

Ergänzung/Handout zum Skript

Allgemeine und Anorganische Chemie

Prof. Dr. Gerold Brachtel
Fachrichtung WGK im Fachbereich IW der FH- Koblenz
Campus Höhr-Grenzhausen
Rheinstr. 56
D- 56203 Höhr-Grenzhausen

Verwendete Zeichen

P_{ges}	Gesamtdruck in bar
$p(A)$	Partialdruck einer beliebigen Komponente (hier: A) in bar
V	Volumen in Liter oder in m^3
$[A]$	Konzentration einer beliebigen Komponente (hier: A) in mol/l
R	allgemeine Gaskonstante in $\text{bar} \cdot \text{l} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ bzw. $\text{kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K})$
T	Temperatur in K
t	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
n	mol; auch dimensionslos: Molzahl
y	molarer Reaktionsfortschritt in mol; häufig auch mit ξ abgekürzt
$\Delta_{\text{R}}H$	Enthalpieänderung einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
$\Delta_{\text{R}}S$	Entropieänderung einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
$\Delta_{\text{R}}G$	Änderung der Freien Enthalpie einer chem. Reaktion, hier meist in kJ/FU (s.u.)
FU	Formelumsatz, bezogen auf die zugrundeliegende chem. Reaktionsgleichung unter Berücksichtigung aller stöchiometrischen Faktoren, die auf $\Delta_{\text{R}}H$, $\Delta_{\text{R}}S$ und $\Delta_{\text{R}}G$ einwirken
K_{C}	die auf Konzentrationseinheiten bezogene Gleichgewichtskonstante
K_{P}	die auf den Druck bezogene Gleichgewichtskonstante
x	Molenbruch (bei Gasen \approx Volumenteile)
Δ	Differenzbildung (<i>per definitionem</i> $\text{Zustand}_{\text{Ende}} - \text{Zustand}_{\text{Anfang}}$)
Π	Produktbildung
Σ	Summenbildung

Um nicht unnötig vom Wesentlichen abzulenken, wurden die Symbole incl. der Indices sparsam gehalten. Beide harmonieren vielleicht nicht immer mit der in der Fachliteratur angegebenen Präzision. Es sollte vielmehr eine einfache Anleitung zu chemisch-thermodynamischen Berechnungen gegeben werden.

Die Zustandsgrößen $\Delta_{\text{R}}H$, $\Delta_{\text{R}}S$ und $\Delta_{\text{R}}G$ werden zweckmäßig in kJ/FU anzugeben. Die Energieeinheit bezieht sich hierbei direkt auf die zugrundeliegende Reaktionsgleichung (= Formelumsatz), d.h. wie die Gleichung mit allen ihren stöchiometrischen Faktoren formuliert wurde. Die Angabe in kJ/mol ist bisweilen nicht eindeutig. Bei Bildungsenthalpien wird sie immer auf 1 mol Produkt gezogen, im Fall von Verbrennungsenthalpien (z.B. in ISO 7966) jedoch auf 1 mol Edukt (= Brennstoff).

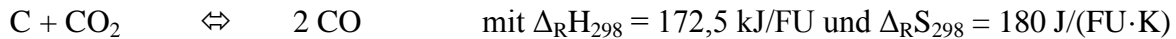
Die variable Größe y kennzeichnet den molaren Fortschritt einer chem. Reaktion bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Da Reaktionsgleichungen in molaren Mengen angegeben werden, ist ihre Dimension im Regelfall „mol“. Die oft anzutreffende Bezeichnung „Reaktionslaufzahl“ ist nicht sehr glücklich gewählt, denn sie spiegelt eine Analogie zu anderen dimensionslosen Zahlengrößen vor (z.B. nach Bodenstein, Mach, Nusselt, Prandtl, Reynolds u.a.m.). Die Reynolds-Zahl Re wäre dann eine „Strömungslaufzahl“.

Zu beachten: in nachfolgenden Berechnungen wurden mehr Nachkommastellen berücksichtigt, als sie tatsächlich angegeben sind. Dieser Umstand ist beim „Nachrechnen“ zu berücksichtigen.

Boudouard- Gleichgewicht; einige Gleichgewichtskonstanten (Anhang)

1. Gleichgewicht ohne Inertgasbeteiligung

Als Boudouard- Gleichgewicht bezeichnet man die Umsetzung



Bei Standardbedingungen ist die Reaktion deutlich endotherm. Wegen der Entropiezunahme $\Delta_{\text{R}}S > 0$ überwiegt in der GIBBS- Beziehung $\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}H - T \cdot \Delta_{\text{R}}S$ bei höheren Temperaturen der negative Term $T \Delta_{\text{R}}S$ den positiven Enthalpiewert $\Delta_{\text{R}}H$. Die Reaktion wird oberhalb 700 °C allmählich exergonisch: das Gleichgewicht liegt deutlich auf der Seite von CO. Die Reaktion spielt eine wichtige Rolle bei der Eisengewinnung: die Reaktion von Kohlenstoff (= Koks) mit Luft- O₂ zu CO und Reduktion von Fe- Oxiden mit CO zu Fe, z.B.



Das MWG lautet in seiner klassischen Formulierung (Konzentrationen)

$$K_{\text{C}} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}][\text{CO}_2]}$$

Der als Festkörper vorliegende Kohlenstoff ist nicht am Gasgleichgewicht beteiligt. Seine Konzentration bzw. Aktivität ist unverändert „1“. Somit kann dieser Wert in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Übrig bleibt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Gasen CO₂ und CO. Für thermodynamische Berechnungen wird daher zutreffender die auf den Druck bezogene Gleichgewichtskonstante K_p verwendet. Sie lautet mit den Partialdrücken von CO und CO₂:

$$K_{\text{p}} = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} \quad \text{Wegen}$$

$$p(\text{A}) = x(\text{A}) \cdot P_{\text{ges}}$$

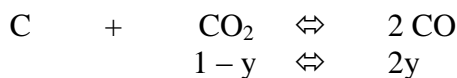
$$P_{\text{ges}} = p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2)$$

$$x(\text{A}) = \text{Molenbruch} \approx \text{Volumenteile};$$

$$P_{\text{ges}} = \text{Gesamtdruck des Systems}$$

$$K_{\text{p}} = \frac{x(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)} \cdot P_{\text{ges}} \quad (1)$$

Für die an der Reaktion beteiligten Gase gilt:



In Worten: aus jedem mol bzw. Volumenteil CO₂ bilden sich bei der Umsetzung doppelt so viele mol bzw. Volumenteile CO. Die Größe y gibt den Reaktionsfortschritt an und wird häufig als Reaktionslaufzahl bezeichnet. Diese Bezeichnung ist nicht ganz korrekt, denn y ist keine beliebige dimensionslose Zahl, sondern sie muss gem. der Reaktionsgleichung die Dimension der verwendeten Einsatzgrößen haben (hier: mol).

Die Molsumme der Gase ist $\Sigma n = n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = (1 - y) + 2y = 1 + y$ mol

Für die Molenbrüche von CO und CO₂ gilt wegen $x(\text{A}) = x(\text{A}) / \Sigma n$

$$x(\text{CO}) = \frac{2y}{1+y} \quad x(\text{CO}_2) = \frac{1-y}{1+y} \quad (2)$$

Die Größen $x(A)$ können nun in Gleichung (1) eingesetzt werden:

$$K_p = \frac{x(\text{CO})^2}{x(\text{CO}_2)} \cdot P_{\text{ges}} = \left(\frac{2y}{1+y} \right)^2 \cdot P_{\text{ges}} \quad \text{Umformen:}$$

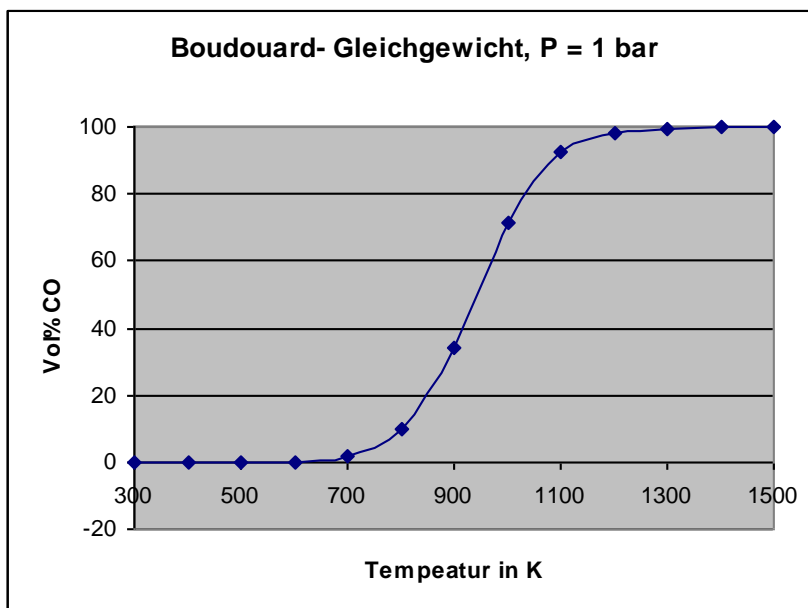
$$K_p = \frac{4y^2}{(1+y) \cdot (1-y)} \cdot P_{\text{ges}} \quad \Rightarrow \quad K_p = \frac{4y^2}{1-y^2} \cdot P_{\text{ges}} \quad \Rightarrow$$

$$K_p - K_p \cdot y^2 = 4 y^2 \cdot P_{\text{ges}} \quad \text{Auflösen nach der Unbekannten } y \text{ ergibt}$$

$$y = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4 \cdot P_{\text{ges}}}} \quad (3)$$

Über die bekannte Beziehung $K_p = e^{-\frac{\Delta_R G}{RT}}$ kann mit den in [1] angegebenen Freien Bildungsenthalpien $\Delta_f G$ (f = formation) die Gleichgewichtskonstante K_p berechnet werden. Mit (3) sind bei gegebenem P_{ges} über (2) die einzelnen Volumenteile von $x(\text{CO})$ und $x(\text{CO}_2)$ zugänglich.

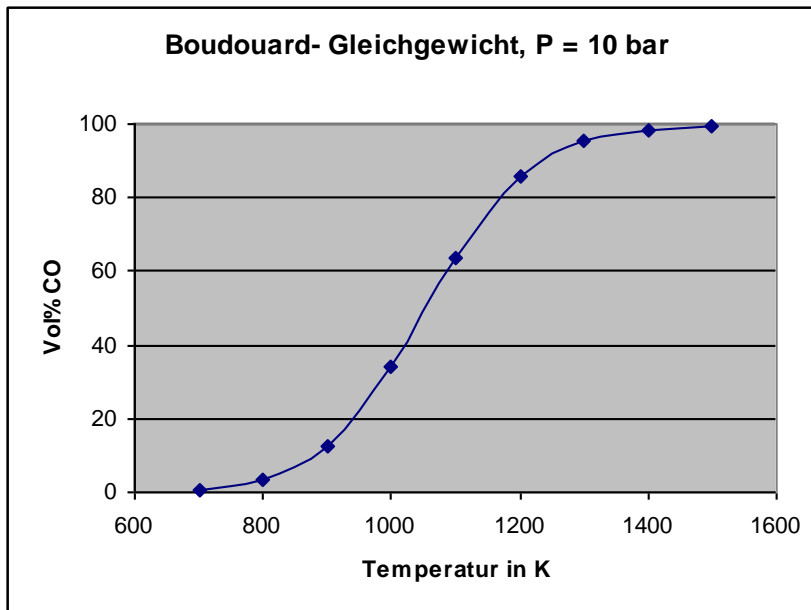
T in K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
$\Delta_f G(\text{CO})$	-173,513	-182,494	-191,417	-200,281	-209,084	-217,829	-226,518
$\Delta_f G(\text{CO}_2)$	-395,367	-395,558	-395,724	-395,865	-395,984	-396,081	-396,159
$\Delta_f G(\text{C})$	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta_R G$	48,3	30,6	12,9	-4,7	-22,2	-39,6	-56,9
K_p , Basis: bar	0,0002	0,0101	0,1786	1,7594	11,3	52,8	192,9
P_{ges} in bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
y in mol	0,0079	0,0502	0,2067	0,5527	0,8595	0,9642	0,9898
x(CO)	0,0156	0,0955	0,3426	0,7119	0,9244	0,9818	0,9949
x(CO ₂)	0,9844	0,9045	0,6574	0,2881	0,0756	0,0182	0,0051
$\Sigma x(A)$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00



Die Temperaturabhängigkeit von der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ist mit den Werten in [1] linear von der Temperatur abhängig und folgt in guter Näherung der Regressionsgleichung:

$$\Delta_R G_T = -0,176 \cdot T + 171,88 \text{ in kJ/FU} \quad (300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}).$$

Bei höheren Drücken wird wegen $\Delta n = 1$ (= Volumenzunahme) weniger CO gebildet. $P_{\text{ges}} = 10$ bar in Gleichung (3) eingesetzt, ergibt untenstehende graphische Darstellung.



Die hier abgeleiteten Beziehungen können für analoge Gleichgewichte mit $\Delta n = 1$ verwendet werden, so z.B. auch für das Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$. Die in [2] angegebenen K_p -Werte ergeben für diese Reaktion einen linearen Verlauf für $\Delta_R G$ als $f(T)$. Die Regressionsgerade lautet:

$$\Delta_R G_T (\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2) = -0,1754 \cdot T + 57,024 \text{ in kJ/FU} \quad (275 \text{ K} < T < 400 \text{ K})$$

Eine gewisse Modifizierung der vorstehenden Gleichungen ist notwendig bei Gasgleichgewichten der Art $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$, $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ oder $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$ mit ebenfalls $\Delta n = 1$. Zur rein formalistischen Vorgehensweise nahezu beliebiger Gleichgewichtsreaktionen bei bekannten Eduktmengen s. die nachfolgenden Gleichungen (4) bis (9).

Konsistenzprüfungen

Eine Konsistenzprüfung der bei $P_{\text{ges}} = 1$ bar ermittelten Werte soll erfolgen über die Zusammenhänge

Berechnung von K_C mit den berechneten Konzentrationen
 Berechnung von K_C mit der Beziehung $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

T in K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σn in mol	1,0079	1,0502	1,2067	1,5527	1,8595	1,9642	1,9898
$V^{1)}$ in l	58,66	69,85	90,30	129,09	170,06	195,96	215,06

¹⁾ Volumenberechnung über die allgemeine Gasgleichung $V = \Sigma n \cdot RT/P_{\text{ges}}$.

$n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$ in mol

$n(\text{CO})$	0,0157	0,1003	0,4135	1,1054	1,7190	1,9283	1,9796
$n(\text{CO}_2)$	0,9921	0,9498	0,7933	0,4473	0,1405	0,0358	0,0102
$\Sigma n(A)$	1,01	1,05	1,21	1,55	1,86	1,96	1,99

[A] = n(A)/V in mol/l

[CO]	0,0003	0,0014	0,0046	0,0086	0,0101	0,0098	0,0092
[CO ₂]	0,0169	0,0136	0,0088	0,0035	0,0008	0,00018	0,000047
Σ [A]	0,0172	0,0150	0,0134	0,0120	0,0109	0,0100	0,0093

Konsistenzprüfung

K _C ²⁾ in mol/l	4,24·10 ⁻⁶	1,52·10 ⁻⁴	0,002	0,021	0,124	0,529	1,785
K _C ³⁾ in mol/l	4,24·10 ⁻⁶	1,52·10 ⁻⁴	0,002	0,021	0,124	0,529	1,785

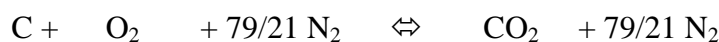
²⁾ K_C nach dem klassischen MWG- Ansatz mit den vorstehenden Daten über mol/l berechnet

³⁾ K_C über die Formel $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$ berechnet

Die auf zwei unterschiedlichen Wegen berechneten K_C- Werte stimmen überein. Somit war der gewählte Rechenansatz richtig. Rechnerische Unstimmigkeiten können sich ergeben, da oben nicht alle Nachkommastellen angegeben sind, wie sie tatsächlich berücksichtigt wurden.

2. Boudouard- Gleichgewicht mit Inertgasbeteiligung

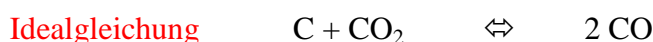
In der Praxis erfolgt die Oxidation von Kohlenstoff (= Koks) jedoch nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft. Sie enthält 79 Vol% Inertgas. Der geringe Anteil an Ar (ca. 1 Vol%) wird zweckmäßig dem Stickstoffanteil zugerechnet. Somit kann der N₂- Anteil über die Reaktion



im Boudouard- Gleichgewicht berücksichtigt werden:



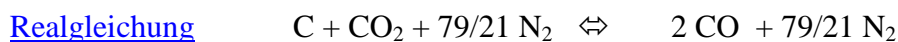
Die Gleichgewichtsberechnungen sollen nach einem mathematischen Formalismus abgeleitet werden.



- Die Differenz der Molzahlen der Idealgleichung beträgt

$$\Delta n(\text{ideal}) = \Sigma n(\text{Pr, ideal}) - \Sigma n(\text{Ed, ideal}) \quad (4)$$

$$\Rightarrow \Delta n(\text{ideal}) = 1 \quad (\text{Kohlenstoff bleibt als Festkörper unberücksichtigt.})$$



Dies ist die Realgleichung für das Boudouard- Gleichgewicht mit dem aus der Luft stammenden Inertgas N₂. Auf die ganz korrekte Einbeziehung von Ar wurde verzichtet. Der Argonanteil kann jederzeit aus dem hier summarisch aufgeführten 79/21 N₂ gem. gemäß 78/21 N₂ + 1/21 Ar ermittelt werden.

- Die Molsumme Σn der Realgleichung beträgt wegen Δn(ideal) = 1

$$\Sigma n = n(\text{inert}) + \Sigma n(\text{Ed, real}) + \Delta n(\text{ideal}) \cdot y \quad (5)$$

$$\text{hier: } \Sigma n = 79/21 + 1 + y = 4,762 + y \quad \text{in mol}$$

- Bei beliebigen „realen“ Edukt- Molmengen = $n(\text{Ed,real})$ und einem Inertanteil = $n(\text{inert})$ sind die Molenbrüche

$$\boxed{x(\text{Ed}) = \frac{n(\text{Ed,real}) - n(\text{Ed,ideal}) \cdot y}{\Sigma n}} \quad \text{und} \quad \boxed{x(\text{inert}) = \frac{n(\text{inert})}{\Sigma n}} \quad (6)$$

$$\text{hier: } x(\text{CO}_2) = \frac{1-y}{4,762+y} \quad \text{und} \quad x(\text{N}_2) = \frac{3,762}{4,762+y}$$

- Die Molenbrüche der Produkte $x(\text{Pr})$ im Reaktionsgemisch sind

$$\boxed{x(\text{Pr}) = \frac{n(\text{Pr,ideal}) \cdot y}{\Sigma n}} \quad (7)$$

$$\text{hier: } x(\text{CO}) = \frac{2y}{4,762+y}$$

- Die Gleichgewichtskonstante K_p des MWG erhält bei vorgegebenem Druck die allgemeine Formulierung

$$\boxed{K_p = \left(\frac{P_{\text{ges}}}{\Sigma n}\right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr,ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr,ideal})}}{\prod [n(\text{Ed,real}) - n(\text{Ed,ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed,ideal})}}}$$
 (8)

- Bei vorgegebenem Volumen (\Rightarrow die allseits beliebten, jedoch eigentlich unhandlichen Konzentrationen) ist der Klammerausdruck durch $(R \cdot T/V)^{\Delta n(\text{ideal})}$ zu ersetzen:

$$\boxed{K_p = \left(\frac{R \cdot T}{V}\right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr,ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr,ideal})}}{\prod [n(\text{Ed,real}) - n(\text{Ed,ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed,ideal})}}}$$
 (9)

Bei vorgegebenem Druck werden alle bekannten Größen in Gleichung (8) eingesetzt:

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{ges}}}{4,762+y}\right)^1 \cdot \frac{(2y)^2}{(1-y)^1} \quad \Rightarrow \quad K_p = P_{\text{ges}} \cdot \frac{4y^2}{(4,762+y) \cdot (1-y)} \quad \Rightarrow$$

$$K_p = P_{\text{ges}} \cdot \frac{4y^2}{4,762 - 3,762y - y^2} \quad \Rightarrow \quad (4P_{\text{ges}} + K_p) \cdot y^2 + 3,762 \cdot K_p \cdot y - 4,762 \cdot K_p = 0$$

Diese quadratische Gleichung kann nun nach üblichen Regeln gelöst werden. Nach Einsetzen von y in die Gleichungen (6) und (7) lassen sich die Volumenteile der Gase berechnen. Die Ergebnisse in tabellarischer Form zusammengefasst (Daten aus [1]):

T in K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
$\Delta_f G(\text{CO})$	-173,51	-182,49	-191,42	-200,28	-209,08	-217,83	-226,52
$\Delta_f G(\text{CO}_2)$	-395,37	-395,56	-395,72	-395,87	-395,98	-396,08	-396,16
$\Delta_f G(\text{C})$	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta_R G$	48,34	30,57	12,89	-4,70	-22,18	-39,58	-56,88
K_p auf Basis bar	0,0002	0,0101	0,1786	1,7594	11,3	52,8	192,9
P_{ges} in bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
y in mol	0,0170	0,1048	0,3778	0,7614	0,9447	0,9872	0,9964
$\Sigma n = 4,762 + y$ in mol	4,78	4,87	5,14	5,52	5,71	5,75	5,76
$x(\text{CO})$	0,0071	0,0431	0,1470	0,2757	0,3311	0,3434	0,3461
$x(\text{CO}_2)$	0,2057	0,1839	0,1210	0,0432	0,0097	0,0022	0,0006
$x(\text{N}_2)$	0,7872	0,7730	0,7319	0,6811	0,6592	0,6544	0,6533
$\Sigma x(\text{A})$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Konsistenzprüfung

Eine Konsistenzprüfung soll auch hier erfolgen über die Zusammenhänge

Berechnung von K_C mit den berechneten Konzentrationen

Berechnung von K_C mit der Beziehung $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

T in K	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σn in mol	4,78	4,87	5,14	5,52	5,71	5,75	5,76
$V^{1)}$ in l	278,1	323,7	384,6	459,2	521,9	573,6	622,4

¹⁾ Volumeberechnung über die allgemeine Gasgleichung $V = \Sigma n \cdot RT / P_{\text{ges.}}$

$n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$ in mol

$n(\text{CO})$	0,0341	0,2097	0,7557	1,5228	1,8894	1,9743	1,9929
$n(\text{CO}_2)$	0,9830	0,8952	0,6222	0,2386	0,0553	0,0128	0,0036
$n(\text{N}_2)$	3,7619	3,7619	3,7619	3,7619	3,7619	3,7619	3,7619
$\Sigma n(A)$	4,7789	4,8667	5,1398	5,5233	5,7066	5,7491	5,7583

$[A] = n(A)/V$ in mol/l

[CO]	0,0001	0,0006	0,0020	0,0033	0,0036	0,0034	0,0032
[CO ₂]	0,0035	0,0028	0,0016	0,0005	0,00011	0,000022	0,000006
[N ₂]	0,0135	0,0116	0,0098	0,0082	0,0072	0,0066	0,0060
$\Sigma [A]$	0,0172	0,0150	0,0134	0,0120	0,0109	0,0100	0,0093

Konsistenzprüfung

$K_C^{2)}$ in mol/l	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	0,0024	0,021	0,124	0,529	1,785
$K_C^{3)}$ in mol/l	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	0,0024	0,021	0,124	0,529	1,785

²⁾ K_C nach dem klassischen MWG- Ansatz mit den vorstehenden Daten über mol/l berechnet.

²⁾ K_C über die Formel $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$ berechnet

Auch unter Berücksichtigung des aus der Luft stammenden N₂- Anteils werden dieselben Gleichgewichtskonstanten K_P und K_C erhalten, wie unter Punkt 1 berechnet. Gewisse Unstimmigkeiten können sich beim „Nachrechnen“ ergeben, da vorstehend nicht alle Nachkommastellen angegeben sind, wie sie tatsächlich berücksichtigt wurden.

Literatur

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics; 76th Edition (1995); CRC Press (Boca Raton, New York, London, Tokyo); Section 5-48 ff (Zustandsgrößen).
- [2] D'Ans Lax (R. Blachnik, Hrsg.), Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin, 4., neu bearb. u. rev. Aufl. (1998), Band 3, Kap. 3.4 (die dort angegebenen Daten entstammen Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. II/5; die auf hPa bezogenen Gleichgewichtskonstanten K_P wurden auf bar umgerechnet; über die erhaltenen $\Delta_R G$ - Werte wurden anschließend geeignete Regressionspolynome erstellt).

Anhang: Gleichgewichtskonstanten; Gleichung von VAN'T HOFF

Bei den in der nachfolgenden Tabelle angeführten Reaktionen ist $\Delta_R G$ in guter Näherung linear von der Temperatur abhängig. Die über eine Ausgleichsgerade $\Delta_R G_T = A \cdot T + B$ erhaltenen $\Delta_R G$ -Werte beziehen sich auf den angegebenen Temperaturbereich und die in der ersten Spalte formulierte Reaktionsgleichung (= molarer Formelumsatz FU) unter Berücksichtigung aller dort ange-

gebenen stöchiometrischen Faktoren. Die Einheit von $\Delta_R G$ sei daher kJ/FU bei molarem Einsatz der Komponenten.

Regressionsgerade $\Delta_R G_T = AT + B$

Reaktionsgleichung (Bezugsgleichung für $\Delta_R G_T$)	A	B	Temperatur in K	Lit.
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 4 \text{H}_2$	-0,2492	221,3	400 – 1500	[1]
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$	-0,2164	184,9	400 – 1000	[1]
$2 \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$	-0,4655	406,1	400 – 1500	[1]
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCN} + 3 \text{H}_2$	-0,2610	280,4	700 – 1500	[3]
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$	0,2545	-110,3	500 – 1000	[2]
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	0,0871	283,0	300 – 1500	[1]
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	0,0847	278,8	1300 – 3500	[2]
$\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-0,0580	251,3	300 – 1500	[1]
$\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-0,0580	251,3	1500 – 4000	[2]
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	-0,1147	142,5	400 – 1500	[2]
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$	-0,0073	-6,501	600 – 1500	[1]
$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$	0,2298	-104,9	300 – 1500	[1]
$2 \text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	0,2459	-101,1	300 – 1500	[1]
$3 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	0,2124	-63,99	300 – 1500	[1]
$4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	0,1353	-117,1	300 – 1500	[1]
$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{I}$	-0,1058	153,5	800 – 2200	[2]
$2 \text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-0,1969	-488,0	300 – 1500	[1]
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$	-0,0252	182,7	400 – 1500	[1]
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$	-0,0242	180,3	500 – 5000	[2]
$\text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}$	-0,0736	-81,33	400 – 1500	[2]
$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	0,0762	-58,08	400 – 1000	[2]
$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	0,0756	-57,95	400 – 1500	[1]
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$	-0,1754	57,02	275 – 400	[2]
$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$	-0,1970	100,4	400 – 900	[2]
$\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	0,0951	-99,83	500 – 1500	[2]

Regressionspolynom $\Delta_R G_T = AT^2 + BT + C$

Reaktionsgleichung (Bezugsgleichung)	A	B	C	Temperatur in K	Lit.
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-5,86E-06	4,40E-02	-41,07	300 – 1500	[1]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-5,00E-06	4,40E-02	-41,19	500 – 2500	[2]

Die Wassergas-Shift-Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ist zusammengesetzt aus den beiden recht unterschiedlichen Gleichgewichten $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Es resultiert ein nicht-linearer Verlauf von $\Delta_R G_T$. Auch die Gleichgewichte $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HX}$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ sind nicht-linear.

Mit den Regressionsgleichungen lässt sich leicht die Temperatur für den „break-even-point“ angeben, der die Bedingung $\Delta_R G_T = 0$ und $K_p = 1$ erfüllt, wenn somit Equivalenz zwischen Produkten und Edukten herrscht.

Der auf den Druck bezogene Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante K_p wird berechnet über

$$K = K_p = e^{-\frac{\Delta_R G}{RT}} \quad (10)$$

Dieser Zahlenwert von K bzw. K_p ist zwangsläufig dimensionslos. Um ihn auf einen geeigneten Druck zu beziehen (hier: bar), muss K mit der Gleichgewichtskonstanten $K_p(\text{A})$ multipliziert werden, wobei $p(\text{A})$ den Druck repräsentiert, auf den sich die verwendeten Zustandsgrößen $\Delta_R G$ beziehen: $K_p = K \cdot K_p(\text{A})$.

Für das Boudouard- Gleichgewicht gilt:

$$K_p(A) = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)^1} \quad \text{Einsetzen des in [1] angegebenen Bezugsdruckes } p(A) = 1,00 \text{ bar ergibt}$$

$$K_p(A) = \frac{1,00^2 \text{ bar}^2}{1,00 \text{ bar}} = 1,00 \text{ bar}$$

Demnach ist $K_p = K \cdot 1,00 \text{ bar}$, womit sich für das „richtige“ K_p die Einheit „bar“ ergibt.

Indes hat sich mit $p(A) = 1,00 \text{ bar}$ an dem über (4) berechneten Zahlenwert nichts geändert. Die in manchen Lehrbüchern geübte Umrechnung mit einem Bezugsdruck $p(A) = 1,013 \text{ bar}$ bringt im Prinzip nur marginale Änderungen der über (4) erhaltenen Ergebnisse. Zudem: die nach der Gleichung $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$ erhaltenen $\Delta_R G$ - Werte haben wegen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

in experimentell ermittelten C_p - Werten ihren Ursprung. Und diese unterliegen immer gewissen Unschärfen, so dass eine Korrektur mit $p(A) = 1,013 \text{ bar}$ innerhalb der Fehlerbreite der experimentell zugänglichen C_p - Werte liegt. Im Regelfall findet man in unterschiedlichen Tabellenwerken selten übereinstimmende Gleichgewichtskonstanten.

Beim dem relativ einfach gelagerten Boudouard- Gleichgewicht mit praktisch nur den beiden relevanten Zustandsgrößen CO und CO₂ liefert die Gleichung von VAN'T HOFF

$$\ln K_{p_T} = \ln K_{p_{298}} + \frac{\Delta_R H_{298}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

gute Näherungswerte bei der Berechnung von K_p bis 1500 K (auch hier ergibt sich zunächst ein dimensionsloser K_p - Wert).

Problematisch ist die Anwendung von (11) bei Mehrkomponenten- Reaktionen, wie z.B. der Dampf- Reformierung von Methan (*steam-reforming*) gem. $2 \text{ CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}_2 + 7 \text{ H}_2$ bei dem im Primärreformer bevorzugten Temperaturbereich zwischen 1000 und 1100 K. Es ergeben sich merkbliche Abweichungen zur Gleichung von van't Hoff.

T in K	1000	1100
t in °C	727	827
$\Delta_R G$ in kJ/FU (exakt)	-57,364	-104,568
K_p auf Basis bar ¹⁾	9,90E+02	9,24E+04
K_p auf Basis bar ²⁾	7,68E+00	4,42E+02

¹⁾ über die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R G$ berechnet; mit den exakten $\Delta_R G$ - Werten aus [1].

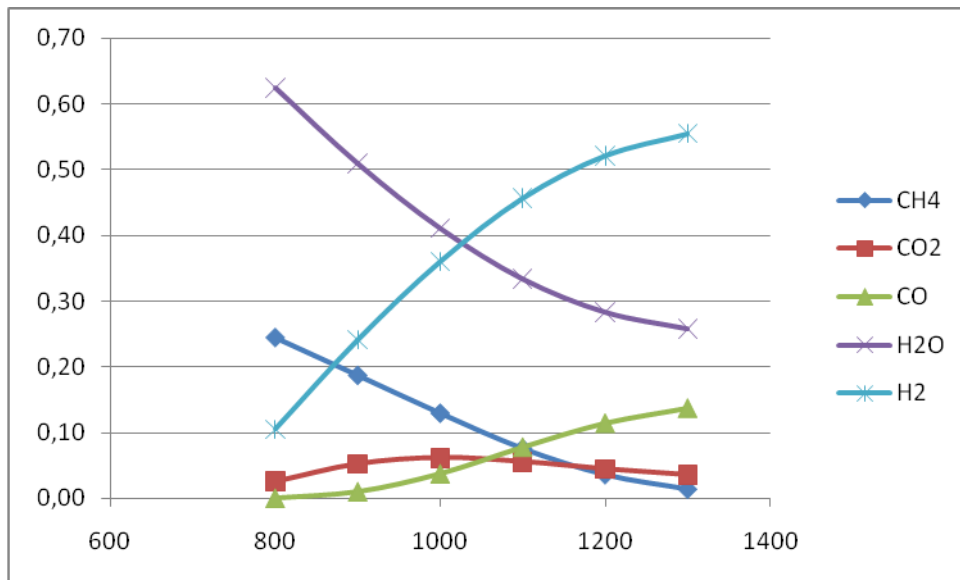
²⁾ über die van't Hoff- Gleichung berechnet mit dem konstanten Enthalpiewert $\Delta_R H_{298} = 370,6 \text{ kJ/FU}$ und einem Basiswert $\ln K_{p_{298}} = -103,0$. Dieser Wert über Gl. (10) berechnet mit $\Delta_R G_{298} = 255,265 \text{ kJ/FU}$; Daten aus [1].

Da das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen CO₂, H₂, CO, CH₄ und insbes. auch den im Überschuss eingesetzten Wasserdampf enthält, wird die Dampf- Reformierung von Methan zusätzlich noch von der Wassergas-Shift-Reaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ überlagert, die in die Rechnungen eingehen. Hierüber wird ggf. an anderer Stelle berichtet.

Um das Ergebnis zu antizipieren:

Nachfolgendes Diagramm zeigt die Volumenteile der einzelnen Komponenten bei der Reaktion von 1 mol CH_4 + 2,5 mol Wasserdampf bei einem Druck von 30 bar zwischen 800 und 1300 K. Das Gleichgewicht wird erst oberhalb 800 K interessant.

Zwar steigt die Wasserstoffausbeute oberhalb 1100 K deutlich an, jedoch müsste dieser grundsätzlich positive Aspekt wegen des endothermen Charakters der Reaktion mit zusätzlichen (d.h. unwirtschaftlichen) Energiekosten erkaufte werden. Insoweit wird mit einer max. Arbeitstemperatur bis 820 bzw. 850 °C [4][5] ein Kompromiss getroffen, womit gleichzeitig ein unerwünscht hoher CO- Gehalt als Folge des eingreifenden Wassergasgleichgewichtes (im Diagramm berücksichtigt) niedrig gehalten wird.



Obwohl die Reaktion $2 \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$ unter Volumenzunahme erfolgt, wird sie in der Technik bei ca. 30 bar durchgeführt. Begründung: es macht wenig Sinn, das mit ca. 40 bar angelieferte Erdgas mit einem relativ hohen apparativen Aufwand auf Normaldruck zu entspannen, um anschließend den gewonnenen Wasserstoff bei seiner weiteren Verwendung (z.B. beim Haber/Bosch-Verfahren) mit weiteren apparativen Aufwand wieder zu komprimieren.

Im Anhang zusätzlich aufgeführte Literatur

- [3] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977); die dort angegebenen Daten in kcal wurden in kJ umgerechnet. Eine Fehlerkorrektur war für HCN notwendig, da für die Standardbildungsenthalpie irrtümlich ein exothermer Wert zugrunde gelegt wurde. HCN hat jedoch eine positive Standardbildungsenthalpie: bei 298 K beträgt sie nach [1] 135,1 kJ/mol HCN(g).
- [4] K. Mundo, W. Weber in Winnacker/Küchler: Chemische Technologie, Hanser-Verlag, München, Wien, 4. Aufl. (1982), Bd. 2, S. 112 ff.
- [5] <http://www.wolfgang-berthold.de/html/steam-reforming.html>.