

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der
Vereinigung von Jod und Wasserstoff**

Gottlob, Harry

1906

§1. Die Bestimmung der Reaktionsenergie

[urn:nbn:de:bsz:31-276016](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276016)

I. Theoretischer Teil.

§ 1. Die Bestimmung der Reaktionsenergie.

Eine der wesentlichsten Aufgaben der physikalischen Chemie besteht in der quantitativen Feststellung der Reaktionsenergie bei den chemischen Umsetzungen. Diese Aufgabe ist nur lösbar bei umkehrbaren Reaktionen, und die Lösung gelingt auf direktem Wege nur in jenen Fällen, in welchen man die Reaktion in zwei elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge zerlegen und demgemäß in einem umkehrbaren galvanischen Elemente ablaufen lassen kann. In diesem Falle ist die Reaktionsenergie, die nach dem Vorgange von v. Helmholtz meist die freie Energie genannt wird, gleich dem Produkt aus der E. M. K. des Elementes multipliziert mit der Anzahl der F (96 540 Coulomb), welche beim Umsatz molekularer Mengen im Stromkreis des Elementes bewegt wird.

Neben dem direkten Wege gibt es einen indirekten. Man kann die Lage des chemischen Gleichgewichtes experimentell ermitteln, indem man die Reaktion von beiden Seiten aus bis zum Gleichgewichte fortschreiten läßt. Die Reaktionsenergie für eine gegebene Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist mit Hilfe der Gleichgewichtslage leicht berechenbar, wenn die beteiligten Stoffe dem Gasgesetze folgen, was bei nicht zu konzentrierten Gasen und verdünnten Lösungen der Fall ist. Es gilt dann das van t'Hoff'sche Gesetz, nämlich

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu \ln c' \dots\dots\dots 1.$$

wo A die freie Energie, R die Gaskonstante (die für unsere weiteren Ausführungen mit dem Zahlenwert 1,98 angenommen werden soll), T die absolute Temperatur, K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei der Temperatur T, ν die Molekül-

zahlen der in Reaktion tretenden Stoffe und c' ihre Konzentration bedeuten soll. Ebenso ist das Gesetz, welches die Reaktions-Energie eines isothermen und umkehrbaren Umsatzes mit der Temperatur verknüpft, ein sehr einfaches. Es besitzt, wie v. Helmholtz gezeigt hat, die Form

$$A = Q_v + T \frac{dA}{dT} \dots\dots\dots 2.$$

In dieser Gleichung bedeutet, außer den schon erklärten Zeichen, Q_v die Wärmetönung der Reaktion bei konstant gehaltenen Volumen und der Quotient $\frac{dA}{dT}$ den Temperatur-Koeffizienten der Arbeitsfähigkeit, wie ihn Nernst bezeichnet. Es bezeichnet dabei dA die Arbeit, die mehr aufgewendet wird, wenn eine Reaktion, die bei der Temperatur T reversibel mit Leistung der Arbeit A verlaufen ist, bei der Temperatur $T + dT$ wieder rückgängig gemacht werden soll.

Diese v. Helmholtz'sche Differentialgleichung läßt sich auf die integrable Form bringen

$$\frac{d\frac{A}{T}}{dT} = -\frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 3.$$

Führt man Gleichung 1 in 3 ein, so folgt

$$\frac{d(R \ln K - R \sum \nu' \ln c')}{dT} = -\frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 4.$$

Da weder R , noch $\sum \nu'$, noch $\ln c'$ durch eine Änderung von dT bei konstanten Konzentrationen beeinflusst wird, so ist Gleichung 4 identisch mit

$$\frac{R \cdot d \ln K}{dT} = -\frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 5.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert

$$R \ln K = \text{konst} - \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 6.$$

Multipliziert man die beiden Seiten von 6 mit T und fügt rechts und links das Glied $- R \sum \nu' \ln c'$ hinzu, dann entsteht unter Berücksichtigung von Gleichung 1

$$A = RT \ln K - RT \sum \nu' \ln c' = \text{konst. } T - RT \sum \nu' \ln c' - T \int \frac{Q_v}{T^2} \dots\dots\dots 7.$$

Die Kenntnis der Abhängigkeit, in welcher die Wärmetönung von der Temperatur steht, ermöglicht die Ausführung der Integration. Für gewöhnlich genügt es, diese Abhängigkeit in der Form eines empirischen dreigliedrigen Ausdruckes

$$Q_v = Q_0 + \sigma_v' T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 8.$$

darzustellen, wo $\sigma_v' + \sigma'' T + \sigma''' T^2$ den Unterschied der mittleren spez. Wärmen der verschwindenden Stoffe insgesamt gegen die der entstehenden insgesamt darstellt.

Die mittlere spez. Wärme ist dabei zwischen dem absoluten 0 Punkt und T gemeint. Dabei kommt auf die Werte der spez. Wärmen abwärts von der tiefsten Beobachtungs-Temperatur nichts an, denn um richtige Werte für alle höheren Temperaturen zu erhalten, genügt, daß die spec. Wärmen oberhalb der niedrigsten Beobachtungs-Temperatur richtig sind, während für tiefere Temperaturen die Fiktion angewendet wird, daß die spec. Wärmen dort dieselben Werte haben, wie bei höherer Temperatur. Da die kalorimetrischen Daten für die Wärmetönung im allgemeinen für 15° C. bestimmt sind, andererseits Beobachtungen über Gasreaktionen, um die es sich ja hier in erster Linie handelt, bei höherer Temperatur angestellt zu werden pflegen, so genügt die experimentelle Kenntnis der Werte der spez. Wärmen von Zimmer-Temperatur aufwärts.

Mit Hilfe des Ausdruckes 8 erhält man bei der Integration:

$$A = \text{konst } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \frac{1}{2} \sigma''' T^3 - RT \sum \nu' \ln c' \dots \dots \dots 9.$$

Die Konstante dieses Ausdruckes, welche der Berechnung der Reaktions-Energie aus gegebenen Werten der Konzentration und der Temperatur im Wege steht, ist von der Wahl der Konzentrations-Einheiten abhängig. Wenn aber die Anzahl der entstehenden und verschwindenden Mole gleich ist, so verschwindet diese Abhängigkeit, da alsdann das Glied $\sum \nu' \ln c'$ bei jeder Wahl der Konzentrations-Einheiten dieselbe Größe behält. Van t'Hoff¹⁾ hat deshalb geglaubt, für diesen Fall der Konstanten den Wert 0 zuschreiben zu können. Haber²⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß dies theoretisch nicht zulässig

¹⁾ Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet. Leipzig 1904, 233.

²⁾ Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen II, Vorl. 44.

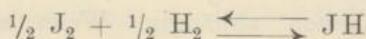
ist, da die Konstante noch vom Grad-Intervall der Skala, in der wir die Temperatur zählen, abhängig ist. Es wäre erforderlich, die Temperatur nach der uns vorerst noch unbekanntem chemo-dynamischen Skala zu rechnen, um der Konstanten den Wert 0 zu verleihen. Das Grad-Intervall der chemo-dynamischen Skala ist durch einen Proportionalitätsfaktor mit dem Grad-Intervall der Celsius-Skala verknüpft, welches bekanntlich auch das Grad-Intervall der absoluten Skala ist. Eine Abhängigkeit der Konstante von den speziellen Verhältnissen der einzelnen Reaktion besteht nicht, sofern nicht die Ungenauigkeiten in der Bestimmung der maßgeblichen Größen, der Wärmetönung und der spez. Wärmen, bei der experimentellen Ermittlung den Wert der Konstanten trüben.

§ 2. Die Reaktionsenergie bei der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen.

Unter denjenigen Fällen, in welchen diese Gesetzmäßigkeiten bisher einer Prüfung unterzogen werden konnten, nimmt die Bildung des Jod-Wasserstoff-Gases aus Jod und Wasserstoff eine besonders interessante Stellung ein. Bodenstein¹⁾ hat das Dissoziations-Gleichgewicht des Jodwasserstoffs bei einer Reihe von Temperaturen bestimmt. Für einen solchen Gleichgewichtszustand ist die Reaktions-Energie gleich Null und Gleichung 9 nimmt die Form an

$$RT \sum \nu' \ln c' = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma_v' T \ln T - \sigma'' T^2 - \sigma''' T^3 \dots \dots \dots 10.$$

Im besonderen Falle der Jodwasserstoff-Bildung, welche der Gleichung folgt



ist die linke Seite der Gleichung 10 gleich

$$RT \ln \frac{[JH]}{[J_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}}$$

Die eckigen Klammern bedeuten, daß die Konzentrationen der eingeschlossenen Stoffe gemeint sind.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie 29 (1899) 295. Ältere Angaben daselbst. S. auch Haber, Thermodynamik S. 95 etc.