

Rechenübung I Reaktionsenthalpien

Teil 1:

Ermitteln Sie die Standardreaktionsenthalpie der Dampfreformierungsreaktion $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ bei 1000 K

a) Aus den Standardenthalpien und Standard-Bildungsenthalpien bei 1000 K (Tabellen)

b) Aus den Standardbildungsenthalpien bei 298 K (Tabellen) und Wärmekapazitäten der Stoffe bei 298 K (Annahme C^p sei T-unabh.) sowie der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C

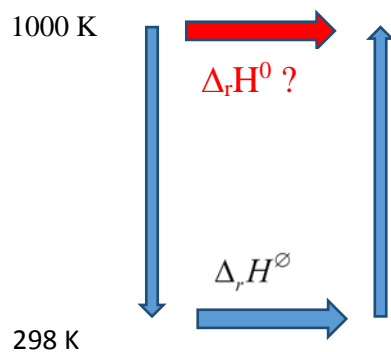
Alle Werte sind aus Handbook of Chemistry and Physics

Lösung a)

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{0,1000K} &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_f H_j^{0,1000K} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_f H_i^{0,1000K} \\ &= \Delta_f H_{\text{CO}}^{0,1000K} + 3\Delta_f H_{\text{H}_2}^{0,1000K} - \Delta_f H_{\text{CH}_4}^{0,1000K} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O, gas}}^{0,1000K} \\ &= -111.95 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot 0 - (-89.00 \text{ kJ/mol}) - (-247.82 \text{ kJ/mol}) \\ &= 224.87 \text{ kJ/mol} \\ &\Rightarrow \text{stark endotherm}\end{aligned}$$

Lösung b)

nach Satz von Hess



$$\begin{aligned}
\Delta_r H^{0,1000K} &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_f H_j^{0,1000K} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_f H_i^{0,1000K} \\
&= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_f H_j^\ominus - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_f H_i^\ominus + \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_{\text{heat}} H_j^0 - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_{\text{heat}} H_i^0 \\
&= \Delta_f H_{CO}^\ominus + 3\Delta_f H_{H_2}^\ominus - \Delta_f H_{CH_4}^\ominus - \Delta_f H_{H_2O,fl}^\ominus + \int_{298K}^{1000K} C_{CO}^{p,0} dT + 3 \int_{298K}^{1000K} C_{H_2}^{p,0} dT - \int_{298K}^{1000K} C_{CH_4}^{p,0} dT - \left(\int_{298K}^{373K} C_{H_2O,fl}^{p,0} dT + \Delta_{\text{vap}} H_{H_2O}^{0,373K} + \int_{373K}^{1000K} C_{H_2O,gas}^{p,0} dT \right) \\
&\approx \Delta_f H_{CO}^\ominus + 3\Delta_f H_{H_2}^\ominus - \Delta_f H_{CH_4}^\ominus - \Delta_f H_{H_2O,fl}^\ominus + 702K \left(C_{CO}^{p,\ominus} + 3C_{H_2}^{p,\ominus} - C_{CH_4}^{p,\ominus} \right) - 75K \cdot C_{H_2O,fl}^{p,\ominus} - 627K \cdot C_{H_2O,gas}^{p,\ominus} - \Delta_{\text{vap}} H_{H_2O}^{0,373K} \\
&= -110.53 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot 0 - (-74.60 \text{ kJ/mol} - 285.83 \text{ kJ/mol}) + 702K (29.14 + 3 \cdot 28.84 - 35.70) \cdot 10^{-3} \text{ kJ/molK} - 75K \cdot 75.3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/molK} \\
&\quad - 627K \cdot 33.6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/molK} - 40.65 \text{ kJ/mol} \\
&= 238.67 \text{ kJ/mol} \\
&\Rightarrow 13.80 \text{ kJ/mol zu viel}
\end{aligned}$$

Hauptfehler:

besonders C^p von CH_4 stark T-abhängig!

Annäherung durch C^p linear interpolieren:

298 K: 35.70 J/molK

1000 K: 73.75 J/molK

=> Korrektur für CH₄

$$C^p = C^{p,\emptyset} + \frac{\Delta C}{\Delta T} \cdot (T - 298K) \text{ mit } \Delta C = C^{p,0,1000K} - C^{p,\emptyset}$$

$$\Rightarrow C^{p,\emptyset} = a + bT$$

$$\text{mit } a = C^{p,\emptyset} - 298K \frac{\Delta C}{\Delta T}$$

$$b = \frac{\Delta C}{\Delta T}$$

$$\Rightarrow \int_{298K}^{1000K} C^{p,0} dT = \int_{298K}^{1000K} (a + bT) dT = aT \Big|_{298K}^{1000K} + \frac{b}{2} T^2 \Big|_{298K}^{1000K} = a \cdot 702K + \frac{b}{2} (1000^2 - 298^2) K^2$$

$$a = 35.70 J / molK - \frac{298}{702} \cdot (73.75 - 35.70) J / molK = 19.53 J / molK$$

$$b = \frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{(73.75 - 35.70) J / molK}{702K} = 0.0542 J / mol$$

$$\int_{298K}^{1000K} C^{p,0} dT = 13.71 kJ / mol + 24.49 kJ / mol = 38.42 kJ / mol$$

$$\text{statt } \Delta T \cdot C^{p,\emptyset} = 25.06 kJ / mol$$

=> obiger angenäherter $\Delta_r H^{0,1000K}$ -Wert (238.67 kJ/mol) sinkt auf 225.31 kJ/mol (statt exakten 224.87 kJ/mol => sehr gut!)

Zusatz:

- C_p eines idealen einatomigen Gases wäre 5/2 R = 20.78 J/molK (z.B. bei Ar erreicht)

- interpolieren oft mit C^p = a + bT + c/T² oder Polynomen höherer Ordnung (stets nur in bestimmtem T-Bereich gültig) 1/T² Term wichtiger für kleine T

Teil 2:

a) Ermitteln Sie die Freie Standardreaktionsenthalpie der Dampfreformierungsreaktion $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ bei 1000 K aus den Standardbildungsenthalpien und Standardentropien bei 1000 K (Tabellen)

b) Ermitteln Sie die Standardreaktionsentropie bei 1000 K aus den Standardbildungsentropien bei 298 K (Tabellen) und Wärmekapazitäten der Stoffe bei 298 K (Annahme C^p sei T-unab.) sowie der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C

Alle Werte sind aus Handbook of Chemistry and Physics

Lösung a)

$$\begin{aligned}\Delta_r S^{0,1000K} &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j S_j^{0,1000K} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i S_i^{0,1000K} \\ &= S_{\text{CO}}^{0,1000K} + 3S_{\text{H}_2}^{0,1000K} - S_{\text{CH}_4}^{0,1000K} - S_{\text{H}_2\text{O},\text{gas}}^{0,1000K} \\ &= 234.54 \text{ J/molK} + 3 \cdot 166.22 \text{ J/molK} - 248.38 \text{ J/molK} - 232.79 \text{ J/molK} \\ &= 252.03 \text{ J/molK}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow -T \Delta_r S^{0,1000K} = -252.03 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^{0,1000K} = \Delta_r H^{0,1000K} - T \Delta_r S^{0,1000K} = 224.87 \text{ kJ/mol} - 252.03 \text{ kJ/mol} = -27.16 \text{ kJ/mol}$$

Probe mit Tabellenwerten von G:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{0,1000K} &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_f G_j^{0,1000K} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_f G_i^{0,1000K} \\ &= \Delta_f G_{\text{CO}}^{0,1000K} + 3 \Delta_f G_{\text{H}_2}^{0,1000K} - \Delta_f G_{\text{CH}_4}^{0,1000K} - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O},\text{gas}}^{0,1000K} \\ &= -200.28 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot 0 - (19.48 \text{ kJ/mol}) - (-192.60 \text{ J/mol}) \\ &= -27.16 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

=> passt

Lösung b)

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S^{0,1000K} &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j S_j^{0,1000K} - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i S_i^{0,1000K} \\
 &= \sum_{\text{Produkte}} \nu_j S_j^\ominus - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i S_i^\ominus + \sum_{\text{Produkte}} \nu_j \Delta_{\text{heat}} S_j^0 - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta_{\text{heat}} S_i^0 \\
 &= S_{CO}^\ominus + 3S_{H_2}^\ominus - S_{CH_4}^\ominus - S_{H_2O,fl}^\ominus + \int_{298K}^{1000K} \frac{C_{CO}^{p,0}}{T} dT + 3 \int_{298K}^{1000K} \frac{C_{H_2}^{p,0}}{T} dT - \int_{298K}^{1000K} \frac{C_{CH_4}^{p,0}}{T} dT - \left(\int_{298K}^{373K} \frac{C_{H_2O,fl}^{p,0}}{T} dT + \Delta_{\text{vap}} S_{H_2O}^{0,373K} + \int_{298K}^{373K} \frac{C_{H_2O,gas}^{p,0}}{T} dT \right) \\
 &\approx S_{CO}^\ominus + 3S_{H_2}^\ominus - S_{CH_4}^\ominus - S_{H_2O,fl}^\ominus + \ln\left(\frac{1000K}{298K}\right) (C_{CO}^{p,\emptyset} + 3C_{H_2}^{p,\emptyset} - C_{CH_4}^{p,\emptyset}) - \ln\left(\frac{373K}{298K}\right) \cdot C_{H_2O,fl}^{p,\emptyset} - \ln\left(\frac{1000K}{373K}\right) \cdot C_{H_2O,gas}^{p,\emptyset} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{H_2O}^{0,373K}}{373K} \\
 &= 197.66 \text{ J/molK} + 3 \cdot 130.68 \text{ J/molK} - (186.37 \text{ J/molK} + 69.95 \text{ J/molK}) + 1.21(29.14 + 3 \cdot 28.84 - 35.70) \text{ J/molK} - 0.224 \cdot 75.3 \text{ J/molK} \\
 &\quad - 0.986 \cdot 33.60 \text{ J/molK} - \frac{40.65}{373} \text{ kJ/molK} \\
 &= 271.16 \text{ J/molK} \\
 &\text{exakt wäre } 252.03 \text{ J/molK}
 \end{aligned}$$

=> ohne $C^p(T)$ -Korrektur ergibt sich:

$$\Delta_r G^{0,1000K} = \Delta_r H^{0,1000K} - 1000K \cdot \Delta_r S^{0,1000K} = 238.67 \text{ kJ/mol} - 271.23 \text{ kJ/mol} = -32.56 \text{ kJ/mol}$$

statt exakt -27.16 kJ/mol

=> gar nicht schlecht (da $C^p(T)$ -Fehler 2x und sich teilweise aufhebend: $\Delta_r S$ und $\Delta_r H$ je zu positiv, bei -T $\Delta_r S$ und $\Delta_r H$ also Fehler gegenläufig)