

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 (häufig auch mit ν bezeichnet)
ν	Reaktionslaufzahl in mol (häufig auch mit ξ bezeichnet, ξ steht für das griechische „x“)
$\Delta_{\text{R}}H$	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
η	Ausbeute/Umsetzungsgrad
λ	Luftfaktor
Δ	Differenzbildung (Vorzeichengebung <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 Reaktionslaufzahl ν kennzeichnet den Fortschritt einer chem. Reaktion. Da Reaktionsgleichungen üblicherweise in molaren Mengen angegeben werden, ist ihre Dimension im Regelfall „mol“.

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

Schwefelsäure- Kontaktverfahren

Das MWG für die Oxidation/Verbrennung von SO₂ zu SO₃ gemäß



lautet mit den Partialdrücken der Reaktionsteilnehmer

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \cdot \sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad (2)$$

Die Reaktion (1) ist exotherm ($\Delta_R H_{298} = -98,3 \text{ kJ/mol SO}_3$) und zeigt einige signifikante Unterschiede gegenüber dem Haber/Bosch- Verfahren. Zwar ist auch hier der Einsatz von Katalysatoren (V₂O₅- Mischkatalysatoren) unentbehrlich, jedoch wird die Reaktion

- normalerweise unter Normaldruck ($p \approx 1 \text{ bar}$) durchgeführt, obwohl wegen der geringen Volumenabnahme eine Druckerhöhung die Bildung von SO₃ begünstigt.
- mit einem Überschuß an Luft- Sauerstoff durchgeführt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu SO₃ zu erzielen. Somit ist bei der Reaktion ein Inertgas (= N₂) zugegen, das wegen $\Delta n \neq 0$ bei Gleichgewichtsberechnungen zu berücksichtigen ist.

Diese SO₃- Synthese wird bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C durchgeführt. Wegen der Exothermie der Reaktion muß mit geeigneten Verfahrensmitteln (Zwischenkühlung in sog. „Horden“) eine Überhitzung der Reaktion vermieden werden. Denn hierbei verschiebt sich das Gleichgewicht zur Eduktseite (LE CHÂTELIE/BRAUN). Weiterhin kann bei Temperaturen über 650 °C der auf porösen Trägern (=> aktive hohe Oberfläche) eingesetzte V₂O₅- Mischkatalysator wegen der zugesetzten Alkalisalze anschmelzen (=> Bildung von Eutektika) und hierdurch unbrauchbar werden.

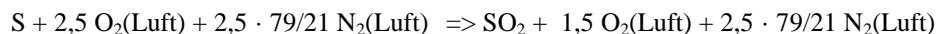
Da das Vorprodukt SO₂ entweder durch Rösten sulfidischer Erze (ZnS, FeS₂, ...) oder auch durch Oxidation von elementarem Schwefel (dieser z.B. nach dem Frasch- Verfahren zutage gefördert) gewonnen wird, gibt man bei der Reaktionsgleichung zweckmäßig die Edukte (SO₂, Luft- O₂ und Luft- N₂) in mol \approx Volumenteilen an. Dieser Ansatz ist zulässig, wenn man ideales Gasverhalten annimmt.

Rechenbeispiel

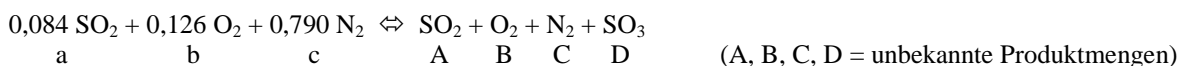
Elementarer Schwefel wird mit einem Luftfaktor von $\lambda = 2,5$ vollständig zu SO₂ verbrannt („geröstet“). Die Standard- Verbrennungsgleichung mit dem Luftfaktor $\lambda = 1,00 = 1,00 \text{ mol O}_2$ lautet:



Bei $\lambda = 2,5$ enthält das Produktgemisch zwangsläufig noch überschüssigen Luftsauerstoff:



Dieses aus SO₂, O₂ und N₂ bestehende Produktgemisch wird nun nach Gleichung (1) zu SO₃ umgesetzt. Es ist zweckmäßig, für weitere Rechnungen die Volumenteile als stöchiometrische Faktoren zu verwenden. Bei dem obigen Beispiel beträgt das Produktvolumen $V_0 = 1 + 1,5 + 2,5 \cdot \frac{79}{21} = 11,90$ Volumenteile. Es besteht somit aus $a = 1/11,90 = \mathbf{0,084 \text{ mol SO}_2}$, $b = 2,5/11,90 = \mathbf{0,126 \text{ mol O}_2}$ und $c = \mathbf{0,790 \text{ mol N}_2}$. Die weitere (unvollständige) Oxidation zu SO₃ im nachfolgenden Kontaktverfahren könnte somit lauten:

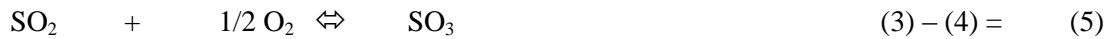


Diese Formulierung hat den Vorteil, dass die Edukt- Molsumme $\Sigma n = a + b + c = 1$ ist und sich hieraus gewisse rechnerische Vereinfachungen ergeben.

1. Thermodynamische Daten

1.1. Standardbedingungen

Die für die SO₃- Synthese thermodynamisch relevanten Daten Δ_RH, Δ_RS, Δ_RG und K_P



für die oben angeführten Reaktionen können geeigneten Tabellen [1] entnommen werden.

Standardbedingungen	Δ _R H in kJ/FU	Δ _R S in J/(K·FU)	Δ _R G in kJ/FU
Gleichung (3)	- 395,7	- 83,1	- 370,9
Gleichung (4)	- 296,8	10,9	- 300,0
Gleichung (3) - (4) = (5)	- 98,9	- 94,0	- 70,9

Wegen der deutlich exothermen Reaktion hat die geringe Entropieabnahme Δ_RS = - 0,095 kJ/(K · FU) im Gegensatz zum Haber/Bosch- Verfahren auch bei höheren Temperaturen nur eine relativ geringe Auswirkung auf Δ_RG und somit auf die Gleichgewichtskonstante. Übersichtlich sollte Δ_RG erst oberhalb ca. 780° C positiv werden, d.h. gebildetes SO₃ würde erst oberhalb dieser Temperatur in merklichem Umfang wieder in die Edukte zerfallen.

Die auf bar bezogene Gleichgewichtskonstante K_P hat bei 298 K mit Δ_RG = - 70,9 kJ/FU gem.

$$K_{P_{298}} = e^{\frac{\Delta_R G}{RT}} \quad \text{den auf bar bezogenen Wert} \quad K_{P_{298}} = e^{\frac{-70,9}{0,008314 \cdot 298}} = 2,7 \cdot 10^{12}$$

Das Gleichgewicht der exergonischen Reaktion liegt bei 298 K deutlich auf der Produktseite.

Um K_P bei höheren Temperaturen zu berechnen, könnte z.B. die Gleichung von VAN'T HOFF oder die GIBBS- Beziehung herangezogen werden. Beide Ansätze liefern brauchbare Werte, obwohl die Temperaturabhängigkeit von Δ_RH bzw. Δ_RS unberücksichtigt ist.

Bei T = 693 K (420 °C) berechnet sich K_P nach VAN'T HOFF:

$$\ln K_{P_{693}} = \ln K_{P_{298}} + \frac{\Delta_R H_{298}}{R} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{693} \right) \quad \text{zu}$$

$$\ln K_{P_{693}} = 28,6 - (1/298 - 1/693) \cdot 98,9/0,008314 = 5,86$$

$$K_{P_{693}} = \mathbf{350,4} \quad (\text{auf bar bezogen})$$

Gleiches Ergebnis nach GIBBS mit den Standardwerten von Enthalpie und Entropie

$$\Delta_R G_{693} = \Delta_R H_{298} - T \cdot \Delta_R S_{298} = - 98,9 - 693 \cdot (- 0,094) = - 33,76 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{P_{693}} = \mathbf{350,4} \quad (\text{auf bar bezogen})$$

1.2. Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie Δ_RG

Die Temperaturabhängigkeit von Δ_RH, Δ_RS und somit auch von Δ_RG ist über C_P- Messungen zugänglich und in Tabellenwerken zu finden. Die in [2] angegebenen K_P- Werte ergeben für Gleichung (1) bis 1500 K einen linearen Verlauf von Δ_RG als f(T). Die Regressionsgerade lautet:

$$\Delta_R G_T = 0,0951 \cdot T - 99,828 \text{ in kJ/mol SO}_3. \quad (6)$$

Nach dieser Gleichung ist K_{P₆₉₃} = 360,6 (auf bar bezogen). Die Regressionsgleichung stimmt mit anderen Quellen [3] gut überein.

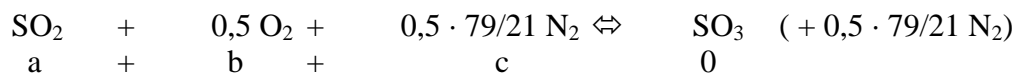
2. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches SO₂/O₂/N₂/SO₃

Die Oxidation von SO₂ zu SO₃ erfolgt in der Praxis mit einem **Luftüberschuß**. Der Anteil an Luft- N₂ als Inertgas taucht sowohl im Zähler als auch im Nenner des MWG auf und bleibt somit im MWG unberücksichtigt. Dennoch hat dieser Anteil (wegen der Molzahländerung mit $\Delta n = -0,5$) einen Einfluß auf die Produktbildung. Er beansprucht „seinen“ Platz (= Volumenteil) im Reaktionsgemisch und sollte bei MWG- Berechnungen berücksichtigt werden.

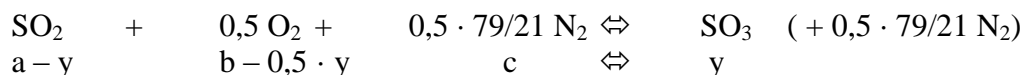
Setzt man als stöchiometrische Faktoren die eingangs beschriebenen Volumenteile

$$a \text{ mol SO}_2, b \text{ mol O}_2 \text{ und } c \text{ mol N}_2 \text{ mit } a + b + c = 1$$

in die Reaktionsgleichung ein, so lautete die vorläufige Gleichung ohne SO₃- Bildung:



Mit allmählichem Reaktionsfortschritt betrage der SO₃- Anteil „y“ mol. Die veränderliche Größe „y“ wird häufig als „Reaktionslaufzahl“ bezeichnet. Folgerung: im gleichen Maße, wie SO₃ gebildet wird, nimmt der SO₂- Anteil um eben jenen Anteil y ab, der O₂- Anteil um y/2.



Die **Molsumme Σn** aller Komponenten im Reaktionsgemisch beträgt

$$\Sigma n = \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_3 = (a - y) + (b - 0,5 \cdot y) + c + y = \mathbf{a + b + c - 0,5y \text{ mol.}}$$

Wegen der eingangs gewählten Vereinfachung $a + b + c = 1 \text{ mol}$ ist

$$\Sigma n = \mathbf{1 - 0,5y \text{ mol.}}$$

Die Molenbrüche x (\approx Volumenteile) aller Komponenten im Reaktionsgemisch sind gegeben durch die Quotienten (allgemein gilt für Molenbrüche: $x(\text{A}) = \text{mol}(\text{A}) / \Sigma n$):

$$x(\text{SO}_2) = \frac{a - y}{1 - 0,5y} \quad x(\text{O}_2) = \frac{b - 0,5y}{1 - 0,5y} \quad x(\text{N}_2) = \frac{c}{1 - 0,5y} \quad x(\text{SO}_3) = \frac{y}{1 - 0,5y} \quad (7)$$

Die Partialdrücke $p(\text{A}) = x(\text{A}) \cdot P_{\text{ges}}$ des MWG in Gleichung (2) können nun durch diese Größen ersetzt werden.

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \cdot \sqrt{p(\text{O}_2)}} \quad \Rightarrow \quad K_p = \frac{x(\text{SO}_3)}{x(\text{SO}_2) \cdot \sqrt{x(\text{O}_2)} \cdot P_{\text{ges}}} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{K_p = \frac{y}{(a - y)} \cdot \sqrt{\frac{1 - 0,5y}{(b - 0,5y) \cdot P_{\text{ges}}}}} \quad (8)$$

Die einzige Unbekannte in Gleichung (8) ist y, denn

- K_p ist die aus thermodynamischen Daten ($\Delta_R G$) berechnete Gleichgewichtskonstante
- a und b sind die bekannten Eduktmengen SO₂ und Luft- O₂
- da Atmosphärendruck ($P_{\text{ges}} \approx 1 \text{ bar}$) herrscht, ist $P_{\text{ges}}^{0,5} = 1$.

Die unbekannte Reaktionslaufzahl y aus Gleichung (8) kann berechnet werden

- mit Hilfe der in Tabellenkalkulationsprogrammen enthaltenen Rechenroutinen
- numerisch (Nullstellensuche z.B. nach der *regula falsi*).

Nach Einsetzen von y in (7) ergeben sich schließlich die Volumenteile aller einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch (gebildetes SO₃, Rest- SO₂, Rest- O₂, N₂). Mit diesen Größen kann schließlich auch der Umsetzungsgrad η berechnet werden.

3. Mathematische Vorüberlegungen

Mathematisch läuft die Lösung von Gleichung (8) auf eine Nullstellensuche hinaus.

$$\frac{y}{(a-y)} \cdot \sqrt{\frac{1-0,5y}{b-0,5y}} - K_p = 0 \quad (9)$$

Gesucht ist der Schnittpunkt der Funktion

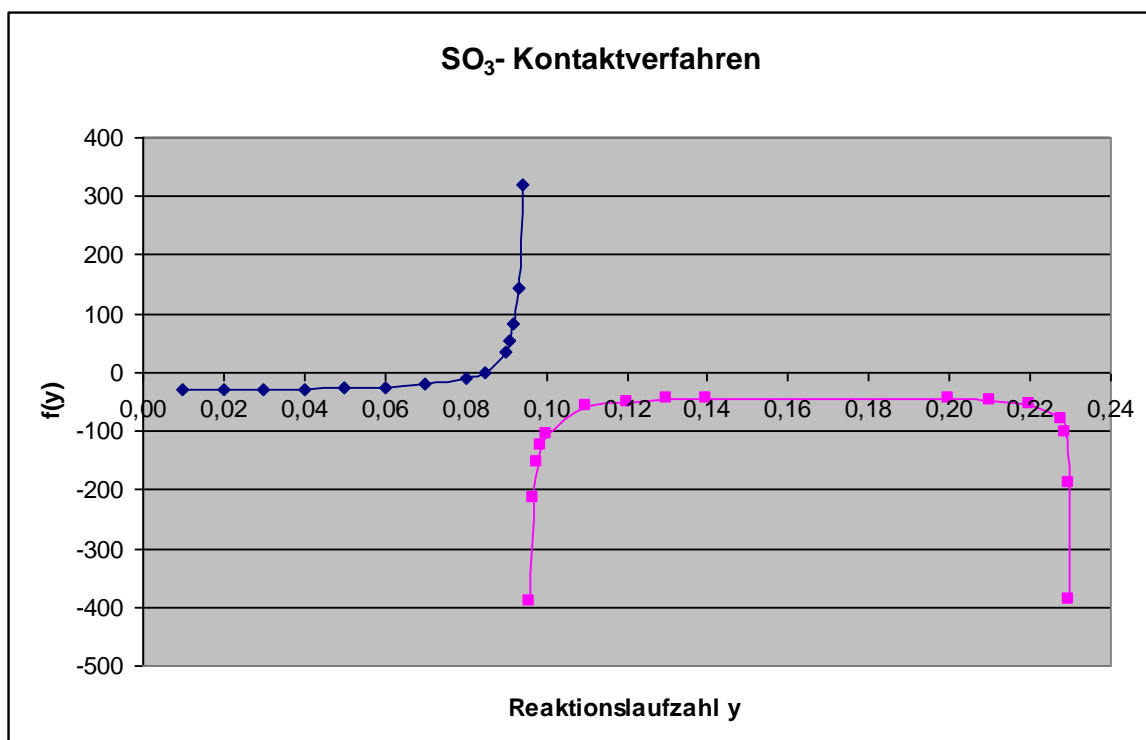
$$f(y) = \frac{y}{(a-y)} \cdot \sqrt{\frac{1-0,5y}{b-0,5y}} - K_p \quad (10)$$

mit der Abszisse. Folgendes läßt sich über Gleichung (10) sagen:

- sie hat bei $y = a$ eine Asymptote (Nenner des Bruches vor der Wurzel = 0)
- bei $y > a$ ergeben sich negative Funktionswerte (\Rightarrow keine chemisch sinnvollen Lösungen)
- sie hat bei $2y = b$ eine einastige Asymptote im negativen Bereich der Ordinate
- bei $2y > b$ verabschiedet sich die Funktion vorübergehend in das Gebiet komplexer Zahlen (\Rightarrow keine chemisch sinnvollen Lösungen)
- dies ist jedoch nur ein vorübergehender Abschied, denn sie kehrt nach dieser Exkursion bei $y > 2$ wieder zurück (Zähler und Nenner des Wurzelausdrucks haben nun negative Werte). Es resultiert eine unterbrochene Asymptote mit dem Wert $f(y) = -(K_p + 1)$

Somit hat die Gleichung (10) nur eine einzige Nullstelle zwischen $0 < y < a$.

Mit $a = 0,095$ mol SO_2 , $b = 0,115$ mol O_2 und $K_{p(803)} = 33,6$ (auf bar bezogen) liegt nach Gleichung (10) die gesuchte Nullstelle zwischen $0,8 < y < 0,9$ (s.u.).



4. Rechenbeispiel mit „Zielwertsuche“

Diese Rechenroutine ist in früheren Programmversionen unter „Extras“ zu finden, in neueren unter „Daten“ und „Was-wäre-wenn-Analyse“. Die Anwendung ist nur dann sinnvoll, wenn die Funktionsgleichung eine eindeutige Lösung hat (hier: eine einzige Nullstelle; s. unter 3.) und die Funktion bei der gesuchten Nullstelle nicht sehr steil ansteigt/abfällt.

Die Oxidation von SO₂ mit Luft- O₂ zu SO₃ soll bei einer mittleren Reaktionstemperatur von T = 803 K durchgeführt werden. Über die Regressionsgleichung (6) beträgt K_{p803} = 33,6 (auf bar bezogen). Das Röstgas der Primäroxidation S + O₂ => SO₂ bestehe aus

9,5 Vol% SO₂ = 9,5 mol% SO₂ => a(SO₂) = 0,095 mol
 11,5 Vol% O₂ = 11,5 mol% O₂ => b(O₂) = 0,115 mol
 79,0 Vol% N₂ (= Rest) = 79,0 mol% N₂ => c(N₂) = 0,790 mol

Zwischenfrage:

Mit welchem Luftfaktor λ erfolgte die Verbrennung S + O₂(Luft) => SO₂ mit den o.g. Werten?

Die Daten für SO₂, O₂, N₂ und K_p werden in die Zellen B3 bis B6 eingegeben. Zelle B8 enthält die auf den Zielwert „Null“ umgeformte Gleichung (9).

$$\frac{y}{(a-y)} \cdot \sqrt{\frac{1-0,5y}{b-0,5y}} - K_p = 0 \quad (9)$$

Der Variablen y wird dabei die Zelle B9 zugewiesen. Start der Zielwertsuche mit der eingegebenen Formel in B8. Im Menü „Extras“ die Routine „Zielwertsuche“ wählen (In der Version ab 2007 ist das Verfahren unter „Daten“ und „Was-wäre-wenn-Analyse“ zu finden.). In dem nun erscheinenden Untermenü ist als „Zielzelle“ B8 bereits eingetragen (s.u.). Im Feld „Zielwert“ wird die Zahl „0“ eingegeben und unter „Veränderbare Zelle“ die Zelle B9 gewählt. Die Berechnung mit „OK“ starten.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Schwefelsäure-Kontaktverfahren							
2	Erste Oxidation							
3	x(SO ₂) = a	0,095						
4	x(O ₂) = b	0,115						
5	x(N ₂) = c	0,790						
6	K _p (803 K) =	33,6						
7	Zielwertsuche							
8	Restwert	-0,00003						
9	y =	0,08571						
10	x(SO ₃) =	0,0895						
11	x(SO ₂) =	0,0097						
12	x(O ₂) =	0,0754						
13	x(N ₂) =	0,8254						
14	Summe x =	1,000						

Die Rechenroutine variiert nun B9 (= y) so lange, bis sich für B8 ein Wert von (fast) Null ergibt. Den Rechengang mit „OK“ abschließen. Im vorliegenden Fall wird ein Abszissenschnittpunkt bei y = 0,08571 mol gefunden. Die Nullstelle ist mit einem Restwert der Funktionsgleichung f(y) = - 0,00003 hinreichend genau ermittelt.

Die Volumenteile x(A) aller Einzelkomponenten werden nach den Formeln (7) berechnet. Die Multiplikation mit Σn ergibt die Mole n(A) im Reaktionsgemisch.

5.3. Konsistenzprüfungen

5.1. Berechnung von K_C über die Beziehung $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

Über die bekannte Beziehung zwischen K_P und K_C (s.o.) ist eine Berechnung der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_C möglich:

$$T = 803 \text{ K}$$

$$R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$K_P = 33,60 \text{ (auf bar bezogen; hier bar}^{0,5}\text{)}$$

$$\Delta n = -0,5 \text{ (dimensionslos) wegen } \Delta n = \Sigma n(\text{Produkte}) - \Sigma n(\text{Edukte}) \Rightarrow$$

$$K_C = 33,60 \cdot (0,08314 \cdot 803)^{0,5} = 274,54 \text{ (l / mol)}^{0,5}$$

5.2. Berechnung von K_C aus den ermittelten Gleichgewichtsdaten

Nach der allgemeinen Gasgleichung beträgt das Reaktionsvolumen V mit den Parametern

$$T = 803 \text{ K}$$

$$P_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$$

$$R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Sigma n = 0,9571 \text{ mol}$$

$$V = 63,60 \text{ Liter.}$$

Die gesuchten Konzentrationen $[A]$ in mol/l sind tabellarisch zusammengefasst (s.u.). Wegen der sehr kleinen Zahlen muß mit mehreren Nachkommastellen gerechnet werden. Sie sind aus Platzgründen nicht vollständig angegeben.

	Molenbrüche $x(A)$	mol $n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$	Konzentrationen $[A] = n(A) / V$
SO ₃	0,0895	0,08571	$1,3413 \cdot 10^{-3}$
SO ₂	0,0097	0,00929	$0,1454 \cdot 10^{-3}$
O ₂	0,0754	0,07215	$1,1290 \cdot 10^{-3}$
N ₂	0,8254	0,79000	$12,3630 \cdot 10^{-3}$
Summe	1,0000	0,95715	$14,9787 \cdot 10^{-3}$

Die konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante K_C

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{0,5}} \text{ beträgt mit den oben berechneten Konzentrationen [A]:}$$

$$K_C = \frac{0,00134}{0,00015 \cdot (0,00113)^{0,5}}$$

$$K_C = 274,54 \text{ (l / mol)}^{0,5}$$

Thermodynamische Konsistenz ist gegeben, da die auf zwei unterschiedlichen Wegen berechneten K_C -Werte übereinstimmen. Der Rechenansatz über Gleichung (8) war somit richtig.

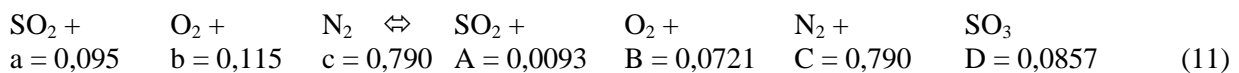
5.3. Stöchiometrische Kontrolle

Mit den ermittelten Daten (Σn und Volumenteile x der einzelnen Reaktionsprodukte) lässt sich die zugehörige Reaktionsgleichung für die oben berechnete Oxidation von SO_2 zu SO_3 aufstellen. Die Beziehung

$\Sigma n = 1 - 0,5y$ mit dem Wert der Reaktionslaufzahl $y = 0,0857 \text{ mol}$ ergibt

$$\Sigma n = 0,9571 \text{ mol.}$$

Die stöchiometrisch stimmige Reaktionsgleichung lautet:



	Eduktseite	Produktseite
S	0,095	0,095
O	0,420	0,420
N	1,580	1,580

Die einzelnen Produktgrößen A bis D berechnen sich aus den Volumenteilen x wie folgt:

$$A = x(\text{SO}_2) \cdot \Sigma n = 0,0097 \cdot 0,9571 = 0,0093 \text{ mol}$$

$$B = x(\text{O}_2) \cdot \Sigma n = 0,0754 \cdot 0,9571 = 0,0721 \text{ mol}$$

$$C = x(\text{N}_2) \cdot \Sigma n = 0,8254 \cdot 0,9571 = 0,7900 \text{ mol}$$

$$D = x(\text{SO}_3) \cdot \Sigma n = 0,0895 \cdot 0,9571 = 0,0857 \text{ mol}$$

$$\Sigma n = A + B + C + D = 0,9571 \text{ mol.}$$

Von den ursprünglich eingesetzten 0,095 mol SO_2 sind nach der ersten Kontaktstufe nur noch 0,0093 mol SO_2 übrig geblieben entsprechend 9,8 % (≈ 10 %), Der Umsetzungsgrad η beträgt somit ca. 90 %.

6. Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen

Nachfolgend sind die Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt (K_P über (6) berechnet). Sie beziehen sich auf die zuvor verwendeten Einsatzmengen:

0,095 mol SO_2 + 0,115 mol O_2 + 0,790 mol N_2 .

t in °C	300	400	500	600	700	800	900
K_P Basis: bar	13581,5	603,5	60,0	10,1	2,46	0,780	0,301
y in mol	0,09497	0,09441	0,08950	0,07071	0,04118	0,01927	0,00865
Σn in mol	0,953	0,953	0,955	0,965	0,979	0,990	0,996
V ¹⁾ in l	45,38	53,31	61,39	70,02	79,23	88,35	97,10

¹⁾ Volumenberechnung nach der allgemeinen Gasgleichung $V = \Sigma n \cdot RT/P_{\text{ges}}$.

Molenbrüche $x(A)$

$x(\text{SO}_3)$	0,0997	0,0991	0,0937	0,0733	0,0420	0,0195	0,0087
$x(\text{O}_2)$	0,0709	0,0712	0,0735	0,0826	0,0964	0,1064	0,1112
$x(\text{SO}_2)$	0,0000	0,0006	0,0058	0,0252	0,0550	0,0765	0,0867
$x(\text{N}_2)$	0,8294	0,8291	0,8270	0,8190	0,8066	0,7977	0,7934
Summe	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

n (A) = x(A) · Σn	in mol						
n(SO ₃)	0,095	0,094	0,090	0,071	0,041	0,019	0,009
n(O ₂)	0,068	0,068	0,070	0,080	0,094	0,105	0,111
n(SO ₂)	0,000	0,001	0,005	0,024	0,054	0,076	0,086
n(N ₂)	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790	0,790
Summe	0,953	0,953	0,955	0,965	0,979	0,990	0,996

Konzentrationen [A] = n (A) / V	in mol/l						
[SO ₃]	0,00209	0,00177	0,00146	0,00101	0,00052	0,00022	0,00009
[O ₂]	0,00149	0,00127	0,00114	0,00114	0,00119	0,00119	0,00114
[SO ₂]	0,00000	0,00001	0,00009	0,00035	0,00068	0,00086	0,00089
Summe	0,00358	0,00305	0,00269	0,00249	0,00239	0,00227	0,00212

Thermodynamische Konsistenzprüfung

K _C ²⁾	93740	4515	481,2	86,30	22,16	7,37	2,97
K _C ³⁾	93740	4515	481,2	86,30	22,16	7,37	2,97

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; beide K_C- Werte in (l / mol)^{0,5}.

Erwartungsgemäß nimmt die SO₃- Bildung mit zunehmender Temperatur ab: der Entropie-term $T\Delta_R S$ wird allmählich positiv und überwiegt den negativen Enthalpiewert $\Delta_R H$. Bei niedrigen Temperaturen ergibt sich zwar ein hoher Umsetzungsgrad, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig. Die meisten der technisch eingesetzten Katalysatoren werden erst ab einer gewissen Mindest- Temperatur (ca. 400 °C) wirksam. Somit sind die Berechnungen bei 300 °C eher theoretischer Art.

7. Doppelkontaktverfahren (zweite Oxidation) und Gesamtausbeute

Das gem. (11) gebildete SO₃ wird aus dem Reaktionsgemisch durch Einleiten in konzentrierte Schwefelsäure entfernt. (Warum verwendet man zur Schwefelsäureherstellung nicht einfach Wasser?)

SO ₂ +	O ₂ +	N ₂ ⇌	SO ₂ +	O ₂ +	N ₂ +	SO ₃	(11)
a = 0,095	b = 0,115	c = 0,790	A = 0,0093	B = 0,0721	C = 0,7900	D = 0,0857	

Somit werden in der zweiten Kontaktstufe eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 a(\text{SO}_2)_{\text{neu}} &= A = 0,0093 \text{ mol} \\
 b(\text{O}_2)_{\text{neu}} &= B = 0,0721 \text{ mol} \\
 c(\text{N}_2)_{\text{neu}} &= C = 0,7900 \text{ mol} \\
 \Sigma n_{\text{neu}} &= 0,8714 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Die Gleichungen (7) und (8) ändern sich entsprechend

$$x(\text{SO}_2) = \frac{a_{\text{neu}} - y}{\Sigma n_{\text{neu}} - 0,5y} \quad x(\text{O}_2) = \frac{b_{\text{neu}} - 0,5y}{\Sigma n_{\text{neu}} - 0,5y} \quad x(\text{N}_2) = \frac{c_{\text{neu}}}{\Sigma n_{\text{neu}} - 0,5y} \quad x(\text{SO}_3) = \frac{y}{\Sigma n_{\text{neu}} - 0,5y} \quad (12)$$

$$K_P = \frac{y}{(a_{\text{neu}} - y)} \cdot \sqrt{\frac{\Sigma n_{\text{neu}} - 0,5y}{(b_{\text{neu}} - 0,5y) \cdot P_{\text{ges}}}} \quad (13)$$

Für die erneute Nullstellensuche gilt somit die Gleichung

$$f(y) = \frac{y}{(a_{\text{neu}} - y)} \cdot \sqrt{\frac{\sum n_{\text{neu}} - 0,5y}{(b_{\text{neu}} - 0,5y) \cdot P_{\text{ges}}}} - K_p \quad (14)$$

Die Oxidation in der zweiten Kontaktstufe soll nun bei einer mittleren Temperatur von 693 K = 420 °C und 1 bar erfolgen. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt nach (6)

$K_p = 360,64$ (auf bar bezogen).

Die gesuchte Nullstelle liegt dicht vor der neuen Asymptoten $a(\text{SO}_2)_{\text{neu}}$ mit $y < 0,0093$ mol. Die Lösung soll in diesem Fall numerisch erfolgen (hier exemplarisch nach der *regula falsi*).

Ausgehend von $y = 0,00930$ (Asymptote) wird bei $P_{\text{ges}} = 1$ bar der y - Wert um 0,00005 mol erniedrigt. Die zugehörigen Werte $f(y)$ berechnen sich nach (14) zu:

y	0,00925	0,00920
$f(y)$	302,4210	-30,9579

Die gesuchte neue Nullstelle liegt wegen des klaren Vorzeichenwechsels von $f(y)$ zwischen $y_1 = 0,00925$ und $y_2 = 0,00920$.

Zur genaueren Bestimmung der Nullstelle dürfte die Anwendung der *regula falsi* (= Sehnenverfahren) am einfachsten sein. Sie ist über die Kopierfunktion mit üblichen Tabellenkalkulationsprogrammen problemlos zu bewältigen. Hierdurch erübrigt sich im Grunde der früher erhobene Einwand einer schlechteren Konvergenz gegenüber dem Verfahren nach NEWTON (= Tangentenverfahren). Zudem muß bei dem Verfahren nach NEWTON die erste Ableitung einer jeden Funktion gebildet werden, die bei der vorgegebenen Gleichung (14)

$$f(y) = \frac{y}{(a_{\text{neu}} - y)} \cdot \sqrt{\frac{\sum n_{\text{neu}} - 0,5y}{(b_{\text{neu}} - 0,5y) \cdot P_{\text{ges}}}} - K_p \quad \text{einen gewissen rechnerischen Aufwand erfordert.}$$

Schritt	y	$f(y)$	Anleitung
1 = Startwerte 1	0,00925	302,4210	Wie oben berechnet
2 = Startwerte 2	0,00920	-30,9579	Wie oben berechnet
3	0,0092046	-14,7253	„Kopieren“ dieser beiden Zellinhalte
4	0,0092089	1,4306	„Einfügen“ der Zellinhalte von 3
5	0,0092085	-0,0600	dto.
6	0,0092085	-0,0002	dto.
7	0,0092085	3,87E-08	dto.

Die oben angegebene Tabelle enthält nicht alle Nachkommastellen der Rechnung.

Die gesuchte Nullstelle ist mit $y = 0,00921$ mol hinreichend genau bestimmt.

Kurzanleitung zur Durchführung der *regula falsi* (via Tabellenkalkulation):

1. Mit den empirisch ermittelten Startwerten 1 und 2 wird y_3 berechnet über die Formel

$$y_3 = y_1 - f(y_1) \cdot \frac{y_1 - y_2}{f(y_1) - f(y_2)} \quad \text{Mit Zahlen:}$$

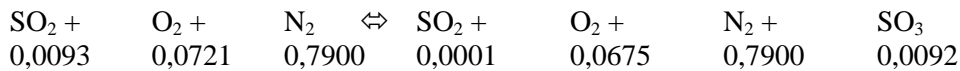
$$y_3 = 0,00925 - (302,42) \cdot \frac{0,00925 - 0,00920}{302,42 - (-30,958)} = 0,0092046$$

2. Berechnung von $f(y_3)$ (= Restwert) über die vorgegebene Funktionsgleichung (14)
3. Kopieren („copy“) der beiden Zellen „3“, d.h. y_3 und $f(y_3)$
4. Wiederholtes Einfügen („paste“) in die nachfolgenden Zellen bis zur gewünschten Genauigkeit. Somit reduziert sich der Rechengang der *regula falsi* auf das vielseitige „copy & paste“.

Nach Einsetzen von $y = 0,00921$ mol in die Molenbruchgleichungen (12) ergeben sich für die zweite Kontaktstufe folgende Volumenteile $x(A)$ und mit $\Sigma n = 0,8668$ mol die Mole $n(A)$ der einzelnen Komponenten:

	Molenbrüche $x(A)$	mol $n(A) = x(A) \cdot \Sigma n$
SO ₃	0,01062	0,0092
SO ₂	0,00011	0,0001
O ₂	0,07787	0,0675
N ₂	0,91140	0,7900
$\Sigma =$	1,00000	0,8668

Die stöchiometrisch stimmige Reaktionsgleichung lautet:



Kontrolle:

	Edukte	Produkte
S	0,0093	0,0093
O	0,1629	0,1629
N	1,5800	1,5800

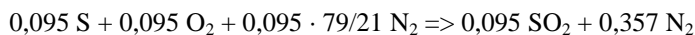
Von den ursprünglichen $a = 0,095$ mol SO₂ sind nach der zweiten Kontaktstufe somit rechnerisch nur noch 0,0001 mol SO₂ übriggeblieben, entsprechend ca. 0,01 %. Auf den Umsetzungsgrad η der Gesamtreaktion bezogen bedeutet dies: es wurden fast 100% – 0,01% = 99,99 % des eingesetzten SO₂ zu SO₃ umgesetzt. In der Praxis werden Gesamtausbeuten bis zu 99,7 % angegeben.

Luftfaktorberechnung (= Zwischenfrage unter 4.):

Mit welchem Luftfaktor λ erfolgte die Verbrennung $\text{S} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_2$, wenn das Röstgas

- a = 0,095 mol SO₂
- b = 0,115 mol O₂ und
- c = 0,790 mol N₂ (\approx Volumenteile) enthält?

Der Luftfaktor λ kann in diesem speziellen Fall über die Stickstoffbilanz ermittelt werden. Die Standard-Verbrennungsgleichung mit $\lambda = 1,00$ lautet (auf $a = 0,095$ mol Schwefel bezogen):



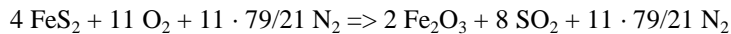
Da $c = 0,790$ Volumenteile N₂ eingesetzt werden, beträgt der Luftfaktor: $\lambda = 0,79 / 0,357 = 2,21$.

Eine etwas andere Berechnung ist notwendig, wenn sulfidische Erze (z.B. FeS₂) geröstet werden.

Mit welchem Luftfaktor λ wurde FeS₂ mit Luft umgesetzt, wenn das Röstgas

- a = 6,8 Vol% SO₂
- b = 12,2 Vol% O₂ und
- c = 81,0 Vol% N₂ enthält?

Die Standard- Verbrennungsgleichung bei $\lambda = 1,00$ lautet für die Oxidation von FeS_2 mit Luft- O_2 :



Das Abgasvolumen dieser Reaktion beträgt $V_0 = 49,3 \text{ mol}$ ($= 8 \text{ SO}_2 + 11 \cdot 79/21 \text{ N}_2$). Es enthält

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &= 16,2 \text{ Vol\% und} \\ \text{N}_2 &= 83,8 \text{ Vol\%.} \end{aligned} \quad (\text{Fe- Oxidanteil unberücksichtigt})$$

Aus einer kombinierten Schwefel/Stickstoffbilanz berechnet sich der Luftfaktor λ zu:

$$\lambda = \frac{16,2}{6,8} \cdot \frac{81,0}{83,8} = 2,30$$

8. Allgemeine Formulierungen

Das eingangs gewählte Beispiel der Oxidation von SO_2 zu SO_3 mit den Eduktmengen

$$\begin{aligned} 9,5 \text{ Vol\% SO}_2 &= 9,5 \text{ mol\% SO}_2 \Rightarrow & a(\text{SO}_2) &= 0,095 \text{ mol} \\ 11,5 \text{ Vol\% O}_2 &= 11,5 \text{ mol\% O}_2 \Rightarrow & b(\text{O}_2) &= 0,115 \text{ mol} \\ 79,0 \text{ Vol\% N}_2 \text{ (= Rest)} &= 79,0 \text{ mol\% N}_2 \Rightarrow & c(\text{N}_2) &= 0,790 \text{ mol} \end{aligned}$$

kann auch mit einem gewissen mathematischen Formalismus gelöst werden, indem folgende Einzelpunkte nacheinander „abgearbeitet“ werden.

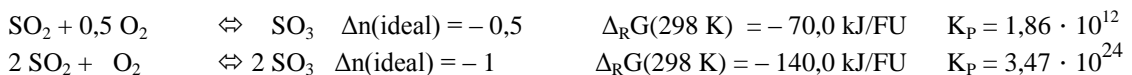
Nachfolgend verwendete Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \text{„Pr“} &= \text{Produkt(e)} \\ \text{„Ed“} &= \text{Edukt(e)} \end{aligned}$$

- Berechnung der Molzahldifferenz $\Delta n(\text{ideal})$. Sie bezieht sich auf die stöchiometrisch stimmige Ursprungs- Reaktionsgleichung (= „Idealgleichung“), auf die sich $\Delta_R G$ und K_P beziehen.

$$\boxed{\Delta n(\text{ideal}) = \sum n(\text{Pr, ideal}) - \sum n(\text{Ed, ideal})} \quad (15)$$

Zu beachten: Je nach stöchiometrischen Verhältnissen der Ursprungsgleichung erhält man unterschiedliche Werte für $\Delta n(\text{ideal})$, $\Delta_R G$ und K_P . Auf die Oxidation von SO_2 zu SO_3 bezogen, bedeutet dies z.B.:



Die Idealgleichung des Rechenbeispiels war die Reaktion: $\text{SO}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \Leftrightarrow \text{SO}_3$
Sie war Basis für die Berechnung von K_P .

$$\Rightarrow \Delta n(\text{ideal}) = 1 - (1 + 0,5) = -0,5 \quad (\text{hier dimensionslose Größe})$$

- Die Molsumme $\sum n$ aller Teilnehmer beträgt unter Einbeziehung eines Inertgases (meist Luft- N_2 ; s.o. bei der SO_3 - Bildung) unter Einbeziehung der Reaktionslaufzahl y :

$$\boxed{\sum n = \sum n(\text{Ed, real}) + n(\text{inert}) + \Delta n(\text{ideal}) \cdot y} \quad (16)$$

Im Rechenbeispiel (erste Kontaktstufe) wurden real $a(\text{SO}_2) + b(\text{O}_2) + c(\text{N}_2) = 1 \text{ mol}$ Edukte eingesetzt; mit $c = n(\text{inert})$

$$\Rightarrow \sum n = 1 - 0,5 y \text{ mol}$$

- Die Molbruchteile x jedes einzelnen Produktes (Pr) im Reaktionsgemisch sind:

$$x(\text{Pr}) = \frac{n(\text{Pr, ideal}) \cdot y}{\Sigma n} \quad (17)$$

Im Rechenbeispiel entsteht als Reaktionsprodukt nur 1 mol SO_3 . Mit $n(\text{Pr, ideal}) = 1$

$$\Rightarrow x(\text{SO}_3) = \frac{y}{1-0,5y}$$

- Bei beliebigen (= „realen“) Edukt- Molmengen $n(\text{Ed, real})$ und Anwesenheit eines bekannten Inertgasanteils $n(\text{inert})$ betragen die Molbruchteile $x(\text{Ed})$ jedes einzelnen Eduktes und des Inertgases $x(\text{inert})$ im Reaktionsgemisch:

$$x(\text{Ed}) = \frac{n(\text{Ed, real}) - n(\text{Ed, ideal}) \cdot y}{\Sigma n} \quad \text{und} \quad x(\text{inert}) = \frac{n(\text{inert})}{\Sigma n} \quad (18)$$

Im Rechenbeispiel wurden an Realmengen eingesetzt: $a(\text{SO}_2) + b(\text{O}_2)$ und $c(\text{N}_2)$ als Inertgas.

$$\Rightarrow x(\text{SO}_2) = \frac{a-y}{1-0,5y} \quad + \quad x(\text{O}_2) = \frac{b-0,5y}{1-0,5y} \quad \text{und} \quad x(\text{N}_2) = \frac{c}{1-0,5y}$$

- Die Gleichgewichtskonstante K_p erhält bei vorgegebenem Druck P_{ges} die allgemeine Form

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{ges}}}{\Sigma n} \right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr, ideal})}}{\prod [n(\text{Ed, real}) - n(\text{Ed, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed, ideal})}} \quad (19)$$

Auf das Rechenbeispiel der ersten Kontaktstufe mit $a + b + c = 1$ bezogen, ergibt sich der Ausdruck

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{ges}}}{1-0,5y} \right)^{-0,5} \cdot \frac{y^1}{(a-y)^1 \cdot (b-0,5)^{0,5}} \quad \text{mit } P_{\text{ges}} = 1 \text{ bar ist}$$

$$K_p = \frac{y}{(a-y)} \cdot \sqrt{\frac{1-0,5y}{b-0,5y}} \quad \text{Identisch mit Gl. (8)}$$

Nach Berechnung der Reaktionslaufzahl y werden über die Molbruchgleichungen (17) und (18) die einzelnen Volumenteile $x(\text{A})$ aller Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht ermittelt. Da nun auch Σn bekannt ist, betragen die Mole $n(\text{A})$ aller Einzelkomponenten im Reaktionsgemisch $n(\text{A}) = x(\text{A}) \cdot \Sigma n$.

Natürlich lassen sich die oben beschriebenen Formeln auch auf druckunabhängige Reaktionen mit $\Delta n(\text{ideal}) = 0$ anwenden, wie z.B. auf das HI- Gleichgewicht, Veresterungen, NO- Bildung aus den Elementen usw. In diesen Spezialfällen können die Berechnungen von $\Delta n(\text{ideal})$ und die der Molbruchgleichungen $x(\text{A})$ unterbleiben. Die variablen/realen Einsatzmengen können direkt in die allgemeine K_p - Formel (s.o.) eingesetzt werden. Hierdurch vereinfacht sich der Rechenweg.

Will man in diesen speziellen Fällen auch die einzelnen Volumenteile $x(\text{A})$ im Reaktionsgemisch berechnen, so ist der vorstehend beschriebene komplette Rechengang nach den Gleichungen (15) bis (19) vielleicht die „sicherere“ Methode.

Nachsatz 1

Findet die Reaktion in einem Druckreaktor ($V = \text{const}$) statt, so ist der Term P_{ges} über die allgemeine Gasgleichung $P_{\text{ges}}/\Sigma n = RT/V$ zu ersetzen. Resultat bei idealem Gasverhalten:

$$K_P = \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr, ideal})}}{\prod [n(\text{Ed, real}) - n(\text{Ed, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed, ideal})}} \quad (20)$$

Nachsatz 2

Die oben angegebenen allgemeinen Formeln zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_P beziehen sich nur auf variable Eduktmengen. Kleine Änderungen sind notwendig, wenn bereits gewisse Produktmengen $n(\text{Pr, real})$ vorliegen.

$$K_P = \left(\frac{P_{\text{ges}}}{\Sigma n}\right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr, real}) + n(\text{Pr, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr, ideal})}}{\prod [n(\text{Ed, real}) - n(\text{Ed, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed, ideal})}} \quad \text{Druckvorgabe} \quad (21)$$

$$K_P = \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta n(\text{ideal})} \cdot \frac{\prod [n(\text{Pr, real}) + n(\text{Pr, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Pr, ideal})}}{\prod [n(\text{Ed, real}) - n(\text{Ed, ideal}) \cdot y]^{n(\text{Ed, ideal})}} \quad \text{Volumenvorgabe} \quad (22)$$

Dabei müssen in den Gleichungen für die Molsummen Σn und Molenbrüche $x(A)$ die bereits bekannten Produktmengen $n(\text{Ed, real})$ berücksichtigt werden:

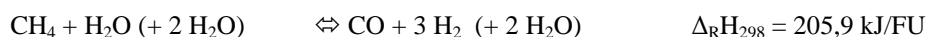
$$\Sigma n = \Sigma n(\text{Ed, real}) + n(\text{inert}) + \Sigma n(\text{Pr, real}) + \Delta n(\text{ideal}) \cdot y \quad (23)$$

$$x(\text{Pr}) = \frac{n(\text{Pr, real}) + n(\text{Pr, ideal}) \cdot y}{\Sigma n} \quad (24)$$

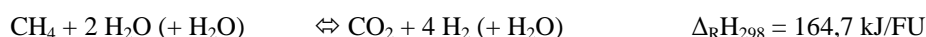
Eine solche Betrachtung ist meist nicht notwendig, da üblicherweise das Reaktionsprodukt Ziel der Synthese ist und dieses vor einem weiteren Einsatz der Edukte möglichst vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird (s. SO_3 -Doppelkontaktverfahren).

Abweichungen hiervon können sich bei Gleichgewichtsüberlagerungen ergeben, wenn z.B. ein im Überschuss eingesetztes Edukt mit einem der Reaktionsprodukte weiter reagiert.

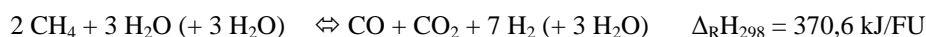
Als Beispiel sei die Hochtemperatur-Reformierung (steam-reforming) von Methan mit Wasserdampf zu CO und H_2 genannt. Methan wird in ca. dreifachem Überschuss mit H_2O -Dampf umgesetzt.



Mit der Parallelreaktion



Bruttogleichung



$\Delta_R G$ für die Bruttogleichung ist mit den in [1] angegebenen Daten zwischen 600 und 1500 K linear von der Temperatur abhängig. Die zugehörige Regressionsgleichung lautet:

$$\Delta_R G_T = -0,4709 T + 412,47 \text{ in kJ/FU.}$$

Wegen des im Überschuss eingesetzten Wasserdampfes ist dieser zwangsläufig auch im Produktgemisch enthalten. Folge: die schwach exotherme Reaktion ($\Delta_R H_{298} = -41,15 \text{ kJ/FU}$)



spielt in die Gesamtreaktion hinein. Oberhalb 820 °C wird mit den Daten von [1] die Wassergas-Shift-Reaktion endergonisch ($\Rightarrow K_P < 1$). Die H_2 -Bildung nimmt zugunsten einer höheren CO -Bildung ab. Um möglichst viel H_2 bzw. wenig CO zu erhalten, muss daher das Reaktionsgemisch zur CO -Entfernung – CO ist wegen seiner Neigung zur Bildung von Carbonylen als Katalysatorgift zu betrachten – bei niedrigeren Temperaturen ($< 400 \text{ °C}$) nachbehandelt werden, mit dem Nachteil einer spürbar langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Problematik dieser zusammenhängenden Reaktionen ist zur H_2 -Gewinnung für die Ammoniaksynthese nach Haber/Bosch von Bedeutung.

Diese Berechnungen verkomplizieren sich bei Gleichgewichtsüberlagerungen, wenn zusätzlich noch kinetische Gesichtspunkte konkurrierender Reaktionen eine Rolle spielen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene Aktivierungsenergie (s. ARRHENIUS-Gleichung) entzieht sich regelmäßig thermodynamischen Berechnungen. Zwar spiegelt sich $\Delta_R G$ in der Differenz der Aktivierungsenergie zwischen Hin- und Rückreaktion wider, jedoch kann umgekehrt aus $\Delta_R G$ nicht die Aktivierungsenergie berechnet werden.

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., neubearb. 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 Regressionsgeraden erstellt).
- [3] I. Barin, O. Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin (1973); die dort angegebenen Daten in kcal wurden in kJ umgerechnet.

P.S.;

Die für die Oxidation von SO_2 zu SO_3 häufig zitierte Regressionsgleichung

$$\log K_P = \frac{5186,4}{T} + 0,611 \cdot \log T - 6,7497 \quad \text{nach}$$

M. Bodenstern, W. Pohl Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chemie, **11**, 373 – 384 (1905) liefert etwas höhere Werte für K_P als die in [2] und [3] angegebenen Daten.

Acknowledgment

I'd like to thank

Prof. Dr. Noel William Thomas, Dept. of Engineering, University of Applied Sciences, Koblenz, Germany

for helpful discussions.

I am also indebted to

OSTr i.R. Karl Schäfer, Landgraf-Ludwigs-Gymnasium, Giessen, Germany (celebrating in May 2011 his 100th birthday; happy birthday!)

Prof. (em.) Dr. rer. nat., Dr. h.c. mult. Rudolf Hoppe, Director of the Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Justus-Liebig-University, Giessen, Germany.

Prof. Dr. rer. nat., Dr. h.c. mult. Martin Jansen, Director in the Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany.