Über die Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie.

Von

H. v. JÜPTNER.

An anderem Orte¹ wurde gezeigt, daß sich die Änderung der freien Energie einer beliebigen Reaktion durch eine Gleichung von der allgemeinen Form

$$A_T = A_0 + BT - 2.30259 (\alpha_2 - \alpha_1) T \cdot \log T - (\beta_2 - \beta_1) T^2 - \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} T^3$$

darstellen lasse. In diesem Ausdrucke ist

$$B = R \times \text{Konst.}$$

d. i. dem Produkte aus der Gaskonstanten $R (= 1.982 \text{ cal.})$ und einer Konstanten, welche sich aus der VAN'T HOFF'schen Gleichung:

$$d \log K = - \frac{Q_T dT}{R T^2}$$

ergibt. Durch Integration dieses Ausdruckes erhält man nämlich

$$\int \frac{Q_T dT}{R T^2} + \log K = \text{Konst.}$$

den Wert dieser Konstanten. Diese Konstante bestimmt aber die Beziehungen zwischen dem Gleichgewichte der fraglichen Reaktion

¹ *Z. anorg. Chem.* **39**, 59.

Z. anorg. Chem. Bd. 40.

und Temperatur und ist somit für die physikalische Chemie von besonderer Wichtigkeit.

Der Wert dieser Konstanten ergibt sich für die früher besprochenen Reaktionen aus den Ausdrücken für ihre freie Bildungsenergie wie folgt:

a) Dissoziation des Wassers: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$:

$$\text{Konst.} = \frac{47.74}{1.982} = 24.087;$$

b) Dissoziation der Kohlensäure: $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}(\text{O}_2)$:

$$\text{Konst.} = + \frac{57.28}{1.982} = 28.900;$$

c) Bildung von Kohlenoxyd aus den Elementen:

$$\text{Konst.} = \frac{3.22}{1.892} = 1.702;$$

d) Bildungsenergie von Kohlensäure aus den Elementen: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$:

$$\text{Konst.} = - \frac{54.06}{1.892} = - 28.572;$$

e) Dissoziation von Kohlenoxyd: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$:

$$\text{Konst.} = - \frac{60.50}{1.892} = - 31.976;$$

f) Reaktion: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$:

$$\text{Konst.} = - 28.900 + 24.087 = - 4.813.$$

Wir wollen aus letztere Konstanten die Werte von K für die von OSCAR HAHN gewählten Temperaturen berechnen und mit den von ihm beobachteten und berechneten zusammenstellen.

Die VAN'T HOFFsche Gleichung lautet:

$$\ln K = \text{Konst.} + \frac{1}{R} \int \frac{Q_T dT}{T^2}$$

Sehen wir hierin:

$$Q_T = + 9803.6 - 0.0008 T^2$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned} \lg K &= + 4.813 + \frac{1}{R} \int \left(\frac{9803.6 dT}{T^2} - 0.0008 dT \right) \\ &= + 4.813 - \frac{9803.6}{RT} - \frac{0.0008}{R} T \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{1}{2.30259} \left[4.813 - \frac{4901.8}{T} - 0.0004 T \right] \\ &= + 2.0980 - \frac{2129}{T} - 0.00017 T. \end{aligned}$$

Man erhält so folgende Werte:

$t^{\circ} \text{C.}$	T	K		
		beobachtet	berechnet v. O. HAHN	berechnet v. Verfasser
786	1059	0.81	0.80	0.8084
886	1159	1.19	1.15	1.159
986	1259	1.54	1.54	1.560
1005	1278	1.68	1.62	1.640
1086	1359	1.95	1.96	1.997
1205	1478	2.10	2.49	2.554
1400	1678	2.49	3.37	3.419

Wien, k. k. technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1904.