

Beitrag zur Berechnung homogener Gasgleichgewichte.

Von

W. D. TREADWELL.

(Als Manuskript eingegangen am 13. April 1917.)

Im folgenden soll eine Methode zur angenäherten Bestimmung der Integrationskonstanten in homogenen gasförmigen Systemen abgeleitet werden, so wie sie sich aus den Grundlagen der klassischen Wärmelehre ergibt.

Lässt man ein ideales Gas einerseits Wärme abgeben, andererseits Arbeit leisten in lauter reversibeln Prozessen, so besteht eine unendlich kleine Änderung der latenten Wärme des Systems in

$$dq = C_v dT + p dV. \quad (1)$$

C_v bedeutet die spezifische Wärme des betrachteten Gases bei konstantem Volumen. Mit Berücksichtigung der Elastizitätsgleichung des Gases

$$pV = RT \quad (2)$$

und Trennung der Variablen T und V folgt für ein Mol des Gases

$$\frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

Bei endlicher Änderung erhält man die Entropie s des Gases

$$s = \int \frac{dq}{T} = C_v \ln T + R \ln V + k. \quad (4)$$

k ist die vorderhand noch unbestimmte Integrationskonstante. Mit Berücksichtigung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik

$$U = A + q^1) \quad (5)$$

¹⁾ Im Gegensatz zur Schreibweise des ersten Hauptsatzes in der allgemeinen Form $U = A + Q$ ist oben die Änderung der latenten Wärme mit q bezeichnet, um anzudeuten, dass es sich um einen Vorgang mit maximaler Arbeitsleistung handelt.

und der Helmholtz'schen Fundamentalgleichung

$$A - U = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (6)$$

folgt aus Gleichung (4) bei isothermer Änderung

$$- \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = C_v \ln T + R \ln V + k. \quad (7)$$

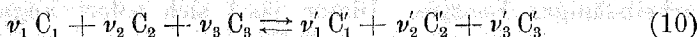
Für ein Gemisch von idealen Gasen setzt sich die Entropie aus den Entropien der Einzelgase additiv zusammen, und man erhält die Änderung der maximalen Arbeit der Gasmischung mit der Temperatur

$$- \left(\frac{\partial A_M}{\partial T} \right)_v = \sum \nu C_v \ln T + \sum \nu R \ln V + \sum \nu k. \quad (8)$$

Hier bedeutet $\sum \nu$ die Summe der vorhandenen Gasmole. Integration nach T liefert die arbeitsfähige Energie $(A_M)_v$ der Gasmischung bei konstantem Volumen. Hierbei tritt die Integrationskonstante B auf.

$$\begin{aligned} - (A_M)_v &= \sum \nu C_v T (\ln T - 1) + \sum \nu R T \ln V + \sum \nu T k + B \\ &= \sum \nu C_v T \ln T - \sum \nu C_v T + \sum \nu R T \ln V + \sum \nu k T + B. \end{aligned} \quad (9)$$

Legt man nun weiter als speziellen Fall der Energieänderung die isotherm reversible Gasreaktion



zugrunde, welche von links nach rechts verlaufe und bezeichnet mit $+\sum \nu$ die Summe der entstehenden Gasmole minus Summe der verschwindenden Gasmole, so kann die maximale arbeitsfähige Energie bei konstantem Volumen wiederum geschrieben werden

$$- (A_M)_v = \sum \nu C_v T \ln T - \sum \nu C_v T + \sum \nu R T \ln V + \sum \nu k T + B. \quad (11)$$

Für ein einzelnes Gas hätte man zu schreiben

$$- A_v = C_v T \ln T - C_v T + R T \ln V + k T + B \quad (11a)$$

wie das auch durch Integration von Gleichung (7) folgt. Die Bedeutung der Integrationskonstanten B in Gleichung (11) ergibt sich sofort, wenn man für T den Wert 0 einsetzt. Mit Ausnahme von

B verschwinden alle Glieder.¹⁾ Durch Zusammenhalten mit Gleichung (6) erkennt man, da dort $A_0 = U_0$ wird, dass die Konstante B die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt darstellt. Legt man der Reaktion konstanten Druck zugrunde, so ergibt sich der noch von V abhängige Teil der freien Energie

$$(A_M)_T = -\sum \nu RT; \text{ somit } A_M = A_v + A_T = A_v - \sum \nu RT. \quad (12)$$

Ersetzt man in Gleichung (11) die Volumina durch die ihnen reciproken Konzentrationen und berücksichtigt Gleichung (12), so gewinnt man durch Nullsetzen von A, dem Gleichgewicht entsprechend, die integrierte Reaktionsisochore in der Form.

$$0 = \sum \nu C_v T \ln T - \sum \nu T (C_v + R) - \sum \nu RT \ln C + \sum \nu kT + U_0 \quad (13)$$

oder etwas umgestellt und durch RT dividiert

$$\sum \nu \ln C = \frac{U_0}{RT} + \sum \nu \frac{C_v \ln T}{R} + \sum \nu \frac{k - (C_v + R)}{R}. \quad (14)$$

Zur Ermittlung der noch unbestimmten Konstanten k soll zunächst irgend eines der an der Reaktion beteiligten Gasmole herausgegriffen und für sich betrachtet werden. Das Gasmol möge bei konstanter Temperatur aus einem bestimmten Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand auf reversiblen Wege übergeführt werden. Bekanntlich erhält man hierbei den maximalen Betrag an arbeitsfähiger Energie. Dieser lässt sich sofort angeben. Es ist

$$-A = RT(\ln c - \ln C). \quad (15)$$

Die Anfangskonzentration C kann ganz beliebig gewählt werden. Es sollen nun lediglich solche Vorgänge betrachtet werden, bei denen die Gleichgewichtskonzentration c lediglich von der Temperatur abhängig ist. Aus Gleichung (15) folgt durch Differentiation bei

¹⁾ Von dem ersten Glied in Gleichung (11) lässt sich leicht zeigen, dass es für $T = 0$ verschwindet. Schreibt man nämlich das Produkt $T \ln T$ als Quotienten und differenziert zum Zweck der Grenzbestimmung Zähler und Nenner nach T, so sieht man sofort das Verschwinden des Produktes $T \ln T$ für $T = 0$. Es ist

$$T \ln T = \frac{\ln T}{T^{-1}} = \left[\frac{\frac{1}{T}}{-\frac{1}{T^2}} \right]_{T=0} = 0.$$

konstantem Volumen und hinreichende Annäherung von C an c

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v &= R(\ln c - \ln C) + RT \frac{\partial \ln c}{\partial T} = \frac{A}{T} + RT \frac{\partial \ln c}{\partial T} \\ \text{Wenn } C \cong c, \text{ wird} \quad -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v &= RT \frac{\partial \ln c}{\partial T} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Ein zweiter Ausdruck für den Quotienten $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v, A=0}$ lässt sich nun offenbar durch folgende Überlegung gewinnen: Das betrachtete Gas soll als gesättigter Dampf vorliegen und zwar bei so niedrigem Druck, dass der Dampf dem Gasgesetz in Gleichung (2) praktisch vollkommen gehorcht. Unter diesen Umständen wird die spezifische Wärme C_v des betrachteten Dampfes in dem so definierten Temperaturbereich von der Temperatur fast unabhängig sein. Nimmt man nun an dem Dampf eine Energieänderung vor entsprechend Gleichung (1) und zwar derart, dass sich die Wärme- und Arbeitsleistungen zueinander so verhalten, dass der Dampf gesättigt bleibt, so gewinnt auch Gleichung (7) für den vorliegenden Fall Gültigkeit. Bei der so charakterisierten Änderung des Dampfes ist aber auch die Forderung $A = 0$ erfüllt, und somit gilt

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v, A=0} = C_v \ln T + R \ln V + k. \quad (17)$$

In Verbindung mit Gleichung (16) folgt daher für die gesuchte Konstante, wenn man noch das Volumen V durch die reciproke Konzentration ersetzt:

$$k = R \ln c - C_v \ln T - RT \frac{\partial \ln c}{\partial T}. \quad (18)$$

Mit Einführung der Drucke und $\log 10$:

$$k' = R \lg p - C_p \lg T - RT \frac{\partial \lg p}{\partial T}. \quad (18a)$$

Aus der Kenntnis der Dampfspannungskurve des betrachteten Gases in dem Temperaturbereich, in dem sich der Dampf als ideales Gas verhält, lässt sich hiernach die Grösse der Konstanten leicht auswerten. So findet man zum Beispiel $\frac{k'}{R}$ für Wasserdampf von Zimmertemperatur zu 3,8, während das Nernst'sche Wärmethorem 3,6 liefert. M. Planck¹⁾ findet Gleichung (18a) aus dem von ihm erweiterten Nernst'schen Wärmesatz, indem er die Wärmegrössen des

¹⁾ M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., S. 276.

kondensierten Stoffes vernachlässigt. Damit ist also die Näherung von Gleichung (16) äquivalent.

Mit der beschriebenen Anwendung von Gleichung (4) sind aber die Möglichkeiten zur Bestimmung der Gaskonstanten keineswegs erschöpft; denn es gibt noch sehr viele Systeme, in denen die Konzentration der Gasphase lediglich durch die Temperatur bestimmt ist. Jedes heterogene System, in welchem ein einziges ideales Gas die Gasphase vertritt, kommt hier in Frage. Die Verhältnisse zur Anwendung von Gleichung (4) müssen nur so beschaffen sein, dass eine beträchtliche Änderung in der Konzentration der Gasphase auftritt innerhalb eines Temperaturbereiches, in welchem die Wärmekapazität des Systems als konstant gelten darf. (Etwa Zimmertemperatur; Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes.) Man erhält dann für die Konstante nach Einführung der Drucke und $\log 10$

$$k' = R \lg p - C_p \lg T - R T \frac{\partial \lg p}{\partial T}. \quad (19)$$

So ergibt sich zum Beispiel aus den von Lewis¹⁾ ermittelten Sauerstoffdrucken des Silberoxyds die Konstante $\frac{k'}{R}$ des Sauerstoffs zu 2,7, während Nernst mit seinem Wärmetheorem den Wert 2,8 findet.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 55, 449 (1906).