

der drei diskutierten Annahmen die wahren Verhältnisse am nächsten herankommen. Bei der Diskussion der Meßergebnisse soll hierauf zurückgegriffen werden.

Von praktischem Interesse erscheint nunmehr besonders die Kenntnis des Verlaufes der Reaktion (29). Bei der Aufstellung der dafür gültigen Beziehungen muß zunächst angenommen werden, daß eine beliebige Zeit zur Einstellung der Gleichgewichte zur Verfügung steht.

Das Massenwirkungsgesetz der Chemie lehrt, daß ein beliebiges gasförmiges oder flüssiges Lösungsgemisch von den Einzelkonzentrationen $c_1, c_2, c_1 \dots c'_1, c'_2 \dots$ der Quotient

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} c_3'^{n_3'} \dots} = K_c \quad (31)$$

stets eine ausschließlich von der Temperatur abhängige Konstante darstellt; $n_1, n_2, n_3 \dots n_1, n_2 \dots$ stellen dabei die Anzahl der Moleküle der einzelnen Stoffe dar, die an jeweils einer vollständigen Reaktion beteiligt sind. In der Reaktion Gl. (29)



sind also $n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad n_1' = 1 \quad n_2' = 1$.

Demnach gilt hier

$$\frac{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

Bei Gasgemischen ist nun die Konzentration dem Partialdruck direkt proportional, da wegen der Zustandsgleichung stets sein muß

$$c_1 = \frac{p_1}{RT}, \quad c_2 = \frac{p_2}{RT} \quad \text{usw.}$$

Unter Einführung einer K_c in allem entsprechenden Gleichgewichtskonstante K_p kann man also auch schreiben

$$\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = K_p. \quad (32a)$$

Ersetzt man endlich die etwas unbequemen Teildrücke durch die Volumenanteile der Einzelgase, so ergibt sich mit

$$v_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p}, \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} \quad \text{usw.}$$

der Ausdruck

$$\frac{v_{\text{CO}} v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{CO}_2} v_{\text{H}_2}} = K_p. \quad (32b)$$

Das Gleichgewicht der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ist also unabhängig vom Druck und ausschließlich abhängig von der Temperatur.

Diese von den meisten Dissoziationsvorgängen abweichende Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß bei der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ in beiden Richtungen das gleiche Volumen von 2 Mol = 22,4 m³ entsteht, so daß eine Volumenvermindernde Drucksteigerung die Reaktion nicht einseitig beeinflussen kann.

Es ist nun noch erforderlich, den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante K_p und der Temperatur zu kennen. Hierfür gilt die Gleichung von van't Hoff

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{427 W_p}{R T^2}. \quad (33)$$

W_p ist dabei die Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck, unterscheidet sich also von der in der kalorimetrischen Bombe ermittelten Wärmetönung W_y um den Betrag der äußeren Arbeit. Da bei der Reaktion (29) eine Volumenänderung jedoch nicht eintritt, äußere Arbeit also auch nicht geleistet wird, ist hier $W_p = W_y$.

Nach dem Gesetz der konstanten Bildungswärmen läßt sich W_p dann leicht berechnen. Man macht sich dabei der Einfachheit halber die Tatsache zunutze, daß die Molwärmen von CO und H₂ annähernd gleich sind. Es braucht dann nur der Verlauf der spezifischen Wärmen von H₂O und CO₂ für die Ermittlung von $W_p = f(T)$ berücksichtigt zu werden. Der so ermittelte graphische Verlauf von $W_p = f(T)$ ist in der Tafel 10 dargestellt.

Durch Integration der van't Hoff'schen Gleichung bekommt man

$$\ln K_p = \frac{427 W_p}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + C,$$

wenn W_p für die Integration innerhalb gewisser Grenzen konstant gesetzt wird. Die Integrationskonstante C stellt den Wert $\ln K_p$ dar, den die Gleichgewichtskonstante bei einer bestimmten Temperatur T_0 einnimmt, für den sie einmalig bekannt sein muß.

Es ist also

$$\ln K_p = \frac{427 W_p}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \ln K_{p T_0}. \quad (34)$$

Unter Zuhilfenahme der in Tafel 10 dargestellten Funktion $W_p = f(T)$ lassen sich also nunmehr auch $\ln K_p = f(T)$ und $K_p = f(T)$ zeichnen (Tafel 11). Es ist ersichtlich, daß K_p mit wachsender Temperatur zunimmt, gemäß Gl. (32b) geht also die Reaktion bei höheren Temperaturen im Sinne



vonstatten.

In ihren umfangreichen experimentellen Arbeiten kommen Haber und Hahn übrigens zu Ergebnissen, die im Rahmen gewisser Abweichungsgrenzen die theoretisch ermittelten Werte der Gleichgewichtskonstante K_p gut bestätigen. Auf eine gasanalytische Methode, nach der man den Gleichgewichtsverlauf auch in Brennkammer und Düse eines Raketenofens verfolgen könnte, soll in einem anderen Abschnitt hingewiesen werden.

Die praktische Bedeutung der obigen Untersuchung liegt nun in der Feststellung, inwieweit die Ausströmgeschwindigkeit durch die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ beeinflusst wird. Nach den Erkenntnissen des Abschnittes 2 läuft diese Frage auf die Ermittlung der Werte $\sqrt{RT_i}$ heraus, die sich unter Beachtung der Reaktion ergeben.

Da nun die Einstellung des betrachteten Gleichgewichtes ohne Volumenänderung erfolgt, so muß das mittlere Molekulargewicht und wegen Gl. (13) auch die Gaskonstante R vor und nach der Reaktion unverändert sein. Von Einfluß auf den Faktor $\sqrt{RT_i}$ bleibt somit nur die Ofentemperatur T_i . Diese muß nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes etwas höher sein als vorher, da die Reaktion Wärme abgibt; den genauen Heizwert kann man dabei sofort Tafel 10 entnehmen. Eine gewisse Schwierigkeit würde freilich bei der Ermittlung von T_i dadurch auftreten, daß sich die spez. Wärme des Verbrennungsproduktes infolge der Verschiebung in seiner Zusammensetzung etwas ändert. Es läßt sich aber zeigen, daß diese Veränderung unter allen Umständen so klein bleibt, daß sie vernachlässigt werden darf.

Es ist nämlich

$$A m c_p dT = A m c_v dT + R n dT$$

wenn m die betrachtende Gasmasse und n die Anzahl der betrachteten Mole darstellen. Da nun stets

$$m = \mu n$$

so muß auch sein

$$A \mu (c_p - c_v) = R,$$

wegen $c_p - c_v = c_v (x - 1)$ wird also

$$\mu c_v = \frac{R}{A} \frac{1}{x - 1}. \quad (35)$$

Die spez. Wärme von 1 Mol Gas ist also konstant. Da nun aber x für ein-, zwei- und mehratomige Gase etwas verschieden ist, so lassen sich zwei Konstanten μc_v errechnen, zwischen denen die Molwärme nur schwanken kann.

Der zahlenmäßige Unterschied zwischen diesen beiden Konstanten ist dabei relativ klein. Da nun auch das Molgewicht μ nach obigem konstant bleibt, so bleibt auch die Veränderung der spezifischen Wärmen c_v und $c_p = k \cdot c_v$ gering.

Es kann nunmehr für jeden praktischen Fall der Wert $\sqrt{RT_i}$ unter Beachtung des Gasgleichgewichtes $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ermittelt werden.

BEISPIEL:

Für eine praktisch zweckmäßige Brennstoffzusammensetzung