homogenen Phase vorgeschaltet ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit nichts ausmacht, sondern die homogene Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Hierher gehören einige heterogene Gasreaktionen.³⁸²⁾

a) *Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion.* *J. Langmuir*³⁸³⁾ hat die Oxydation glühenden Wolframs bei so tiefen Drucken untersucht, daß die Sauerstoffmolekeln direkt von der Glashülle kommend

379) *O. Brill*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 721; *H. Schottky*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 415; *A. Siggel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 340; *W. Nernst*, Berl. Ber. 1910, p. 262.

380) *A. A. Noyes* u. *W. R. Whitney*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 689.

381) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 52.

382) *M. Bodenstein* u. *W. Karo*, Z. f. ph. Ch. 75 (1911), p. 30.

383) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 105; Z. f. anorg. Ch. 85 (1914), p. 261; Phys. Rev. 8 (1916), p. 156.