

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beitrag zur Kenntnis der Bildungswärme von  
Jodwasserstoff aus den Elementen**

**Stegmüller, Philipp**

**1907**

1. Ableitung der Formel für die Reaktionsenergie

[urn:nbn:de:bsz:31-274712](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274712)

## I. Theoretischer Teil.

### 1. Ableitung der Formel für die Reaktionsenergie.

Die Thermochemie befaßt sich mit der Frage nach der Reaktionswärme, d. h. dem Gesamtwärmebetrage, der bei einer gegebenen Gasumsetzung frei wird, wenn die Reaktion vollständig verläuft. Die Thermodynamik hat hingegen die Aufgabe, den arbeitsfähigen Teil dieser Wärme, die Reaktionsenergie, zu messen.

Bei der Bestimmung der Reaktionswärme ist lediglich Temperaturkonstanz nötig, während eine Änderung der Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer zugelassen ist. Die Reaktionsenergie aber gilt nur für konstante Temperatur und konstant bleibende Zusammensetzung der reagierenden Gasmasse.

Die Reaktionsenergie kann bestimmt werden auf elektrischem Wege, indem man die Reaktion in zwei elektrochemisch verbundene Teilvorgänge zerlegt und in einem umkehrbaren galvanischen Elemente ablaufen läßt. Die bekannte elektrische Gegenkraft, welche nötig ist, die Kraft eines solchen Gaselementes gerade zu kompensieren, ist identisch mit der Reaktionsenergie des im Gaselemente sich abspielenden chemischen Vorganges.

Bei den meisten Gasreaktionen jedoch ist dieser Weg ungangbar. Dann bleibt lediglich die Möglichkeit, auf chemischem Wege jene Zusammensetzung der Gasmasse festzustellen, bei der die Reaktion weder vorwärts noch rückwärts verläuft. Bei dieser Zusammensetzung ist also die Reaktionsenergie gleich Null, und jede andere Zusammen-

setzung der Reaktionsmischung kann durch den Abstand vom Gleichgewicht gekennzeichnet werden, der identisch mit der chemischen Triebkraft der Reaktion ist; es gilt dann das Gesetz van't Hoff's.

$$A = RT \ln K - RT \Sigma (\nu' \ln c') \dots \dots \dots 1).$$

$A$  bezeichnet die Reaktionsenergie,  $R$  die Gaskonstante = 1,985,  $T$  die absolute Temperatur,  $K$  die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur  $T$ ,  $\nu'$  die Molekülzahl jedes der verschwindenden und entstehenden Stoffe,  $c'$  die Konzentration jedes derselben.

Die Beziehung von Wärmetönung und Reaktionsenergie bei einem mit maximaler Arbeitsleistung verbundenen, isotherm verlaufenden Prozesse ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$A - Q_r = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 2),$$

wo  $A$  und  $T$  die erwähnte Bedeutung besitzen und  $Q_r$  die Wärmetönung bei konstantem Volumen bezeichnet.  $\frac{dA}{dT}$  ist der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit.  $dA$  bedeutet die Mehrarbeit, die wir gewinnen, wenn wir den betrachteten umkehrbar geführten Prozeß statt bei  $T^0$  bei der unendlich wenig höheren Temperatur  $T + dT$  vollziehen.

Diese Gleichung läßt sich durch eine kleine Umformung auf die integrierbare Form bringen und lautet:

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

Setzen wir in die Gleichung 3) den Ausdruck für  $A$  aus Formel 1) ein, so erhalten wir

$$\frac{dR \ln K - dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_r}{T^2} \dots \dots \dots 4)$$

oder

$$\frac{dR \ln K}{dT} - \frac{dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT} = - \frac{Q_r}{T^2}$$

Das Glied  $\frac{dR \Sigma (\nu' \ln c')}{dT}$  ist in diesem Ausdrucke Null, da weder  $R$  noch  $\Sigma \nu'$  noch irgend eine Konzentration sich da-

durch ändern kann, daß wir bei konstantem Volumen die Temperatur um  $dT$  verändern. Wir bekommen also;

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

Die Integration dieser Formel liefert folgenden Ausdruck:

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

Durch Multiplikation mit  $T$  erhält man:

$$RT \ln K = \text{konst.} T - T \int \frac{Q_T}{T^2} dT \dots \dots \dots 7).$$

Setzen wir diesen Wert für  $RT \ln K$  in die Gleichung 1) für die Reaktionsenergie ein, so bekommen wir folgende Formel:

$$A = -T \int \frac{Q_T}{T^2} dT - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 8).$$

Indem wir schließlich für  $Q_T$  die Wärmetönung bei  $0^\circ$  und den Unterschied der spezifischen Wärmen der verschwindenden und entstehenden Stoffe auch in seiner Abhängigkeit von der Temperatur einführen, ergibt sich der Ausdruck:

$$A = -T \int \frac{Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2}{T^2} dT - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 9)$$

oder integriert

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma (\nu' \ln c') + \text{konst.} T \dots 10).$$

Für die Berechnung der Reaktionsenergie mit Hilfe der Partialdrucke ändert sich die Gleichung in einfacher Weise, es ist:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma (\nu' \ln p') + \text{konst.} T \dots 11).$$

## 2. Versuchsaufgabe.

Unter den Gasreaktionen, welche inbezug auf die erwähnten Gesetzmäßigkeiten genauer geprüft sind, steht die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff mit an erster Stelle. Sie ist von Bodenstein<sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.

Er bestimmte bei einer großen Reihe von Temperaturen zwischen  $508^\circ$  und  $356^\circ$  C das Verhältnis von Jod, Wasser-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chemie 13, 56 [1894].