

Zeitschrift: Elemente der Mathematik
Band: 1 (1946)
Heft: 3

Artikel: Mathematische Aufgaben aus dem Gebiete der Gasreaktionen
Autor: Frauenfelder, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1203>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Soit S le centre de similitude des deux cercles. La droite C_1C_2 joignant les points de contact passe par ce centre de similitude. On a donc

$$SC_1 \cdot SC_2 = SG \cdot SH.$$

De plus, la droite SP détermine sur le cercle solution un point Q , et on a

$$SC_1 \cdot SC_2 = SP \cdot SQ.$$

Par suite, les points G, H, P, Q sont sur un cercle, que l'on peut construire puisqu'on connaît trois des points, et on est ramené au n° 4. Le problème comporte 4 solutions, deux en considérant le point S de similitude externe, et deux avec le point S' de similitude interne (tangentes intérieures).

Problème 10. (r r r) Cercle tangent à trois cercles (fig. 10)

On ramène le problème au précédent, en réduisant le plus petit des trois cercles à un point, et en diminuant ou augmentant les rayons des deux autres du rayon du cercle évanouissant. Le problème offre huit solutions; en effet, les 4 solutions du problème 9 en donnent chacune deux suivant que le cercle solution est tangent intérieurement ou extérieurement au cercle évanouissant (en P). La construction des huit cercles en quatre épures offre un excellent exercice pour développer chez les élèves l'exactitude des tracés.

ADRIEN GROSREY, Genève

Mathematische Aufgaben aus dem Gebiete der Gasreaktionen

An Fachschulen für Chemiker leidet das Interesse der Studierenden für die mathematischen Entwicklungen in hohem Maße deshalb, weil die Anwendungen meistens rein physikalischen, maschinentechnischen oder mathematischen Problemkreisen entnommen werden. Einerseits liegt dies daran, daß die Mathematiker sich wohl mit Mechanik, mit Schwingungsproblemen der Elastizitätslehre und der Elektrizitätslehre, selten aber mit dem weit farbigeren Problemkreis der theoretischen Chemie abgeben. Naturgemäß bildet die Thermodynamik und hierin speziell die Kinetik die Grundlage für das Verständnis dieser Anwendungsgebiete. Um diesem Übelstand am Technikum Winterthur zu begegnen, wurden an der Fachschule für Chemie im dritten Semester chemisch-mathematische Übungen angesetzt, in denen ausschließlich Anwendungen auf chemische Probleme bearbeitet werden. Diese Übungen beginnen mit der exakten Definition der zwölf in der Chemie üblichen Gehaltsangaben und ihrer gegenseitigen mathematischen Beziehungen und setzen sich alsdann in einer Menge von Teilgebieten fort. Von den behandelten Kapiteln seien erwähnt: Die molare Form der Gasgleichung, Berechnung der Molekülkerngerüste aus den aus der Optik bekannten Hauptträgheitsmomenten (Bandenspektren) (für lineare, ebene, pyramidenförmige und tetraedrische Moleküle), Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf homogene Gasreaktionen, p_H -Berechnungen, Dissoziation von

schwachen Säuren, Basen und Salzen, Behandlung des Löslichkeitsprodukts, Stereometrie der kubischen und hexagonalen Gittertypen des festen Zustandes.

Jedes einzelne Teilgebiet liefert eine überraschende Fülle von mathematischem Übungsmaterial für lineare, quadratische Gleichungen, logarithmische Berechnungen, halblogarithmische Darstellungen, Kurvendiskussion und trigonometrisch-stereometrische Fragen. Da diese Übungen dem eigenen Fachgebiet entspringen, Übersicht und Vertiefung des Verständnisses mit sich bringen, so werden sie mit überraschend großem Interesse aufgenommen.

Als Beispiel seien einige Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf homogene Gasreaktionen dargelegt und ihre Verwertbarkeit für algebraische Übungen ins Licht gesetzt. Es ist wohl selbstverständlich, daß dieses Übungsmaterial schon in der Unterstufe der Algebra gebührend berücksichtigt wird.

Um Unsicherheiten zu beheben, mögen zunächst einige Begriffsbildungen besprochen werden.

1. Konzentrationsangaben

Im Gebiet der Gasreaktionen sind im wesentlichen drei Konzentrationsangaben üblich:

a) Unter der molaren Volumkonzentration c_A einer Komponente A eines Gasgemisches versteht man die Anzahl Mol des Gases A pro cm^3 . Sie wird in der Literatur auch häufig mit $[A]$ bezeichnet. Maßeinheit: cm^{-3} .

b) Unter dem Partialdruck p_A einer Komponente A eines Gasgemisches versteht man den Druck, den diese Komponente im Gasraum ausüben würde, wenn sie allein das ganze Volum einnähme.

Maßeinheit: Atm (ausnahmsweise auch Torr, wo $1 \text{ Atm} = 760 \text{ Torr}$).

c) Unter den Volumprozenten q_A einer Komponente A eines Gasgemisches versteht man das Verhältnis des Volums der Komponente A beim Gesamtdruck p_t zum Gesamtvolum der Mischung.

2. Beziehungen

a) Im Falle idealer Gase bestehen einfache Beziehungen zwischen den obigen Größen. Seien in einem Volum $V z_A$ Mole der Komponente A, so ist das Molvolum

$$v = \frac{V}{z_A} = \frac{1}{c_A} = \frac{1}{[A]},$$

und da

$$p \cdot v = R \cdot T,$$

so ist der Partialdruck von A:

$$\underline{p_A = R \cdot T \cdot c_A}, \quad (1)$$

wo $R = 82,1 \text{ Atm} \cdot \text{cm}^3$ die universelle Gaskonstante bedeutet.

b) Der Gesamtdruck p_t ist gleich der Summe der Partialdrucke.

c) Aus dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz und der Definition von q_A folgt sofort:

$$p_t \cdot V \cdot q_A = p_A \cdot V,$$

woraus

$$\underline{p_A = q_A \cdot p_t}. \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) sind wesentlich für alle kommenden Transformationen.

d) In der neueren Literatur spielt der Molenbruch γ_A der Komponente A eines Gemisches eine führende Rolle. Er ist definiert als das Verhältnis der Molzahl der Komponente A zur Gesamtmolzahl des Gemischs.

$$\gamma_A = \frac{z_A}{z_t} \quad (\text{reine Zahl}).$$

Bei idealen Gasen ist dieser Begriff identisch mit demjenigen von q_A , denn

$$p_A = \frac{R \cdot T \cdot z_A}{V}, \quad p_t = \frac{R \cdot T \cdot z_t}{V},$$

$$\frac{p_A}{p_t} = \frac{z_A}{z_t} = q_A.$$

In der Literatur über homogene Gasreaktionen spielt außerdem der Begriff des Bildungsgrades x_A der Komponente A eine große Rolle. Bei idealen Gasen fällt er aber zusammen mit den beiden erwähnten Begriffen q_A und γ_A , denn er ist definiert als das Verhältnis des Partialdrucks p_A zum Gesamtdruck p_t :

$$x_A = \frac{p_A}{p_t} = \gamma_A = q_A.$$

e) Von erheblichem Interesse ist auch das sogenannte mittlere Molekulargewicht \bar{M} eines Gasgemisches:

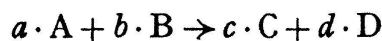
Seien z_i die Molzahlen der Komponenten eines Gasgemisches und sei z_t die Totalzahl aller Mole, so besteht die Beziehung:

$$\bar{M} \cdot z_t = \sum M_i \cdot z_i, \quad \text{woraus:} \quad \bar{M} = \sum M_i \cdot \frac{z_i}{z_t} = \sum M_i \gamma_i = \sum M_i \cdot q_i. \quad (3)$$

Da sich bei Gasreaktionen die q_i immer leicht berechnen lassen, so gilt dasselbe von der Berechnung des mittleren Molekulargewichts.

3. Die drei Hauptformen des Massenwirkungsgesetzes für ideale Gase

Die Kombination des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik liefert für das chemische Gleichgewicht einer Gasmischung, welche nach der Reaktionsgleichung



im Sinn des angegebenen Pfeils reagiert, die Bedingungsgleichung:

$$\frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} = K_c(T) \quad \text{Maßeinheit: cm}^{-3i}, \quad (I)$$

wo $K_c(T)$ die sogenannte Massenwirkungskonstante der Reaktion bei der absoluten Temperatur T° Kelvin bedeutet. Ihre Temperaturabhängigkeit wird später besprochen.

$a + b - c - d = i$ heißt der Reaktionsindex. Er kann positiv oder negativ sein.
 a, b, c, d heißen Reaktionszahlen.

Diese erste Form des Massenwirkungsgesetzes läßt sich leicht auf Partialdrucke umschreiben, da

$$p_A = R \cdot T \cdot [A]:$$

$$\frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d \cdot (R \cdot T)^i} = K_c(T) \quad \text{oder}$$

$$\frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d} = K_c(T) \cdot (RT)^i = K_p(T) \quad \text{Maßeinheit: } \text{Atm}^i. \quad (\text{II})$$

Schließlich ist die dritte Form des Massenwirkungsgesetzes für Volumprozent, Molenbrüche und Bildungsgrade leicht aus (II) mit der Gleichung zu gewinnen:

$$p_A = q_A \cdot p_t$$

$$\frac{q_A^a \cdot q_B^b \cdot p_t^i}{q_C^c \cdot q_D^d} = K_p(T). \quad (\text{III})$$

Man beachte, daß bei Umkehr des Reaktionspfeils die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes in ihre reziproken Werte übergehen. Die Konstanten K_p finden

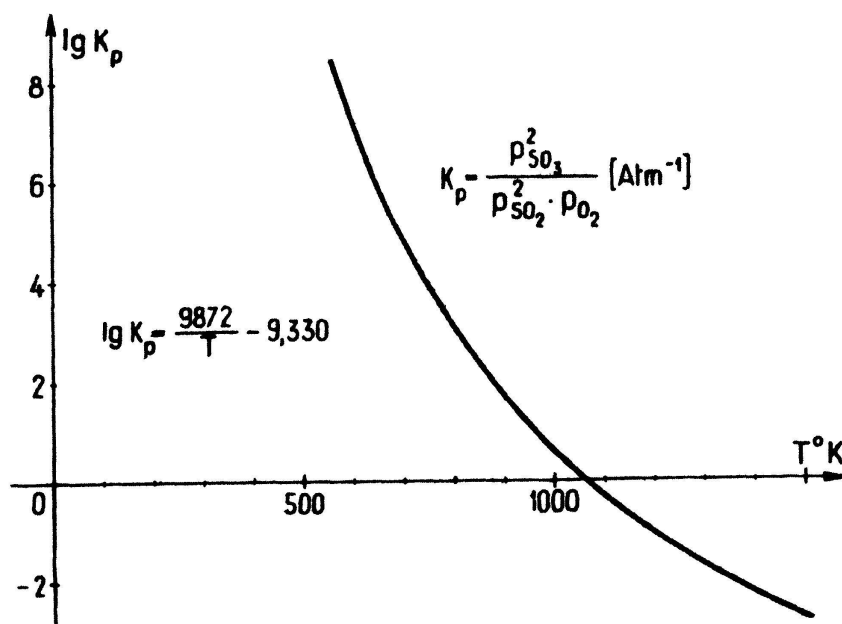


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten K_p .
 $2 \text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$.

sich zum Beispiel in LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen, Springer, Berlin 1912, S. 406–409.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $K_p(T)$ ist von NERNST näherungsweise für ideale Gase und kleine Reaktionsindizes i abgeleitet worden aus dem II. Hauptsatz. Aus ihr ergeben sich die Konstanten $K_c(T)$ gemäß Gleichung (II). Die Formel lautet:

$$\lg K_p(T) = \frac{\mp Q}{4,57 \cdot T} + \sum \nu_n \cdot 1,75 \cdot \lg T + \sum \nu_n \cdot C_n,$$

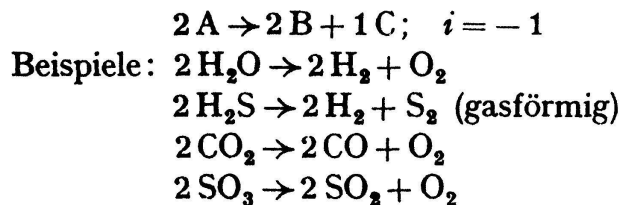
wo Q die Reaktionswärme bei 25°C und 1 Atm (negativ für exotherme, positiv für

endotherme Reaktionen), $\sum \nu_n = i$ der Reaktionsindex der Reaktion¹⁾, C_n die sogenannten chemischen Konstanten der Teilnehmer bedeuten.

Diese Formel eignet sich sehr gut zu graphischen Darstellungen, die sehr erwünscht sind, da man aus ihnen die Werte von K_p für beliebige Temperaturwerte entnehmen kann. Als Beispiel sei die Darstellung für die Synthese respektive Dissoziation von SO_3 wiedergegeben (Fig. 1).

4. Die Berechnung des Dissoziationsgrades

Da das Wesentliche dieser Betrachtung besser in Erscheinung tritt bei einem speziellen Beispiel, so seien die Betrachtungen an einer Reaktion besprochen, die viele wichtige Fälle umfaßt, wo aber die Reaktionszahlen bestimmte numerische Werte besitzen. Die Reaktionsgleichung laute:



Um den Dissoziationsgrad bei der Temperatur $T^\circ\text{K}$ zu berechnen, denke man sich $2n$ Mole/cm³ undissoziiertes Gas A im Reaktionsgefäß und heize das Gas nunmehr auf $T^\circ\text{K}$.

Der Dissoziationsgrad α gibt an, welcher Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Molzahl dissoziiert. Es lassen sich daher die molaren Konzentrationen der drei Komponenten leicht angeben:

$$[\text{A}] = 2n(1-\alpha) \text{ Mol/cm}^3,$$

$2n\alpha$ Mol/cm³ von A zerfallen und liefern $2n\alpha$ Mol/cm³ von B und $n\alpha$ Mol/cm³ von C, so daß

$$[\text{B}] = 2n\alpha \text{ Mol/cm}^3,$$

$[\text{C}] = n\alpha \text{ Mol/cm}^3$. Die totale Molzahl beträgt somit im cm³ $n_t = n(2+\alpha) \text{ Mol/cm}^3$ und der Totaldruck sowie die Partialdrucke sind angebar:

$$\begin{aligned} p_t &= RT \cdot n(2+\alpha) \\ p_A &= RT \cdot 2n(1-\alpha) \\ p_B &= RT \cdot 2n\alpha \\ p_C &= RT \cdot n\alpha \end{aligned}$$

Nach Formel (II) folgt:

$$\frac{p_A^2}{p_B^2 \cdot p_C} = \frac{4n^2(1-\alpha)^2}{4n^2\alpha^3 \cdot RT} = K_p(T).$$

¹⁾ Die Ableitung von NERNST ist nur näherungsweise gültig. Die Koeffizienten $1,75\sum\nu_n$ und $\sum\nu_n \cdot C_n$ werden daher den empirischen Messungen angepaßt.

Nimmt man n auf die rechte Seite und drückt es durch p_t aus, so ergibt sich nach dem Ordnen der Gleichung nach α

$$\frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3} = K_p(T) \cdot p_t.$$

Das ist eine Gleichung dritten Grades in α bei gegebenem p_t . Ist aber p_t als unabhängige Variable gedacht, so stellt obige Gleichung eine Funktion vierten Grades dar, die sich leicht aufzeichnen läßt. Das Schaubild der Funktion ist in Fig. 2 dargestellt für den Fall der Dissoziation von SO_3 . Natürlich haben nur die Werte von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 1$ einen chemischen Sinn.

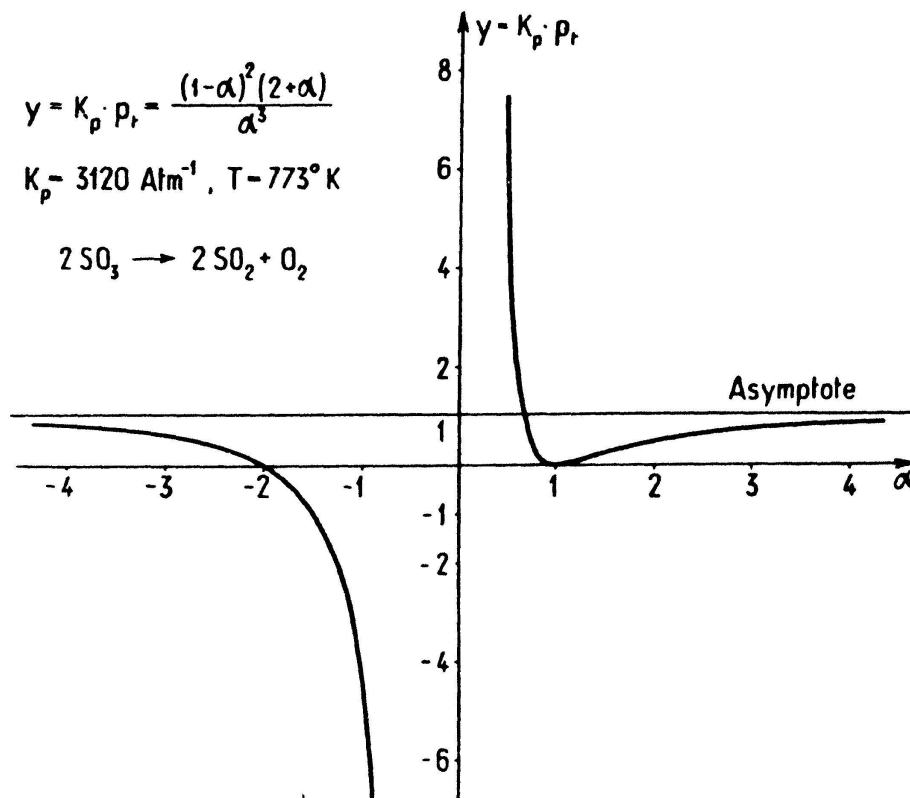


Fig. 2. Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades einer Reaktion vom Typus $2A \rightarrow 2B + C$.

Außerdem ergeben sich die q -Werte und das \bar{M} leicht aus Gleichung (2) und (3) zu:

$$q_A = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}, \quad q_B = \frac{2\alpha}{2+\alpha}, \quad q_C = \frac{\alpha}{2+\alpha}, \quad \sum q_i = 1,$$

$$\bar{M} = \frac{2M_A(1-\alpha) + M_B \cdot 2\alpha + M_C \cdot \alpha}{2+\alpha}.$$

Auch diese Funktion ist ein hübsches Beispiel zur graphischen Darstellung von \bar{M} in Funktion von α .

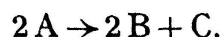
Bemerkung: Man beachte, daß die Formulierungen nur so einfach werden, wenn man nicht die totalen Molzahlen, sondern die Molzahlen pro cm^3 , also molare Konzentrationen, betrachtet. Außerdem werden die Verhältnisse etwas komplizierter, wenn man mit beliebigen Mischungsverhältnissen rechnet, statt wie oben im Fall des Dissoziationsgrades mit äquimolekularen Mischungen der Gase. Die Kurven

$y=f(\alpha)$ sind von erhöhter technischer Bedeutung, da das Produkt $y=K_p \cdot p_t$ maßgeblich ist für die Größe des Dissoziationsgrades und andererseits des Bildungsgrades einer Komponente. Mit Hilfe des NERNSTschen Ansatzes über $\lg K_p$ läßt sich mit Kurven vom Typus der Fig. 1 auf einfachste Weise ein Ausgleich treffen in der Wahl von Temperatur und Druck bei vorgeschriebenem Dissoziations- oder Bildungsgrad [$\lg K_p(T) + \lg p_t = \text{konst.}$]. Es zeigt sich sofort die außerordentliche Überlegenheit von Temperaturerhöhungen gegenüber Druckerhöhungen bei vorgeschriebenem α .

5. Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf konkrete Fälle

Betrachtet man die Gleichungen (I), (II) und (III), so muß man zunächst feststellen, daß in den Gleichungen je drei unbekannte Größen vorkommen, wenn die K als bekannt vorausgesetzt werden. Man gelangt aber sofort zu Bestimmungsgleichungen von verschiedenem Grad, je nach dem Reaktionsindex i , wenn man folgende chemische Tatsache berücksichtigt:

Es liege die obige Reaktion der Untersuchung zugrunde:



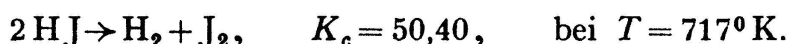
Seien die anfänglichen molaren Konzentrationen gegeben, etwa

$$\left. \begin{array}{l} 2a \text{ Mol/cm}^3 \text{ vom Gas A} \\ 2b \text{ Mol/cm}^3 \text{ vom Gas B} \\ c \text{ Mol/cm}^3 \text{ vom Gas C} \end{array} \right\} \text{ diese Werte sind beliebig wählbar!}$$

Man denke sich nun die Temperatur von Zimmertemperatur auf den Wert T gehoben und nehme an, daß vom Gas A $2x$ Mole/cm³ in Reaktion gehen; dann sagt die Reaktionsgleichung, daß von B $2x$ Mole/cm³ und von C x Mole/cm³ erzeugt werden, und für die Gleichgewichtstemperatur gilt:

$$\frac{4 \cdot (a-x)^2}{4 \cdot (b+x)^2 (c+x)} = K_c(T).$$

Das ist eine Gleichung dritten Grades, die sich rechnerisch oder graphisch lösen läßt. Zwei der drei Lösungen schließen sich aus physikalischen Gründen aus, indem keine Komponente um mehr abnehmen kann, als ursprünglich von derselben vorhanden war. Die Rechnung muß meist logarithmisch ausgeführt werden, da sonst der Genauigkeitsgrad zu sehr leidet. Folgendes Beispiel möge die Sachlage illustrieren für einen andern Typus von Reaktion, wo eine quadratische Bestimmungsgleichung auftritt.



Es mögen $2x$ Mole HJ/m³ reagieren.

$$\begin{array}{l} \text{Anfangswerte: } a = [HJ] = 2 \text{ Mol/m}^3, \\ \quad \quad \quad b = [H_2] = 10 \text{ Mol/m}^3, \\ \quad \quad \quad c = [J_2] = 3 \text{ Mol/m}^3, \end{array} \quad \frac{(a-2x)^2}{(b+x)(c+x)} = 50,40.$$

Es darf in Mol/m³ gerechnet werden, da K_c eine reine Zahl ist

Die quadratische Gleichung lautet: $46,40 x^2 + 663,20 x + 1508 = 0$.

Lösungen: $x_1 = -2,837$ (das heißt, es bildet sich HJ),
 $x_2 = -11,456$ (unmöglich).

Endkonzentrationen: $[HJ] = 7,674 \text{ Mol/m}^3$; $[H_2] = 7,163 \text{ Mol/m}^3$; $[J_2] = 0,163 \text{ Mol/m}^3$.

Da die Partialdrucke proportional sind zu den molaren Konzentrationen, so kann man analoge Betrachtungen an der Form (II) des Massenwirkungsgesetzes anstellen und erhält sofort die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{(p_A - 2x)^2}{(p_B + x)^2 (p_C + x)} = K_p(T).$$

Man muß hier aber zunächst die Drucke von der Zimmertemperatur auf die Drucke bei der Reaktionstemperatur umrechnen, und $2x$ ist auch die Abnahme des Partialdrucks von A bei der Reaktionstemperatur T . Nur für den Fall, wo $i=0$ ist, dürfen direkt die Werte bei Zimmertemperatur eingesetzt werden.

Diese einfachen Betrachtungen sind nicht mehr durchführbar bei der Form (III) für die q -Werte. Dies rührt davon her, daß in dieser Form der Gleichung sich der Totaldruck p_i nur im Fall $i=0$ heraushebt! Man berechnet daher die q -Werte besser auf dem Umweg über den Dissoziationsgrad.

Über die chemisch wichtigen Reaktionsformen seien im folgenden Heft 4 Angaben gemacht, da das prinzipielle Gepräge gleich bleibt. Hier zeigt sich aber die ganze Mannigfaltigkeit der algebraischen Studienobjekte. Eine Menge von Kurvenformen gewinnen für den Chemiker prinzipielles Interesse, weil technisch wichtige Reaktionen von ihnen beherrscht werden.

P. FRAUENFELDER, Winterthur

Kleine Mitteilungen

I. *Eine bemerkenswerte Zahlenreihe.* Herr G. SCHUBERT machte auf folgende interessante Tatsache aufmerksam: Bildet man die Reihe

$$x_1 = 1, x_2 = 3, x_3 = 4, x_4 = 7, \text{ allgemein } x_{n+2} = x_{n+1} + x_n$$

($n = 1, 2, 3, \dots$), so ist die Zahl $x_n - 1$ durch n teilbar, sofern n eine Primzahl ist. Für erstaunlich viele Nummern n gilt auch die Umkehrung, daß nämlich $x_n - 1$ durch n nicht teilbar ist, sofern n keine Primzahl ist.

Prof. P. FINSLER teilt auf eine diesbezügliche Anfrage in einer Zuschrift an die Redaktion mit, daß z. B. die Nummern $n = 705$ und $n = 4181$ eine Ausnahme bilden. Da manche Leser Interesse daran haben werden, sei hier die betreffende Briefstelle (vom 13. Februar 1946) mit gütiger Erlaubnis von Prof. FINSLER veröffentlicht:

«Mit $\alpha = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$, $\beta = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$ wird $x_n = \alpha^n + \beta^n$, und da für $p = \text{Primzahl}$ und $0 < k < p$

$\binom{p}{k}$ durch p teilbar ist, folgt $x_p \equiv 1 \pmod{p}$. Weiter ergibt sich $x_{a+b} = x_a x_b - (-1)^b x_{a-b}$, speziell $x_{2n} = x_n^2 \pm 2$ und durch Induktion $x_{ap} \equiv x_{(a-1)p} x_p + x_{(a-2)p} \equiv x_a \pmod{p}$. Ist q Primzahl $\neq p$, so ist also $x_{pq} - 1$ durch pq teilbar, wenn $x_p - 1$ durch q und $x_q - 1$