

Mathematische Aufgaben aus dem Gebiete der Gasreaktionen

Autor(en): **Frauenfelder, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Elemente der Mathematik**

Band (Jahr): **1 (1946)**

Heft 4

PDF erstellt am: **24.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-1205>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

diese Vermutung leicht bestätigt werden. Merkwürdigerweise ist aber bis heute noch kein allgemeiner Beweis bekannt geworden, obwohl sich zahlreiche Autoren mit der Untersuchung von γ beschäftigt haben. Nur für den Spezialfall $\alpha = \beta$ hat KHINTCHINE durch eine komplizierte, aber elementare Induktion $\gamma \geq 2\alpha$ und damit $\gamma_k \geq k\alpha$ beweisen können. Aus diesem Resultat ergibt sich als Verbesserung der oben hergeleiteten Abschätzung für die Ordnung von A

$$k \leq \left[\frac{1}{\alpha} \right] + 1.$$

Die hier mitgeteilten Resultate haben eine Bedeutung nur für Mengen positiver Dichte. Für diese ist das Darstellungsproblem vollständig elementar. Die klassischen Folgen F (Quadratzahlen, h -te Potenzen, Polygonalzahlen, Primzahlen inklusive 1) haben jedoch verschwindende Dichte. Man kann aber zeigen, daß mF bei genügend großem m positive Dichte hat. Für die Folge der Primzahlen inklusive 1 ist nach SCHNIRELMANN $m=2$, somit hat diese Folge eine endliche Ordnung k . (Aus der Richtigkeit der GOLDBACHschen Vermutung würde $k=3$ folgen.) Für die Quadratzahlen ist bekanntlich $k=4$, während die Dichte von $2F$ noch verschwindet. Es ist also möglich, daß die Summenfolge zweier Folgen der Dichte 0 die Dichte 1 hat.

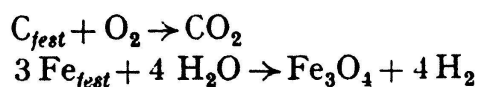
Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Hauptaufgabe beim Beweis des Darstellungsproblems für eine gegebene Folge die Berechnung ihrer Dichte oder derjenigen einer Summenfolge ist, doch ist dies meist nur mit analytischen Hilfsmitteln möglich.

E. TROST, Zürich

Mathematische Aufgaben aus dem Gebiete der Gasreaktionen¹⁾

Reaktionen vom Typus $A \rightarrow B$: $i = 0$.

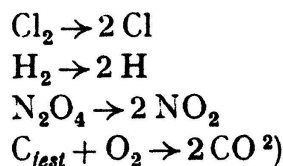
Beispiele²⁾:



Bei beliebigen Anfangswerten der Gasphasen erhält man lineare Gleichungen für die Umsatzgröße x , sowohl in molaren Konzentrationen als in Partialdrucken. Die q sind direkt berechenbar, ebenso $\bar{M}$.

Reaktionen vom Typus $A \rightarrow 2B$: $i = -1$.

Beispiele:



¹⁾ Siehe Heft Nr. 3, S. 46–53.

²⁾ Die festen Phasen scheiden aus der Gleichgewichtsgleichung aus, da ihre Dampfkonzentration vernachlässigbar klein ist.

Bei beliebigen Anfangskonzentrationen: quadratische Gleichungen in x . Der Dissoziationsgrad in Funktion von p_t liefert eine Kurve dritter Ordnung vom Typus der Fig. 3.

$$\frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 \cdot p_t} = K_p(T) \quad (\text{druckabhängig}).$$

Die Bildungsgrade q_i werden ebenso wie das mittlere Molekulargewicht durch Hyperbeltypen in Funktion vom Dissoziationsgrad dargestellt.

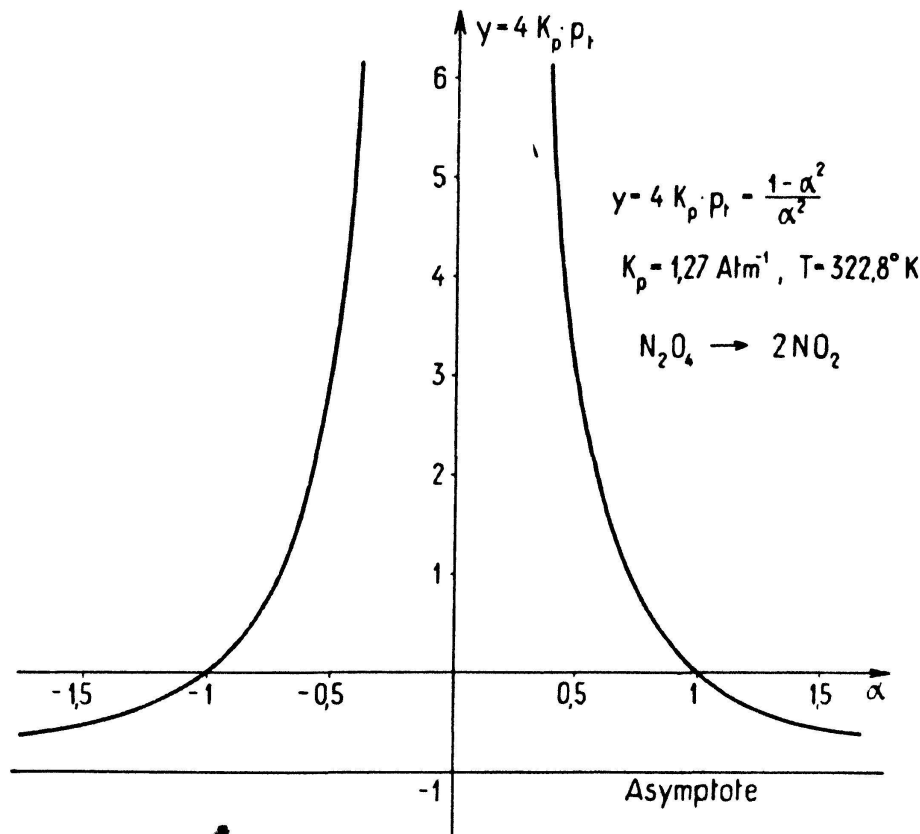


Fig. 3. Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrades einer Reaktion vom Typus $A \rightarrow 2B$.

Reaktionen vom Typus $2A \rightarrow B + C$: $i = 0$.



Bei beliebigen Anfangskonzentrationen: quadratische Gleichungen in x . Der Dissoziationsgrad berechnet sich aus einer quadratischen Gleichung:

$$\frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2} = K_c(T) = K_p(T) \quad (\text{druckunabhängig}).$$

$\bar{M}$ ist direkt berechenbar, ebenso die q_i . Beide sind lineare Funktionen des Dissoziationsgrades.

Reaktionen vom Typus $A \rightarrow B + C$: $i = -1$.



Beliebige Anfangswerte: quadratische Gleichungen in x . Der Dissoziationsgrad berechnet sich bei gegebenem Totaldruck aus einer quadratischen Gleichung:

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = K_p \cdot p_t.$$

Als Bild ergibt sich eine Kurve dritter Ordnung. $\bar{M}$ und die q_i sind durch Hyperbeln mit vertikalen und horizontalen Asymptoten mit α verbunden.

Reaktionen vom Typus $2 A \rightarrow 2 B + C$: $i = -1$.

Beispiele:

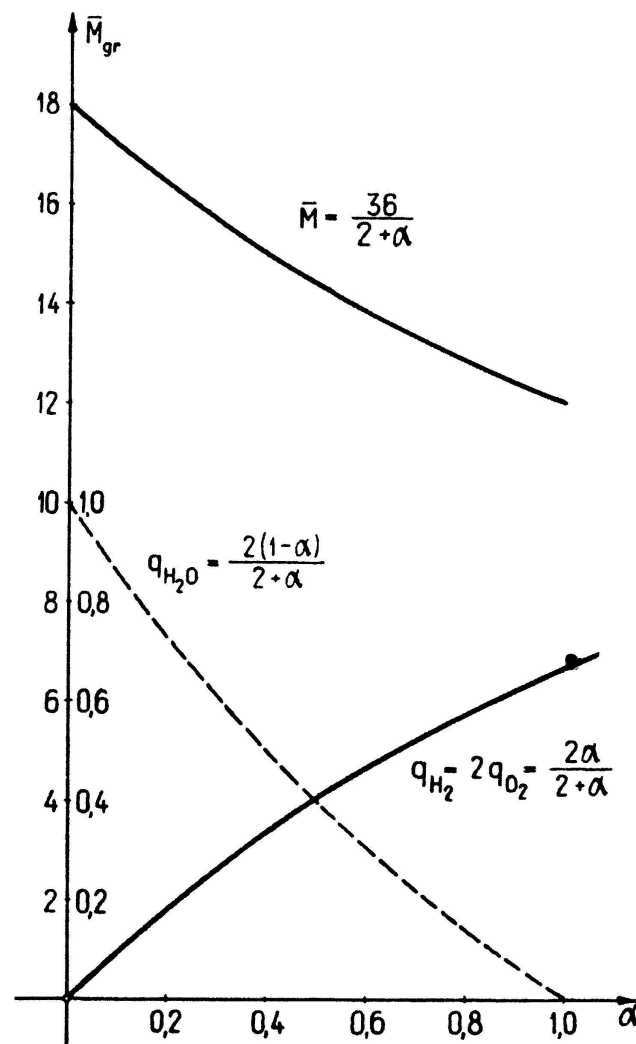
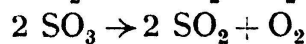
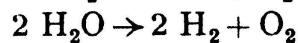
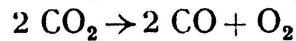
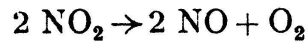


Fig. 4. Mittleres Molekulargewicht und Bildungsgrade in Funktion des Dissoziationsgrades für die Reaktion $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.

Beliebige Anfangswerte: kubische Gleichungen in x . Der Dissoziationsgrad wird bei gegebenem Totaldruck aus einer kubischen Gleichung berechnet (Funktionsbild: Kurve vierter Ordnung).

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

$\bar{M}$ und die Bildungsgrade werden vom hyperbolischen Typus in Funktion von α (Fig. 4).

Reaktionen vom Typus $2 A \rightarrow 3 B$: $i = -1$.

Beispiel: $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$

Beliebige Anfangswerte: kubische Gleichung in x . Dissoziationsgrad in Funktion von p_t : Kurve vierter Ordnung.

$$\frac{4(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{27\alpha^3} = K_p \cdot p_t.$$

$\bar{M}$ und q_i hyperbolisch mit α verknüpft.

Reaktionen vom Typus $2 A \rightarrow 3 B + C$: $i = -2$.

Beispiel: $2 NH_3 \rightarrow 3 H_2 + N_2$ (Haberreaktion).

Bei beliebigen Anfangswerten: Gleichungen vierten Grades in x . Der Dissoziationsgrad ist umgekehrt proportional mit $\sqrt{p_t}$. Geht man von reinem A aus, so ist α durch eine Kurve dritter Ordnung mit p_t verbunden. Für diesen ersten Fall lautet die Gleichung:

$$\frac{4 \cdot (1-\alpha^2)}{3\sqrt{3} \cdot \alpha^2} = \sqrt{K_p} \cdot p_t.$$

Der Bildungsgrad von NH_3 läßt sich bei gegebenem p_t aus einer quadratischen Gleichung berechnen. (Bild der Funktion: Kurve dritter Ordnung.)

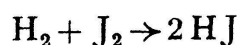
Reaktionen vom Typus $A + B \rightarrow C + D$: $i = 0$.

Beispiel: $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$ (Wassergasreaktion).

Beliebige Anfangswerte: quadratische Gleichung in x . Die Reaktion ist druckunabhängig.

Die Mannigfaltigkeit der Problemstellungen ist aber damit keineswegs erschöpft. Als Beispiel einer technisch interessanten Fragestellung betrachten wir die folgende Aufgabe:

Für die Reaktion



soll ermittelt werden, wieviel Mol H_2 pro l man zu einem Mol J_2 pro l zufügen muß, damit von J_2 x Mol/l reagieren. Die Reaktion laufe bei $T = 625^\circ K$, wobei $K_c = 1,50 \cdot 10^{-2}$ (reine Zahl).

Sei y die gesuchte Molzahl H_2 pro l:

$$\frac{(y-x)(1-x)}{4x^2} = 1,50 \cdot 10^{-2},$$

$$y = \frac{x(1-0,94x)}{1-x}.$$

Dies ist die Gleichung einer Hyperbel mit einer vertikalen und einer schiefgelegenen Asymptote, welche mit der x -Achse einen Winkel φ einschließt, mit $\tan \varphi = 0,94$. Die Hyperbel geht durch den Nullpunkt und hat eine weitere Nullstelle für $x = 1,0638$.

Resultate: bei 623°K : $p'_{\text{H}_2} = 681,3 \text{ Torr}$, $p'_{\text{J}_2} = 404,9 \text{ Torr}$
 $p'_{\text{HJ}} = 4293,3 \text{ Torr}$
 bei 20°C : $p''_{\text{H}_2} = 321 \text{ Torr}$, $p''_{\text{J}_2} = 191 \text{ Torr}$
 $p''_{\text{HJ}} = 2018 \text{ Torr}$

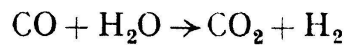
2. Für dieselbe Reaktion, bei derselben Temperatur seien anfänglich folgende Volumkonzentrationen gegeben: •

$q_{\text{H}_2} = 20\%$, $q_{\text{J}_2} = 20\%$, $q_{\text{HJ}} = 60\%$. Man berechne die prozentuale Zusammensetzung nach der Einstellung des Gleichgewichts.

Resultate: Es möge q_{J_2} um $x\%$ abnehmen.

$$\begin{array}{ll} x_1 = 0,3618 \text{ (unmöglich)} & q'_{\text{H}_2} = 9,82\%, \quad q'_{\text{J}_2} = 9,82\% \\ x_2 = 0,1018 & q'_{\text{HJ}} = 80,36\% \end{array}$$

3. Die Wassergasreaktion



hat bei $T = 1396^{\circ}\text{K}$ ein $K_c = K_p = 2,29$ (reine Zahl).

Anfängliche Zusammensetzung: $a = 5,00 \text{ Mol/m}^3 \text{ CO}$
 $b = 13,0 \text{ Mol/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$
 $c = 1,00 \text{ Mol/m}^3 \text{ CO}_2$
 $d = 0 \text{ Mol/m}^3 \text{ H}_2$

Es sollen x Mole H_2O pro m^3 reagieren! Man berechne die Zusammensetzung nach Einstellung des Gleichgewichts.

$$\begin{array}{l} \text{Resultate: } x_1 = 2,729 \text{ Mol/m}^3 \\ x_2 = -18,45 \text{ Mol/m}^3 \text{ (unmöglich)} \\ a - x = 2,271 \text{ Mol/m}^3 \text{ CO} \\ b - x = 10,271 \text{ Mol/m}^3 \text{ H}_2\text{O} \\ c + x = 3,729 \text{ Mol/m}^3 \text{ CO}_2 \\ d + x = 2,729 \text{ Mol/m}^3 \text{ H}_2 \end{array}$$

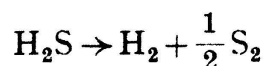
4. Die Dissoziation von H_2 hat bei 3350°K ein $K_p = 3,00 \text{ Atm}^{-1}$. $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}$.

Man berechne K_c sowie die Massenwirkungskonstanten K_p und K_c für den inversen Ablauf der Reaktion bei derselben Reaktionstemperatur, unter Angabe der Maßeinheiten. Berechne den Dissoziationsgrad α für $p_t = 1 \text{ Atm}$ und diskutiere den Verlauf der Funktion $p_t = f(\alpha)$. Wie groß muß p_t sein, damit $\alpha = 0,50$?

$$\begin{array}{l} \text{Resultate: } K_c = 850\,000 \text{ cm}^3 \\ K'_c = 1,212 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3} \\ K'_p = \frac{1}{3} \text{ Atm} \end{array}$$

für $p_t = 1 \text{ Atm}$: $\alpha = \frac{1}{\sqrt{13}}$; $\alpha = 0,50$ für $p_t = 0,25 \text{ Atm}$.

5. LEWIS und RANDALL geben für die Reaktion



bei $T = 1537^{\circ}\text{K}$ den Wert: $\lg K_c = 0,490^1$.

¹⁾ Die Amerikaner rechnen die Konzentration in Mol/l .

Man gebe K_c und K_p mit Maßeinheit an und rechne die Konstanten K_c^* und K_p^* für die Reaktion mit ungebrochenen Reaktionszahlen.

$$\begin{aligned} \text{Resultate: } K_c &= 97,7 \text{ cm}^{+3/2}, & K_c^* &= 9,55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{+3} \\ K_p &= 0,275 \text{ Atm}^{-1/2}, & K_p^* &= 7,57 \cdot 10^{-2} \text{ Atm}^{-1} \end{aligned}$$

6. Ein Gemisch von $p_1 = 160$ Torr NO_2 und $p_2 = 400$ Torr N_2O_4 bei 20°C sei gegeben. $K_p = 0,788$ Atm bei $322,8^\circ\text{K}$. Man berechne die Gleichgewichtsdaten a) in molaren Konzentrationen, Partialdrucken und Volumprozenten, b) den Dissoziationsgrad und das mittlere Molekulargewicht. Reaktionsverlauf: $2 \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$.

Resultat: Wir rechnen in Torr: $K_p' = 0,788 \cdot 760$ Torr.

Die Drucke p_1 und p_2 werden auf $322,8^\circ\text{K}$ umgerechnet:

$$p_1' = 715,4 \text{ Torr}, \quad p_2' = 1788,4 \text{ Torr}.$$

Es möge der Partialdruck von N_2O_4 um x Torr abnehmen! Dann ergibt die quadratische Gleichung die Lösungen: $x_1 = 135,7$ Torr

$$x_2 = -1007 \text{ Torr (unmöglich)}$$

Enddrucke: $p_1 = 986,8$ Torr, $p_2 = 1652,7$ Torr, bei $322,8^\circ\text{K}$,

$$\text{daraus: } [\text{NO}_2] = 1,207 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/cm}^3$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 2,023 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/cm}^3$$

$$q_{\text{NO}_2} = 0,3739$$

$$q_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,6261$$

$$\alpha = 0,2317$$

$$\bar{M} = 74,69 \text{ g.}$$

P. FRAUENFELDER, Winterthur.

Kleine Mitteilungen

1. Konstruktion der Hauptträgheitsachsen eines Dreiecks.

Durch zwei beliebige Dreiecke ABC und $A^*B^*C^*$ wird eine Affinität festgelegt. Die Schwerpunkte der Dreiecke entsprechen sich in dieser Affinität, weil sich die Mittellinien eines Dreiecks im Verhältnis 1:2 schneiden und Teilverhältnisse bei affinen Transformationen ungeändert bleiben.

Zu jedem Paar entsprechender Punkte gibt es genau ein Paar rechtwinkliger Achsenkreuze, die sich affin entsprechen. In Figur 1 sind diese Achsenkreuze (xy) und (x^*y^*) für die Schwerpunkte eingezeichnet worden. (Sie sind zugleich die Achsen der Ellipse, die durch die Eckpunkte des Dreiecks geht und den Schwerpunkt zum Mittelpunkt hat.)

Wählt man diese Achsenkreuze als Koordinatensysteme, so gestaltet sich die Umrechnung der Koordinaten der Systeme sehr einfach:

$$x = a x^*$$

$$y = b y^*; \quad a \text{ und } b \text{ sind feste Zahlen.}$$

Für die Zentrifugalmomente der Dreiecke bezüglich dieser Achsen erhält man die Transformationsformel

$$\int \int_{\Delta} xy \, dx \, dy = a^2 b^2 \int \int_{\Delta^*} x^* y^* \, dx^* \, dy^*.$$

Verschwindet das Zentrifugalmoment für eines der beiden sich entsprechenden Dreiecke, so verschwindet es auch für das andere, und die Koordinatenachsen sind dann Hauptträgheitsachsen.