

Thermodynamische Berechnung der Affinität einiger technisch wichtiger Gasreaktionen

Von

HARALD SCHEIBEL

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Einleitung.

Die Berechnung der Affinität oder der Gleichgewichtskonstante von Gasreaktionen bei beliebigen Temperaturen kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen: Einmal nach den Formeln der klassischen Thermodynamik, wobei der Wert der thermodynamisch unbestimmten Integrationskonstante J aus der experimentellen Bestimmung der Affinität oder der Gleichgewichtskonstante bei einer Temperatur ermittelt werden muß; zweitens nach den mittels des NERNSTSCHEN Wärmethorems abgeleiteten Gleichungen, wobei die Integrationskonstante die algebraische Summe der chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer ist. In diesem zweiten Falle hat man wieder zwei Möglichkeiten: Man kann die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur entweder durch eine Reihenentwicklung oder durch eine rationale Funktion, wie sie von EINSTEIN und DEBYE aufgestellt wurden, ausdrücken und hat dann je nachdem die „konventionellen“ oder die „wahren“ chemischen Konstanten zu verwenden. Im folgenden soll nun zunächst kurz eine allgemeine Ableitung der drei Formeltypen gegeben werden. Dann werden diese Formeln auf eine Anzahl technisch wichtiger Gasreaktionen angewendet und durch den Vergleich der so berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten mit den experimentell gefundenen die Brauchbarkeit der verschiedenen Formeln geprüft.

A. Allgemeine Ableitung der verschiedenen Formeltypen.

1. Die ältere thermodynamische Berechnungsweise.

Um die bekannte VAN'T HOFFSCHE Gleichung der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q_T}{RT^2}$$

über ein größeres Temperaturintervall integrieren zu können, muß man die Änderung der Wärmetönung Q_T mit der Temperatur kennen. Diese ist nach dem KIRCHHOFFSCHEN Gesetz gegeben durch:

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_p \cdot dT,$$

worin $\Sigma n C_p$ die Differenz der spezifischen Wärmen der Anfangs- und Endstoffe darstellt. Wenn man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen durch eine Potenzreihe der allgemeinen Form

$$C_p = C_p^0 + bT + cT^2 + \dots$$

ausdrückt, so erhält man für Q_T die Beziehung:

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_p^0 \cdot dT + \int_0^T \Sigma n b T \cdot dT + \dots$$

worin $\Sigma n C_p^0$, $\Sigma n b$. . . usw. die algebraischen Summen der entsprechenden Glieder C_p^0 , b , . . . aus den Formeln für die spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer sind. Bei den folgenden Berechnungen wurde stets nur die lineare Beziehung verwendet; einerseits, um die Formeln nicht zu unübersichtlich zu gestalten, andererseits, um festzustellen, inwieweit auch die vereinfachten Formeln praktisch brauchbar sind. Die obige Gleichung der Reaktionsisochore erhält jetzt die Form

$$d \ln K = - \frac{Q_0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} - \frac{\Sigma n C_p^0}{R} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{\Sigma n b}{R} \cdot dT$$

bzw. integriert:

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma n C_p^0}{R} \cdot \ln T - \frac{\Sigma n b}{R} \cdot T + \text{Konst.}$$

Nach Einsetzen von $1 \cdot 985 \text{ cal}$ für R und Division durch $2 \cdot 3$ zur Verwandlung der natürlichen Logarithmen in dekadische und Einführen von $J \cdot 2 \cdot 3$ für Konst. erhalten wir für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur den im folgenden als I bezeichneten Ausdruck:

¹ C_p^0 bedeutet die spezifische Wärme der Gase beim absoluten Nullpunkt. Da in den meisten Fällen eine lineare Beziehung den Temperaturverlauf der sp. Wärmen mit genügender Genauigkeit wiedergibt und höhere Glieder selten bekannt sind, pflegt man die Reihenentwicklung meist nach dem Glied bT abzubrechen.

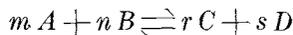
$$\log K = \frac{Q_0}{4 \cdot 57 T} - \frac{\sum n C_p^0}{1 \cdot 985} \cdot \log T - \frac{\sum n b}{4 \cdot 57} \cdot T + J. \quad (\text{I})$$

Wenn die Gleichgewichtskonstante K für eine bestimmte Temperatur bekannt ist, so kann daraus die Integrationskonstante berechnet werden, deren Kenntnis die Berechnung des Gleichgewichtes für jede beliebige Temperatur ermöglicht.

Für die Affinität A ergibt sich nun, da $A = RT \ln K$ ist, folgende Beziehung:

$$A = Q_0 - \sum n C_p^0 \cdot 2 \cdot 3 T \log T - \sum n b T^2 + J \cdot 2 \cdot 3 RT,$$

für den Fall, daß alle reagierenden und erzeugten Gase unter dem Druck einer Atmosphäre stehen. Für den Fall der allgemeinen Reaktion



kommt in obiger Gleichung auf der rechten Seite noch ein Glied

$$RT \ln \frac{p(A)^m \cdot p(B)^n}{p(C)^r \cdot p(D)^s}$$

hinzu, das dem Arbeitsgewinn (-verlust) bei der Expansion (Kompression) der reagierenden (erzeugten) Gase auf den Druck einer Atmosphäre Rechnung trägt, so daß die Formel nunmehr lautet:

$$A = Q_0 - \sum n C_p^0 \cdot 2 \cdot 3 T \log T - \sum n b T^2 + J \cdot 2 \cdot 3 RT + \\ + 2 \cdot 3 RT \log \frac{p(A)^m \cdot p(B)^n}{p(C)^r \cdot p(D)^s}.$$

Im Falle heterogener Reaktionen erscheinen im letzten Glied nur die nur als Gase an der Reaktion teilnehmenden Stoffe, da der Dampfdruck der festen oder flüssigen Stoffe im Gleichgewicht mit ihrem Dampf konstant ist. Die Integrationskonstante kann man wieder berechnen, wenn man die Affinität der Reaktion bei einer bestimmten Temperatur kennt.

Nach den Formeln der klassischen Thermodynamik kann also eine Gleichung für die Abhängigkeit der Affinität oder der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion von der Temperatur nur aufgestellt werden, wenn eine dieser Größen bei einer Temperatur durch eine experimentelle Bestimmung bekannt ist.

2. Die Berechnung unter Zugrundelegung des NERNSTSCHEM Wärmethorems².

a) Entwicklung von C_p in einer Potenzreihe.

Die Grundannahme des NERNSTSCHEM Wärmethorems besagt, daß die maximale Arbeit A und die Wärmetönung Q eines chemischen Prozesses nicht erst beim absoluten Nullpunkt einander gleich werden, sondern sich bereits etwas oberhalb desselben asymptotisch nähern; die Temperaturkoeffizienten beider Eigenschaften konvergieren für $T = 0$ gegen Null. Mit Hilfe dieser Annahme läßt sich die Affinität kondensierter Systeme lediglich aus thermischen Daten berechnen; die Integrationskonstante wird gleich Null und es gilt die Formel:

$$A = Q_0 - \Sigma n b T^2.$$

Das Gleichgewicht zwischen einem festen oder flüssigen Stoff und seinem Dampf ist aber durch die Dampfdruckformel gegeben, die in integrierter Form lautet:

$$\ln \pi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_p^0 - c^0}{R} \cdot \ln T + \frac{b - b_f}{R} \cdot T + j. \text{ }^3$$

Nach einem allgemeinen thermodynamischen Prinzip, dem Satze von der Vertretbarkeit der Phasen, muß in einem System, in dem sich Gleichgewicht eingestellt hat, sowohl zwischen den verschiedenen als auch innerhalb der einzelnen Phasen Gleichgewicht herrschen. Man kann nun jede im kondensierten System vor sich gehende Reaktion sich so abspielen lassen, daß man die Ausgangsstoffe zuerst verdampft, sie im gasförmigen Zustand reagieren läßt und die Endprodukte wieder kondensiert. Dann läßt sich die Affinität im gasförmigen Zustand aus der bekannten Affinität im kondensierten Zustand und den Dampfdruckformeln berechnen und man erhält:

² Ausführliche Darstellung siehe bei POLLITZER, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNSTSCHEM Wärmethorem, Stuttgart 1912, Enke.

³ In dieser Formel bedeuten: π den Dampfdruck, λ_0 die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt, C_p^0 , c^0 , b und b_f die spez. Wärme und ihre Temperaturkoeffizienten für das Gas bzw. das Kondensat und j eine Integrationskonstante.

$$A = Q_0 - \Sigma n C_p^0 T \ln T - \Sigma n b T^2 - \Sigma n j \cdot 2 \cdot 3 R T, ^4$$

so daß die thermodynamisch unbestimmte Konstante J auf eine Summe von Integrationskonstanten aus Dampfdruckformeln zurückgeführt ist, die für jedes Gas bestimmt werden können.

NERNST setzt ferner für alle Gase C_p^0 gleich 3·5; es wird daher

$$Q_T = Q_0 + \Sigma n 3 \cdot 5 T + \Sigma n b T^2.$$

Die vollständige Gleichung für die Affinität der früher betrachteten Reaktion lautet dann also nach NERNST:

$$A = Q_0 - \Sigma n 3 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3 T \log T - \Sigma n b T^2 - \Sigma n j \cdot 2 \cdot 3 R T + \\ + 2 \cdot 3 R T \log \frac{p(A)^m \cdot p(B)^n}{p(C)^r \cdot p(D)^s}.$$

Im Gleichgewicht wird die freie Energie gleich Null und es ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante der Ausdruck

$$\log K_p^s = \log \frac{p(C)^r \cdot p(D)^s}{p(A)^m \cdot p(B)^n} = \frac{Q_0}{4 \cdot 57 T} - \Sigma n \cdot 1 \cdot 75 \log T - \\ - \frac{\Sigma n b}{4 \cdot 57} \cdot T - \Sigma n j, \quad (\text{II})$$

der hier und im folgenden immer als II bezeichnet sei.

$\Sigma n b$ läßt sich, wenn man die spez. Wärmen der teilnehmenden Gase C_p' bei einer Temperatur T' kennt, nach der einfachen Beziehung

$$\Sigma n b = \frac{\Sigma n C_p' - \Sigma n 3 \cdot 5}{2 \cdot T'}$$

berechnen. Nehmen an der Reaktion auch feste oder flüssige Stoffe teil, so nimmt dieses Glied die Form an:

⁴ In dieser Formel bedeutet Σn die Differenz zwischen der Anzahl der verschwindenden und entstehenden Gasmole (die in Molen ausgedrückte Kontraktion) und $\Sigma n j$ die algebraische Summe der konventionellen chemischen Konstanten; diese Konstanten sind nur zu verwenden, wenn $C_p^0 = 3 \cdot 5$ gesetzt wird, und sind bereits so berechnet, daß sie unmittelbar in der Gleichung für $\log K_p$ verwendet werden können. Sie müssen daher in der Affinitätsgleichung mit $2 \cdot 3 R T$ multipliziert werden. (Siehe Tabelle 1, Seite 191.)

⁵ Da es sich bei den folgenden Berechnungen fast immer um das Bildungsgleichgewicht eines Stoffes handeln wird, sollen die bei einer Reaktion sich bildenden Stoffe immer in den Zähler der Gleichgewichtskonstante gesetzt werden.

$$\Sigma(n b + n_f b_f) = \frac{\Sigma n C_p' + \Sigma n_f C_f' - \Sigma n 3.5}{2 \cdot T},$$

wobei sich die Summation Σn nur über die Anzahl der Gasmole, die Summation Σn_f über die festen oder flüssigen Stoffe zu erstrecken hat. Das Glied $\Sigma n 3.5$ wird durch die Teilnahme fester oder flüssiger Stoffe an der Reaktion nicht beeinflusst, da nach dem NERNSTSCHEM Wärmethorem die spezifischen Wärmen aller festen oder flüssigen Stoffe beim absoluten Nullpunkt gleich Null werden.

b) Darstellung von C_p durch eine rationale Funktion.

Die Molekularwärme der Gase kann aber auch durch eine Funktion der Art

$$C_p = C_p^0 + \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

dargestellt werden. Für $\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ wird meist die PLANCK-EINSTEINSCH

Formel $c = R \cdot \frac{e^{\frac{\Theta}{T}} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2}$ verwendet. Die sogenannte charakteristische

Temperatur Θ ist mit dem PLANCKSCHEN Wirkungsquantum h , der LOSCHMIDTSCHEN Zahl N_0 , der Gaskonstante R und der Frequenz der Atomschwingung ν durch die Beziehung

$$\Theta = \frac{h \nu \cdot N_0}{R}$$

verbunden. ν ist aus den ultraroten Absorptionsbanden der betreffenden Körper erreichbar⁶. Treten mehrere verschiedene Schwingungen auf, wie es bei mehratomigen Gasen der Fall ist, und ist dementsprechend der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen ein komplizierterer, so muß die Funktion $\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ mehrfach, und zwar jeweils mit den entsprechenden Θ -Werten verwendet und jedesmal mit der Anzahl der Freiheitsgrade der betreffenden Schwingung multipliziert werden.

Die Berechnung der Affinität geschieht nun wie folgt:

Wenn wir von der durch Verknüpfung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik erhaltenen bekannten Beziehung zwischen Affinität A und Wärmetönung Q_T eines chemischen Prozesses und der Temperatur T :

⁶ Siehe MECKE, Sammlung Eucken, Bd. 20, 1929.

$$A - Q_T = T \cdot \frac{dA}{dT}$$

ausgehen, so gelangen wir nach Multiplikation mit $-\frac{dT}{T^2}$ zu

$$\frac{Q_T \cdot dT}{T^2} = \frac{A \cdot dT - T \cdot dA}{T^2} = -d\left(\frac{A}{T}\right),$$

daher ist

$$A = -T \int_0^T \frac{Q_T \cdot dT}{T^2} - J \cdot T.$$

Wenn wir nun für $Q_T = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_p \cdot dT$ einsetzen, so ergibt sich:

$$A = Q_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma n C_p \cdot dT - JT.$$

Für C_p setzen wir nun den oben gegebenen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen ein und erhalten

$$A = Q_0 - \Sigma n C_p^0 T \ln T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma n \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot dT - JT + \\ + RT \ln \frac{p(A)^m \cdot p(B)^n}{p(C)^r \cdot p(D)^s},$$

wobei das letzte Glied wieder der Expansions- und Kompressionsarbeit der reagierenden und erzeugten Gase Rechnung trägt.

Das Integral der Summe $\Sigma n \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ist gleich der Summe der Integrale der einzelnen Funktionen. In Tabellen⁷ sind die Werte von $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot dT$ für alle praktisch in Betracht kommenden Werte von $\frac{\Theta}{T}$ verzeichnet, was die Handhabung dieser Formeln sehr ver-

⁷ NERNST, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl. 1924; LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. chem. Tabellen, 1. Ergänzungsband 1930. Dort sind die

Funktionen $\int_0^T \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot dT$ mit $\frac{E}{T}$ und $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \cdot dT$ mit $\frac{F}{T}$ bezeichnet,

doch ist zu bemerken, daß sich die Zahlen der erwähnten Tabellen auf 3 $\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ (für 3 Freiheitsgrade) beziehen und daher durch 3 zu dividieren sind.

einfacht. Um zur Formel für $\log K$ zu kommen, schaffen wir das letzte Glied nach links und erhalten, da $A = 0$ wird, nach Division durch $2 \cdot 3 RT$, die hier und im folgenden als III bezeichnete Beziehung

$$\log K = \frac{Q_0}{4 \cdot 57 T} - \frac{\sum n C_p^0}{1 \cdot 985} \cdot \log T - \frac{1}{4 \cdot 57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum n \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \cdot dT - \sum i, \text{ (III)}$$

in der für $\frac{J}{4 \cdot 57}$ die Summe der wahren chemischen Konstanten $\sum i^8$ gesetzt wird. Wenn an der Reaktion feste oder flüssige Stoffe teilnehmen, so bleibt aus dem früher (unter 2a) erwähnten Grunde $\sum n C_p^0$ unverändert; doch muß der Wärmehalt dieser Stoffe in das

Glied $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum n \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \cdot dT$ aufgenommen werden. Die betreffenden

Zahlen sind für die wichtigsten Stoffe in den MIETHINGSCHEN Tabellen⁹ enthalten.

Damit sind die drei Formeltypen gegeben, nach denen im folgenden die Berechnung der Gasgleichgewichte durchgeführt wird. Man sieht, daß sich Formel I unmittelbar nur auf Reaktionen anwenden läßt, deren Gleichgewichtskonstante oder Affinität bei mindestens einer Temperatur bekannt ist. Gleichwohl kann man auch für Gleichgewichte, die sich der direkten experimentellen Bestimmung entziehen, Gleichungen nach Formel I aufstellen, indem man diese Gleichgewichte auf andere, experimentell bestimmte zurückführt (siehe im folgenden Abschnitt 1 c, 2, 3). Bei der Berechnung nach Formel II und III ist man von experimentellen Daten über Gleichgewicht oder Affinität unabhängig; man kann diese Formeln auf alle Reaktionen anwenden, von denen man nur die Wärmetönung sowie die spezifischen Wärmen und die chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer kennt. Auch hier kann man natürlich, wie bei Formel I, neue Affinitätsgleichungen durch Addition oder Subtraktion schon bekannter Gleichungen erhalten, wobei man selbstverständlich zu genau denselben Gleichungen kommt wie bei direkter Anwendung der Formeln.

⁸ Hier sind die wahren chemischen Konstanten zu verwenden, die aus Dampfdruckmessungen, gewonnen werden.

⁹ H. MIETHING, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmehalts fester Körper.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die konventionellen und wahren chemischen Konstanten, wie wir sie bei Anwendung der Formeln II und III benötigen, in Tabelle 2 die für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen verwendeten Formeln zusammengestellt.

Tabelle 1.
Chemische Konstanten der Gase.

Gas	konv. chem. Konst.	wahre Konst.	Gas	konv. chem. Konst.	wahre Konst.
H ₂	1·6	-3·685	HCl	3·0	-0·40
N ₂	2·6	-0·153	NO	3·5	0·52
O ₂	2·8	0·547	CO ₂	3·2	0·90
CO	3·5	-0·075	NH ₃	3·3	-1·46
Cl ₂	3·1	1·65	H ₂ O	3·6	-1·937

Tabelle 2.
Spezifische Wärmen pro Mol.

N ₂ , O ₂ , CO, NO	$C_p = 6·65 + 0·0010 T$	LEWIS und RANDALL ¹⁰
H ₂ , HCl	$C_p = 6·50 + 0·0009 T$	„ „ „
Cl ₂	$C_p = 6·50 + 0·0040 T$	„ „ „
H ₂ O	$C_p = 8·81 + 0·0038 T$	nach „ „ „ umgerechnet
CO ₂	$C_p = 7·50 + 0·0042 T$	„ „ „
NH ₃	$C_p = 8·05 + 0·0070 T$	„ HABER ¹¹ umgerechnet
C	$C_p = 1·82 + 0·0047 T$	SCHLÄPFNER und DEBRUNNER ¹²

$\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) =$ Funktionen für die spezifischen Wärmen ¹³:

$$\text{O}_2 \quad C_p = 6·96 + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right) \quad \text{HCl} \quad C_p = 6·96 + \varphi\left(\frac{4220}{T}\right)$$

$$\text{H}_2 \quad C_p = 6·96 + \varphi\left(\frac{4800}{T}\right) \quad \text{Cl}_2 \quad C_p = 6·96 + \varphi\left(\frac{830}{T}\right)$$

¹⁰ LEWIS und RANDALL (Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1912, S. 1128). Den Formeln dieser Autoren passen sich gut die Beobachtungen von DIXON und GREENWOOD, Proc. Roy. Soc. London A 105, 1924, S. 199 (für N₂ und CO₂); LEDUC, Chem. Reviews 6, 1929, S. 1 (für H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, HCl); SCHEEL und HEUSE, Sitzb. Pr. Ak. Wiss. Berlin (für N₂, CO, H₂, O₂) und PARTINGTON, Proc. Roy. Soc. London A 100, 1922, S. 27, (für CO₂) an, weshalb meinen Berechnungen die Formeln von L. und R. zugrunde gelegt wurden.

¹¹ HABER, Z. Elektrochem. 21, 1915, S. 228.

¹² SCHLÄPFNER und DEBRUNNER, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 31.

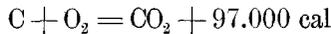
¹³ EUCKEN, Band VIII des Handbuchs der Experimentalphysik von Wien-Harms.

$$\begin{aligned} \text{N}_2 \quad C_p &= 6.96 + \varphi \left(\frac{3800}{T} \right) & \text{CO}_2 \quad C_p &= 7.95 + 2\varphi \left(\frac{960}{T} \right) + \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \\ \text{NO} \quad C_p &= 6.96 + \varphi \left(\frac{2720}{T} \right) & \text{H}_2\text{O} \quad C_p &= 7.95 + \varphi \left(\frac{2260}{T} \right) + 2\varphi \left(\frac{5000}{T} \right) \\ \text{CO} \quad C_p &= 6.96 + \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) & \text{NH}_3 \quad C_p &= 7.95 + \varphi \left(\frac{1370}{T} \right) + 2\varphi \left(\frac{2400}{T} \right) + 3\varphi \left(\frac{5000}{T} \right) \end{aligned}$$

B. Anwendung der Formeln I, II und III auf einige Gasreaktionen.

1. Die Verbrennung von Kohle zu Kohlendioxyd.

Die Affinität der Reaktion



entzieht sich der direkten Beobachtung. Sie kann jedoch aus der Differenz der Affinitäten der beiden Reaktionen

$$\begin{array}{r} 2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 136.000 \text{ cal} \\ 2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2 + 39.000 \text{ cal} \\ \hline \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97.000 \text{ cal} \end{array}$$

ermittelt werden.

a) Die Reaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$.

Wir wollen also zunächst die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäurebildung aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff berechnen und an diesem Beispiel ausführlich die Anwendung der drei verschiedenen Formeln zeigen. Die Wärmetönung bei Zimmertemperatur $T = 291^\circ$ beträgt für die Bildung von zwei Molen Kohlendioxyd 136.000 cal.

Bei Berechnung nach Formel I ist zu setzen:

$$\begin{aligned} \Sigma n C_p^0 &= 2 C_p^0 \text{CO} + C_p^0 \text{O}_2 - 2 \cdot C_p^0 \text{CO}_2 = 3 \cdot 6.65 - 2 \cdot 7.50 = 4.95 \\ \Sigma n b &= 2 \cdot 0.0010 + 0.0010 - 2 \cdot 0.0042 = -0.0054. \end{aligned}$$

Daher wird

$$Q_T = 136.000 = Q_0 + 4.95 \cdot 291 - 0.0054 \cdot 291^2,$$

woraus sich Q_0 zu 135.020 cal berechnet. Die Gleichung für $\log K_p$ lautet dann:

$$\log K_p = \log \frac{p(\text{CO}_2)^2}{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{135.020}{4.57T} - \frac{4.95}{1.98} \cdot \log T + \frac{0.0054T}{4.57} + J.$$

Aus den Messungen von NERNST und WARTENBERG über den Dissoziationsgrad der Kohlensäure (siehe Tabelle 3) läßt sich

die Integrationskonstante zu -3.01 als Mittelwert der Daten bei verschiedener Temperatur errechnen¹⁴. Für die Gleichkonstante der Kohlensäuredissoziation gilt also:

$$\log K_p = \frac{\log p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2} = -\frac{29.500}{T} + 2.50 \log T - 0.0012 T + 3.01$$

und für die Affinität der Kohlensäurebildung aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff:

$$A = 135.020 - 11.39 T \log T + 0.0054 T^2 - 13.76 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2}.$$

Nach Formel II ist die Berechnung wie folgt:

Für die Kohlensäurebildung ist die Differenz der verschwindenden und entstehenden Gasmole $\Sigma n = 2 + 1 - 2 = 1$, $\Sigma n j$, die Differenz der konventionellen chemischen Konstanten $2.3 \cdot 5 + 2.8 - 2.3 \cdot 2 = 3.4$. $\Sigma n b$ berechnet sich nach

$$\frac{2 C_p'(\text{CO}) + C_p'(\text{O}_2) - 2 C_p'(\text{CO}_2) - \Sigma n \cdot 3.5}{2 \cdot T'}$$

für $T = 291$ zu $\frac{20.82 - 17.56 - 3.5}{2 \cdot 291} = -0.0004$. Daher wird in der Gleichung für Q_0 : $136.000 = Q_0 + 3.5 \cdot 291 - 0.0004 \cdot 291^2$, woraus für Q_0 135.020 cal folgt. Die Gleichung für die Affinität der Kohlensäurebildung lautet daher

$$A = 135.020 - 3.5 \cdot 2.3 T \log T + 0.0004 T^2 - 3.4 \cdot 4.57 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2}$$

und für die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäuredissoziation gilt:

$$\log K_p = -\frac{29.500}{T} + 1.75 \log T - 0.00009 T^2 + 3.4.$$

Nach Formel III ergibt sich:

$$Q_T = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_p dT = Q_0 + \Sigma n C_p^0 \cdot T + \int_0^T \Sigma n \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \cdot dT$$

¹⁴ Eine solche Mittelwertberechnung ist, falls Messungen für ein Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen vorliegen, zweckmäßig, um allfällige Fehler zu vermeiden.

$$136.000 = Q_0 + (2.6 \cdot 96 + 6 \cdot 96 - 2.6 \cdot 96) \cdot 291 + \\ + \int_0^{291} \left[2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{960}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT.$$

Die Werte von $\int_0^T \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \cdot dT$ sind wieder in den vorerwähnten Tabellen zusammengestellt. Aus diesen Tabellen folgt für das Integral: $(2.0 \cdot 00053 + 0 \cdot 0001 - 4.0 \cdot 251 - 2.0 \cdot 032 - 2.0 \cdot 0002) \cdot 291 = -3 \cdot 10$, Q_0 wird daher gleich 134.285. Die Summe der wahren chemischen Konstanten ist $2 \cdot (-0 \cdot 075) + 0 \cdot 547 - 2 \cdot 0 \cdot 90 = -1 \cdot 403$. Die Gleichung für die Affinität der Kohlensäurebildung lautet dann

$$A = 134.285 - 6 \cdot 96 \cdot 2 \cdot 3 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) + \right. \\ \left. + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{960}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT + \\ + 1 \cdot 403 \cdot 4 \cdot 57 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2}$$

und für die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäuredissoziation:

$$\log K_p = -\frac{29.380}{T} + 3 \cdot 5 \log T + \frac{1}{4 \cdot 57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - \right. \\ \left. - 4 \varphi \left(\frac{960}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT - 1 \cdot 403.$$

Die Werte für das Integral $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \cdot dT$ sind ebenfalls in den

Tabellen verzeichnet.

In der folgenden Tabelle 3 sind die von NERNST und WARTENBERG¹⁵ beobachteten Werte für $\log K_p$ und den Dissoziationsgrad der Kohlensäure den nach Formeln I, II und III dafür berechneten Werten gegenübergestellt. Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Gleichgewichtskonstante geschieht wie folgt:

$$p(\text{CO})^2 = P \left(\frac{x}{2+x} \right)^2, \quad p(\text{O}_2) = P \left(\frac{x}{2+x} \right), \quad p(\text{CO}_2)^2 = P \left(\frac{1-x}{2+x} \right)^2;$$

¹⁵ NERNST und v. WARTENBERG, Z. physikal. Chemie 56, 1906, S. 513.

$$K_p = P \cdot \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2},$$

da x klein gegen 1 ist, wird für Atmosphärendruck ($P = 1$)
 $K = \frac{x^3}{2}$, $\log x = \frac{\log K + \log 2}{3}$.

Tabelle 3.

$t^\circ \text{C}$	T	log $K_p + 15$			Dissoziationsgrad in % = $100x$				
		beob.	ber. I	II	III	beob.	ber. I	II	III
1023	1300	1·57	1·53	1·02	0·52	0·0042	0·0041	0·0028	0·0019
1123	1400	3·23	3·34	2·69	2·25	0·015	0·016	0·010	0·007
1205	1478	4·21	4·23	3·48	3·24	0·032	0·032	0·024	0·015
1298	1565	5·12	4·96	4·99	4·44	0·064	0·056	0·060	0·038

Man sieht, daß sich die nach Formel I berechneten Werte am besten, die nach Formel II berechneten weniger gut den Beobachtungen anschließen, während die nach Formel III berechneten in diesem Falle durchwegs etwas zu niedrig sind.

b) Die Reaktion $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$.

Dieses sogenannte BOUDOUARDSCHE Gleichgewicht ist wegen seiner großen technischen Bedeutung (Generatorgasreaktion) gründlich studiert worden. In letzter Zeit wurden Messungen darüber von JELLINEK und DIETHELM¹⁶ angestellt, die auch die Beobachtungen früherer Autoren zusammengefaßt haben. Bei Anwendung unserer Formeln I bis III gelangen wir zu folgenden drei Gleichungen für

$$\log K_p = \log \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})^2}. \quad 17$$

Nach I¹⁸:

$$\log K_p = \frac{8410}{T} - 2 \cdot 01 \log T + 0 \cdot 0015 T - 4 \cdot 28,$$

wenn wir die Integrationskonstante aus den Daten von JELLINEK und DIETHELM zu $-4 \cdot 28$ berechnen.

¹⁶ JELLINEK und DIETHELM, Z. anorg. Chem. 124, 1922, S. 203.

¹⁷ Im folgenden soll auf die ausführliche Entwicklung der Formeln verzichtet werden; sie geht ja ohne weiteres aus der allgemeinen Ableitung (siehe Abschnitt A) und dem oben durchgerechneten Beispiel hervor. Ferner sind sämtliche Berechnungen nur auf 2 Dezimalen durchgeführt, da eine größere Genauigkeit für den Vergleich mit den Beobachtungen nicht erforderlich ist.

¹⁸ $\sum n C_p^0 = 3 \cdot 98$, $\sum n b = -0 \cdot 0069$, $Q_0 = 38 \cdot 510$.

Nach II¹⁹:

$$\log K_p = \frac{8370}{T} - 1.75 \log T + 0.0006 T - 3.8.$$

Nach III²⁰:

$$\log K_p = \frac{8070}{T} - 3.5 \log T - \frac{1}{4.57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) - C_p C - 2 \varphi \left(\frac{960}{T} \right) - \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] dT + 1.05.$$

In der nachstehenden Tabelle 4 ist der Vergleich der beobachteten und berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstante bei einigen Temperaturen durchgeführt.

Tabelle 4.

$t^\circ C$	T	$\log K_{\text{beob.}}$	$\log K_{\text{ber. I}}$	II	III
700	973	1.03—1	0.83—1	1.14—1	0.95—1
800	1073	0.23—1	0.09—1	0.33—1	0.16—1
900	1173	0.52—2	0.52—2	0.68—2	0.51—2
1000	1273	0.98—3	1.00—3	1.08—3	0.95—3

Hier zeigen alle drei Formeln befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die Formeln für die Affinität der betrachteten Reaktion lauten:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad A &= 38.510 - 9.15 T \log T + 0.0069 T^2 - 19.56 T + \\ &\quad + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} \\ \text{(II)} \quad A &= 38.230 - 8.05 T \log T + 0.0027 T^2 - 17.37 T + \\ &\quad + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} \\ \text{(III)} \quad A &= 36.890 - 16.05 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) - \right. \\ &\quad \left. - C_p C - 2 \varphi \left(\frac{960}{T} \right) - \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] dT + 4.80 T + \\ &\quad + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}. \end{aligned}$$

c) Die Reaktion $C + O_2 = CO_2$.

Die Affinität dieser Reaktion läßt sich nun aus der Differenz der Affinitäten der Reaktionen a) und b) berechnen. Sie ist also nach I

¹⁹ $\Sigma n = 1$, $\Sigma n_j = 3.8$, $\Sigma (n_b + n_f b_f) = -0.0027$, $Q_0 = 38.230$.

²⁰ $\Sigma n C_p^0 = 6.96$, $\Sigma n i = -1.05$, $\int_0^{291} \Sigma n C_p \cdot dT = 2110$, $Q_0 = 36.890$.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } A &= 135.020 - 11.39 T \log T + 0.0054 T^2 - 13.76 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2} \\
 \text{b) } A &= 38.510 - 9.15 T \log T + 0.0069 T^2 - 19.56 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}
 \end{aligned}$$

+

$$\text{c) } A = 96.510 - 2.24 T \log T - 0.0015 T^2 + 5.80 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)}$$

bzw. nach II ²¹:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } A &= 135.020 - 8.05 T \log T + 0.0004 T^2 - 15.54 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)} \\
 \text{b) } A &= 38.230 - 8.05 T \log T + 0.0027 T^2 - 17.37 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}
 \end{aligned}$$

+

$$\text{c) } A = 96.790 - 0.0023 T^2 + 1.83 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)}$$

und nach III ²¹:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } A &= 134.285 - 16.05 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \left[2\varphi \left(\frac{3100}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 4\varphi \left(\frac{960}{T} \right) - 2\varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - 2\varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT + 6.46 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2} \\
 \text{b) } A &= 36.890 - 16.05 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \left[2\varphi \left(\frac{3100}{T} \right) - C_p C - 2\varphi \left(\frac{960}{T} \right) - \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT + 4.80 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{CO})^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)^2}
 \end{aligned}$$

+

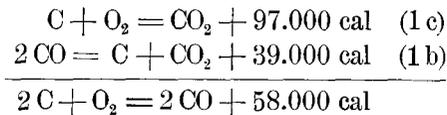
$$\text{c) } A = 97.395 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \left[C_p C + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 2\varphi \left(\frac{960}{T} \right) - \varphi \left(\frac{1720}{T} \right) - \varphi \left(\frac{3400}{T} \right) \right] \cdot dT + 1.66 T + 4.57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)}.$$

²¹ Wie schon Seite 190 bemerkt, kommt man selbstverständlich zu genau denselben Gleichungen, wenn man Formel II bzw. III direkt auf die betrachtete Reaktion anwendet; doch ist der hier gewählte Weg der bequemere.

Für $T = 291^\circ$, wo die Verbrennungswärme $Q = 97.000$ cal. beträgt, liefern diese Gleichungen für die maximale Arbeit 96.880, 96.380 und 97.777 cal für den Fall, daß der Anfangsdruck des Sauerstoffes und der Enddruck der Kohlensäure gleich sind. Da diese Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, so folgt, daß bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur praktisch die gesamte Verbrennungswärme in maximale Arbeit überführbar ist. Auch bei $T = 1000^\circ$, für welche Temperatur sich Q zu 98.980 bzw. 99.090 und 99.932 und A zu 94.290 bzw. 96.320 und 98.650 cal berechnet, ist dies noch der Fall.

2. Die Verbrennung von Kohle zu Kohlenmonoxyd.

Die freie Energie der Bildung von Kohlenmonoxyd aus Kohlenstoff und Sauerstoff kann wieder durch Kombination von zwei Affinitätsgleichungen berechnet werden.



Subtrahieren wir von der Affinitätsgleichung der Kohlendioxydbildung (1 c) die Gleichung der Generatorgasreaktion (1 b), so erhalten wir die Gleichung für freie Bildungsenergie von 2 Molen Kohlenmonoxyd. Die drei verschiedenen Formeln lauten:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad A &= 58.000 + 6 \cdot 91 T \log T - 0 \cdot 0084 T^2 + 25 \cdot 36 T + \\ &\quad + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO})^2} \\ \text{(II)} \quad A &= 58.560 + 8 \cdot 05 T \log T - 0 \cdot 0050 T^2 + 19 \cdot 20 T + \\ &\quad + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO})^2} \\ \text{(III)} \quad A &= 60.505 + 16 \cdot 05 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 C_p C + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - \right. \\ &\quad \left. - 2 \varphi \left(\frac{3100}{T} \right) \right] \cdot dT - 3 \cdot 14 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO})^2}. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zur früher besprochenen Reaktion der Kohlensäurebildung nimmt hier bekanntlich die Affinität mit steigender Temperatur stark zu, während die Wärmetönung langsam abnimmt, wie die Zahlen der nachstehenden Tabelle zeigen:

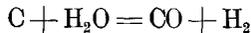
Tabelle 5.

T	I		II		III	
	A	Q	A	Q	A	Q
0	58.160	58.160	59.100	59.100	60.505	60.505
291	70.520	58.000	67.820	58.000	70.945	58.000
1000	95.880	52.610	92.570	54.600	103.115	47.850

Die Tabelle zeigt auch, daß grundsätzlich alle Formeln gleichwertig sind, doch scheint Formel III bei höheren Temperaturen unsicher zu werden.

3. Die Wassergasreaktion.

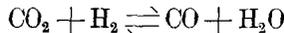
Bei der Bildung des Wassergases durch Reduktion von Wasser mit Kohle kommen die beiden Reaktionen



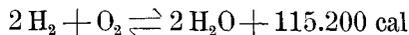
und



in Betracht, die zusammen das Gasgleichgewicht



ergeben. Die Affinität dieser letzteren Reaktion läßt sich berechnen, wenn man die Affinität der Bildung von Kohlensäure, Kohlenmonoxyd und Wasser kennt. Die beiden ersten der genannten Affinitäten wurden bereits berechnet; für die freie Bildungsenergie der Reaktion



erhält man in bekannter Weise:

$$\text{nach (I)}^{22}: A = 115.000 - 4.66 T \log T + 0.0048 T^2 - 3.64.4.57 + \\ + 4.57 T \log \frac{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2},$$

wenn man die Integrationskonstante aus den Messungen von NERNST und WARTENBERG^{22a} zu 3.64 errechnet, bzw.

$$\text{nach (II)}^{23}: A = 114.100 - 8.05 T \log T - 0.0019 T^2 + 5.48 T + \\ + 4.57 T \log \frac{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2}$$

und

²² $\sum n C_p^0 = 2.03$, $\sum n b = -0.0048$, $Q_0 = 115.000$.

^{22a} NERNST und WARTENBERG, Z. physikal. Chemie 56, 1906, S. 513.

²³ $\sum n = 1$, $\sum n j = -1.2$, $\sum n b = 0.0019$, $Q_0 = 114.100$.

$$\begin{aligned} \text{nach (III)}^{24}: A = 113.750 - 11 \cdot 45 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{4800}{T} \right) + \right. \\ \left. + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{2260}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{5000}{T} \right) \right] \cdot dT + 2 \cdot 95 \cdot 4 \cdot 57 T + \\ + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2}. \end{aligned}$$

Daher folgt für die Gleichgewichtskonstante der Wasserdampfdissoziation:

$$\begin{aligned} \text{(I) } \log K_p &= \log \frac{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2} = -\frac{25.200}{T} + 1 \cdot 02 \log T - \\ &\quad - 0 \cdot 0011 T + 3 \cdot 64 \\ \text{(II) } \log K_p &= -\frac{24.960}{T} + 1 \cdot 75 \log T + \\ &\quad + 0 \cdot 0004 T - 1 \cdot 2 \\ \text{(III) } \log K_p &= -\frac{24.880}{T} + 2 \cdot 50 \log T + \frac{1}{4 \cdot 57} \\ &\quad + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2 \varphi \left(\frac{4800}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{2260}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{5000}{T} \right) \right] \cdot dT - 2 \cdot 95. \end{aligned}$$

In der folgenden Tabelle sind wieder die berechneten und beobachteten Werte für $\log K_p$ sowie für den Dissoziationsgrad²⁵ verglichen. Es zeigt sich, daß Formel I die Beobachtungen noch am besten wiedergibt.

Tabelle 6.

$t^\circ \text{C}$	T	beob.	$\log K_p + 15$			Dissoziationsgrad 100 x in %			
			ber. I	II	III	beob.	ber. I	II	III
1027	1300	0.99	1.18	0.62	0.60	0.0027	0.0031	0.0020	0.0020
1124	1397	2.38	2.46	2.08	2.03	0.0078	0.0083	0.0062	0.0060
1227	1500	3.58	3.62	3.36	3.21	0.0197	0.0204	0.0166	0.0148
1288	1561	4.29	4.23	4.01	3.87	0.034	0.032	0.027	0.025

Die Gleichgewichtskonstante des Wassergasgleichgewichtes kann nun wieder aus den Gleichgewichtskonstanten der Bildung von je 1 Mol Wasser und Kohlenmonoxyd und 1 Mol Kohlensäure berechnet werden:

$$^{24} \Sigma n C_p^0 = 4 \cdot 98, \Sigma n i = -2 \cdot 95, \int_0^{291} \Sigma n C_p \cdot dT = 1450, Q_0 = 113.750.$$

²⁵ Die Berechnung des Dissoziationsgrades x geschieht analog wie bei Kohlensäure: $K = \frac{x^3}{2}, x = \sqrt[3]{2K}$.

$$\log \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}} + \log \frac{p(\text{CO})}{p(\text{O}_2)^{1/2}} - \log \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{O}_2)} = \log \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}.$$

Bequemer ist es, mit den Affinitätsgleichungen zu rechnen. Man erhält so nach I

$$\begin{array}{r} A(\text{H}_2\text{O}) = 57.500 - 2 \cdot 33 T \log T + 0 \cdot 0024 T^2 - 8 \cdot 31 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}}{p(\text{H}_2\text{O})} \\ + A(\text{CO}) = 29.000 + 3 \cdot 46 T \log T - 0 \cdot 0042 T^2 + 12 \cdot 68 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{O}_2)^{1/2}}{p(\text{CO})} \\ \hline 86.500 + 1 \cdot 13 T \log T - 0 \cdot 0018 T^2 + 4 \cdot 37 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})} \\ - A(\text{CO}_2) = 96.510 - 2 \cdot 24 T \log T - 0 \cdot 0015 T^2 + 5 \cdot 80 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{CO}_2)} \\ \hline \quad \quad \quad - \quad \quad \quad + \quad \quad \quad + \quad \quad \quad - \quad \quad \quad - \\ A = -10.010 + 3 \cdot 37 T \log T - 0 \cdot 0003 T^2 - 1 \cdot 43 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})} \end{array}$$

Auf demselben Wege gelangt man nach II zur Formel

$$A = -10.450 - 0 \cdot 0011 T^2 + 10 \cdot 49 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})}$$

und nach III zu

$$\begin{aligned} A = & -10.267 + 2 \cdot 30 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) + \varphi\left(\frac{1720}{T}\right) + \right. \\ & \left. + \varphi\left(\frac{3400}{T}\right) + \varphi\left(\frac{4800}{T}\right) - \varphi\left(\frac{3100}{T}\right) - \varphi\left(\frac{2260}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) \right] \cdot dT + \\ & + 3 \cdot 52 T + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO})}. \end{aligned}$$

Die Gleichungen für $\log K_p$ lauten demnach:

$$(I) \quad \log K_p = \log \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)} = -\frac{2190}{T} + 0 \cdot 738 \log T - 0 \cdot 000066 T - 0 \cdot 313$$

$$(II) \quad \log K_p = -\frac{2290}{T} - 0 \cdot 00024 T + 2 \cdot 30$$

$$\begin{aligned} (III) \quad \log K_p = & -\frac{2250}{T} + 0 \cdot 504 \log T - \frac{1}{4 \cdot 57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) + \right. \\ & \left. + \varphi\left(\frac{1720}{T}\right) + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right) + \varphi\left(\frac{4800}{T}\right) - \varphi\left(\frac{3100}{T}\right) - \varphi\left(\frac{2260}{T}\right) - \right. \\ & \left. - 2\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) \right] \cdot dT + 0 \cdot 773. \end{aligned}$$

In der nachstehenden Tabelle werden wieder die nach den drei Formeln berechneten Werte für $\log K_p$ den beobachteten

gegenübergestellt. Die Zahlen für die beobachteten Werte wurden den neuesten Messungen von NEUMANN und KÖHLER²⁶ entnommen.

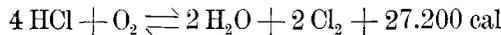
Tabelle 7.

$t^{\circ}\text{C}$	T	$\log K_p$ beob.	ber. I	II	III	IV
630	903	0·65—1	0·38—1	0·55—1	0·37—1	0·63—1
758	1031	0·89—1	0·71—1	0·83—1	0·62—1	0·89—1
860	1133	1·03—1	0·91—1	1·01—1	0·78—1	1·05—1
940	1213	1·15—1	1·07—1	1·13—1	0·88—1	1·16—1

Hier zeigt sich Formel II als die zuverlässigste, während die beiden anderen besonders bei tieferen Temperaturen versagen. NEUMANN und KÖHLER haben auch eine Formel für $\log K_d$ vom Typ III aufgestellt²⁷; die danach berechneten Werte sind in Spalte IV der obigen Tabelle verzeichnet. Allerdings sind in dieser Formel ältere Werte für die $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$ -Funktionen und die wahren chemischen Konstanten verwendet; trotzdem ist die Übereinstimmung besser als nach den neu berechneten Formeln.

4. DER DEACONSCHE CHLORPROZEß.

Die Anwendung der Formeln I, II und III auf die Reaktion



führt zu folgenden Gleichungen für die Affinität:

$$(I)^{28} \quad A = 25.120 - 19.62 T \log T + 0.0070 T^2 + 5.18.4.57 T + \\ + 4.57 T \log \frac{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)^2}$$

wenn man die Integrationskonstante aus den Messungen von VOGEL v. FALCKENSTEIN²⁹ zu 5·18 berechnet.

²⁶ NEUMANN und KÖHLER, Z. Elektrochem. 34, 218, 1928. Die Messungen dieser Autoren stimmen mit den älteren Beobachtungen von HAHN und PORTINGTON gut überein.

²⁷ $\log K_p = -\frac{9802}{4.576 T} + \frac{0.99}{1.987} \log T + \frac{1}{4.576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[\varphi\left(\frac{2260}{T}\right) + \right. \\ \left. + 2\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{3400}{T}\right) - \varphi\left(\frac{4800}{T}\right) \right] + 0.84.$

²⁸ $\Sigma n C_p^0 = 8.53$, $\Sigma n b = -0.0070$, $Q_0 = 25.120$.

²⁹ VOGEL v. FALCKENSTEIN, Z. physikal. Chem. 59, 1907, S. 314. Derselbe Autor gibt auch eine fünfgliedrige Formel für $\log K_p$ an, die jedoch die Beobachtungen nicht wesentlich besser wiedergibt als die hier abgeleitete Formel I.

$$(II)^{30} \quad A = 26.190 - 8 \cdot 05 T \log T + 0 \cdot 0052 T^2 - 1 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 57 T + \\ + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)^2}$$

$$(III)^{31} \quad A = 25.850 - 11 \cdot 45 T \log T - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[4 \varphi \left(\frac{4220}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - \right. \\ \left. - 2 \varphi \left(\frac{2260}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{5000}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{830}{T} \right) \right] \cdot dT + 0 \cdot 48 \cdot 4 \cdot 57 T + \\ + 4 \cdot 57 T \log \frac{p(\text{HCl})^4 p(\text{O}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)^2}.$$

Die Gleichungen für $\log K_p$ lauten dann

$$(I) \quad \log K_p = \log \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)^2}{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{5500}{T} - 4 \cdot 31 \log T + 0 \cdot 0015 T + \\ + 5 \cdot 18$$

$$(II) \quad \log K_p = \frac{5730}{T} - 1 \cdot 75 \log T + 0 \cdot 0011 T - \\ - 1 \cdot 4$$

$$(III) \quad \log K_p = \frac{5560}{T} - 2 \cdot 5 \log T - \frac{1}{4 \cdot 57} \\ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[4 \varphi \left(\frac{4220}{T} \right) + \varphi \left(\frac{3600}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{2260}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{5000}{T} \right) - \right. \\ \left. - 2 \varphi \left(\frac{830}{T} \right) \right] \cdot dT + 0 \cdot 48.$$

Die nachstehende Tabelle enthält für einige Temperaturen die beobachteten und berechneten Werte von $\log K_p$:

Tabelle 8.

$t^\circ C$	T	$\log K_p$ beob.	ber. I	II	III
419	692	1.52	1.74	2.67	1.90
480	753	1.34	1.13	2.01	1.20
600	873	0.00	0.93-1	0.98	0.07
650	923	0.60-1	0.55-1	0.63	0.71-1

Formel I gibt die Messungen befriedigend wieder, überraschenderweise auch Formel III; Formel II liefert dagegen durchwegs um fast eine Zehnerpotenz zu hohe Zahlen der Gleichgewichtskonstante (also um eine Einheit des Logarithmus), woraus geschlossen werden muß, daß in diesem Falle sich die in den Konstanten enthaltenen Fehler einsinnig in ungünstiger Weise summieren. Aus

³⁰ $\Sigma n = 1$, $\Sigma n j = 1 \cdot 4$, $\Sigma n b = -0 \cdot 0052$, $Q_0 = 26.190$.

³¹ $\Sigma n C_p^0 = 4 \cdot 96$, $\Sigma n i = -0 \cdot 48$, $\int_0^{291} \Sigma n C_p \cdot dT = 1350$, $Q_0 = 25.850$.

diesem Grunde scheint ganz allgemein die Zuverlässigkeit des Formeltyps II abzunehmen, wenn eine größere Anzahl von Molekülen an der Reaktion beteiligt ist ³².

5. Das Ammoniakgleichgewicht.

Die Reaktion



nach der die Darstellung von Ammoniak aus den Elementen erfolgt, ist wegen ihrer großen technischen Wichtigkeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Als maßgebend können wohl die letzten Messungen von HABER ³³ betrachtet werden; diese wurden auch zur Berechnung der Integrationskonstante bei Anwendung der Formel I herangezogen. Man erhält für $\log K_p$:

$$\text{nach (I) }^{34}: \log K_p = \log \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3} = \frac{4760}{T} - 5 \cdot 08 \log T + \\ + 0 \cdot 0022 T + 1 \cdot 72$$

$$\text{nach (II) }^{35}: \log K_p = \frac{4760}{T} - 3 \cdot 5 \log T - \\ - 0 \cdot 00002 T - 0 \cdot 8$$

$$\text{nach (III) }^{36}: \log K_p = \frac{4480}{T} - 5 \cdot 95 \log T - \frac{1}{4 \cdot 57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \left[\int_0^T \varphi \left(\frac{3800}{T} \right) + \right. \\ \left. + 3 \varphi \left(\frac{4800}{T} \right) - 2 \varphi \left(\frac{1370}{T} \right) - 4 \varphi \left(\frac{2400}{T} \right) - 6 \varphi \left(\frac{5000}{T} \right) \right] \cdot dT + 8 \cdot 28.$$

In der nachstehenden Tabelle 9 sind wieder die beobachteten und berechneten Werte von $\log K_p$ für einige Temperaturen verglichen.

Tabelle 9.

$t^\circ \text{C}$	T	$\log K_p$ beob.	ber. I	II	III
600	873	2·33—8	2·16—8	2·35—8	4·31—8
700	973	1·67	1·56	1·63	3·49
800	1073	1·10	1·14	1·03	2·91
900	1173	0·68	0·76	0·50	2·40

³² Es sei noch bemerkt, daß man die Affinität des Deaconprozesses auch aus der Differenz der freien Bildungsenergien von 4 Molen Salzsäure und 2 Molen Wasser berechnen kann.

³³ HABER, Z. Elektrochem. 21, 1915, S. 208.

³⁴ $\Sigma n C_p^0 = 10 \cdot 05$, $\Sigma n b = -0 \cdot 0103$, $Q_0 = 21.760 \text{ cal.}$

³⁵ $\Sigma n = 2$, $\Sigma n j = 0 \cdot 8$, $\Sigma n b = 0 \cdot 0001$, $Q_0 = 21.760 \text{ cal.}$

³⁶ $\Sigma n C_p^0 = 11 \cdot 91$, $\Sigma n i = -8 \cdot 28$, $\int_0^T \Sigma n C_p \cdot dT = 3340$, $Q_0 = 20.460 \text{ cal.}$

Die Werte von den Formeln I und II stimmen hier sehr gut mit den Beobachtungen überein, während Formel III vollkommen versagt; sie liefert um zwei Zehnerpotenzen zu hohe Resultate (in Temperaturen ausgedrückt beträgt die Differenz ungefähr 300°). Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß in Formel III die Integrationskonstante aus Dampfdruckmessungen abgeleitet ist, die mit Unsicherheiten behaftet sind, andererseits auf die noch mangelhaften Formeln für die spezifischen Wärmen.

6. Die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen.

Die Bildung von Stickoxyd erfolgt nach der endothermen Reaktion



Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante nach den Formeln I und II werden die Glieder $\sum n C_p^0$ und $\sum n b$ gleich Null, weil für alle drei Gase die gleichen Formeln für die spezifischen Wärmen gelten und die Molzahl sich bei der Reaktion nicht ändert. Daher ändert sich auch zwangsläufig Q_0 nicht mit der Temperatur. Es ergeben sich also die einfachen Beziehungen:

$$(I) \quad \log K_p = \log p \frac{(\text{NO})^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = -\frac{9420}{T} + 1.10,$$

wobei die Integrationskonstante aus den Messungen von NERNST³⁷ errechnet wurde. Bei Anwendung der Formel II erhalten wir, da $\sum n j = -1.6$ ist, die Gleichung

$$(II) \quad \log K_p = -\frac{9420}{T} + 1.6.$$

Auch in Formel III fällt das Glied mit $\sum n C_p^0$ fort, nicht aber das nächste, da die φ -Funktionen für die drei Gase verschiedene sind. Q_0 ist von Q_T nicht merklich verschieden; $\sum n i = -0.65$. Die Gleichung lautet demnach:

$$(III) \quad \log K_p = -\frac{9420}{T} - \frac{1}{4.57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left[\varphi\left(\frac{3800}{T}\right) + \right. \\ \left. + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{2720}{T}\right) \right] \cdot dT + 0.65.$$

Bezeichnet man mit x den Bruchteile Stickoxyd in Prozenten, der

³⁷ NERNST, Z. anorg. Chem. 49, 1906, S. 213.

sich bei einer bestimmten Temperatur aus atmosphärischer Luft bildet, so wird $K = \frac{x^2}{\left(79 \cdot 2 - \frac{x}{2}\right) \cdot \left(20 \cdot 8 - \frac{x}{2}\right)}$ oder für kleine Werte

von x , $K = \frac{x^2}{1646}$, $x = \sqrt{1646 \cdot K}$.

In der nachfolgenden Tabelle sind die von NERNST beobachteten Werte von x mit den für einige Temperaturen berechneten verglichen.

Tabelle 10.

$t^\circ \text{C}$	T	x beob.	x ber. I	II	III
1538	1811	0·37	0·36	0·65	0·24
1760	2033	0·64	0·69	1·23	0·47
1922	2195	0·97	1·02	1·95	0·72
2307	2580	2·05	1·91	3·89	1·53

Formel I gibt die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen; die Werte von Formel II sind zu hoch, weil die Summe der chemischen Konstanten zu groß ist. Als verhältnismäßig gut ist auch die Übereinstimmung nach Formel III zu bezeichnen, besonders im Hinblick darauf, daß die Werte von Θ für Stickstoff und Stickoxyd noch recht unsicher sind.

C. Zusammenfassung.

Es werden zuerst die Wege erörtert, auf denen die Affinität und die Gleichgewichtskonstante von homogenen und heterogenen Gasreaktionen berechnet werden können und die betreffenden Formeln kurz allgemein abgeleitet. Dann wird an dem Beispiel der Kohlensäuredissoziation die Anwendung der drei Formelarten ausführlich gezeigt und die Gleichgewichtskonstanten einiger technisch wichtiger Gasreaktionen werden berechnet. Der Vergleich der berechneten Werte mit den beobachteten zeigt, daß im allgemeinen die nach der älteren thermodynamischen Formel I berechneten Gleichungen die Beobachtungen am besten wiedergeben. Es ist dies ja schon deshalb der Fall, weil diese Formel durch die Art der Berechnung der Integrationskonstante am engsten mit den Messungen verknüpft ist und allfällig vorhandene Fehler bei der Bestimmung der Konstante kompensiert werden. Diese Gleichungen sind also, eben weil sie zum Teil empirischer Natur sind, für den praktischen technischen Gebrauch derzeit noch am geeignetsten. Im Gegensatz zu Formel I beruhen die Formeln II und III nur auf theoretischen Voraussetzungen. Sie er-

möglichen die Berechnung der Affinität von Gasreaktionen lediglich aus thermischen Daten und je einem Punkt der Dampfdruckkurven der betreffenden Stoffe. Bei der Langwierigkeit der theoretischen Ableitungen und der häufig notwendigen Übertragung von Annahmen, die streng nur für Idealfälle gelten, auf die Wirklichkeit ist es natürlich nicht zu vermeiden, daß Fehler auftreten. Auch sind häufig, um die Formeln nicht allzu kompliziert zu gestalten, Vernachlässigungen von kleineren Gliedern notwendig, was in manchen Fällen auch dazu beitragen mag, daß die theoretischen Formeln der Wirklichkeit nicht immer entsprechen.

Bei Verwendung von mehreren Korrektionsgliedern mit höheren Potenzen der Temperatur wird der Anschluß der theoretischen Formeln an die Beobachtung besser, die Formeln werden aber unübersichtlich und unhandlich im Gebrauch. Darum wurde in der vorliegenden Arbeit geprüft, inwieweit diese Formeln auch bei Vernachlässigung höherer Glieder praktisch brauchbar sind. Tatsächlich ist im allgemeinen die Übereinstimmung der nach den vereinfachten Formeln berechneten und der beobachteten Werte für die Gleichgewichtskonstanten immerhin eine noch befriedigende, was auch als Beweis für die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzungen gewertet werden kann. Im einzelnen betrachtet, gibt Formel III fast noch bessere Resultate als Formel II. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß wahrscheinlich die in letzterer Formel II verwendete Darstellung des Temperaturverlaufes der spezifischen Wärmen der Gase in einer Reihe der Form

$$C_p = 3.5 + bT + cT^2 + \dots$$

sich mehr von den experimentellen Daten entfernt und hier die ziemlichen Unsicherheiten dieser Daten stärker ins Gewicht fallen.

Anscheinend gibt die Zerlegung der spezifischen Wärmen in einen temperaturunabhängigen Teil C_p^0 und eine oder mehrere PLANCK-EINSTEIN-Funktionen

$$C_p = C_p^0 + n \varphi \left(\frac{\Theta}{T} \right) + n_1 \varphi \left(\frac{\Theta_1}{T} \right)$$

den wirklichen Verlauf der spezifischen Wärmen der Gase besser wieder. Doch sind auch hier noch manche Unsicherheiten vorhanden. So ist die Formel von PLANCK-EINSTEIN streng nur für einatomige feste Körper abgeleitet und ihre Übertragung auf Gase theoretisch nicht exakt begründet. Außerdem sind, besonders bei

mehratomigen Molekülen, noch häufig Zweifel darüber vorhanden, wieviel Freiheitsgrade den verschiedenen Schwingungen zukommen, d. h. also, mit welchem Zahlenfaktor die betreffende $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$ -Funktion zu multiplizieren ist. Doch ist zu erwarten, daß durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen eindeutig festgelegt werden wird; dann werden auch die jetzt noch manchmal etwas willkürlichen Annahmen darüber verschwinden und Formel III wird allein zur allgemeinen Verwendung geeignet sein. Man darf wohl mit Recht annehmen, daß dann auch die jetzt noch zum Teil vorhandenen Differenzen zwischen den experimentell gefundenen und den theoretisch berechneten Affinitäts- und Gleichgewichtsdaten aufgeklärt werden werden.

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Herrn Prof. Dr. ROBERT KREMANN in Graz für die Anregung zu derselben und die lebhafteste Anteilnahme daran meinen ergebensten Dank auszusprechen.
