

E. WIBERG  
DIE CHEMISCHE AFFINITÄT



# DIE CHEMISCHE AFFINITÄT

Eine Einführung  
in die Lehre von der Triebkraft  
chemischer Reaktionen

Von

Prof. Dr.-Ing.

**Egon Wiberg**

Professor der anorganischen Chemie an der  
Universität München

Mit 36 Abbildungen



1951

**WALTER DE GRUYTER & CO.**

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag, Verlags-  
buchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

**Berlin W 35**

**Berichtigung:**

**Die Abbildungen 1 (Seite 3) und 6 (Seite 28) sind miteinander  
zu vertauschen.**

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten  
Copyright 1951 by Walter de Gruyter & Co.  
vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung • J. Guttentag, Verlags-  
buchhandlung • Georg Reimer • Karl J. Trübner • Veit & Comp.  
Berlin W 35

Archiv-Nr. 52 98 51. Printed in Germany

Druck: „Buchkunst“, Berlin W 35



Im Sommersemester 1950 unternahm daher der Verfasser den Versuch, in einer einsemestrigen, mehrstündigen Vorlesung an der Universität München einem zahlreichen Hörerkreis die Probleme der chemischen Affinität und der damit zusammenhängenden Fragen in einer Form nahezubringen, die sich auf das Wesentliche beschränkt und die Anschaulichkeit an die Stelle des Abstrakten setzt. Der Erfolg dieses Kollegs bewog ihn dann, diese Vorlesungen in erweiterter Form als Buch herauszugeben, in der Hoffnung, auf diese Weise mit dazu beizutragen, jene Barrieren zu beseitigen, welche auch heute noch viele Chemiker von dem Betreten des so reizvollen Gebiets der chemischen Thermodynamik abhalten.

Einige für die Gestaltung des Stoffes maßgebliche Gesichtspunkte seien im folgenden kurz zusammengestellt:

1. Viele Lehrbücher der chemischen Thermodynamik erschweren dem Leser das Verständnis der Probleme durch Verwendung einer verwirrenden Vielzahl von Symbolen, selbst für oft recht verwandte Größen. Es wurde daher in dem vorliegenden Werk Wert darauf gelegt, mit möglichst wenigen Symbolen auszukommen und diese wenigen Symbole durch entsprechende Indices abzuwandeln. So wird z. B. die bei irgendeinem Vorgang insgesamt umgesetzte Wärmemenge stets mit  $W$  bezeichnet, wobei dieses Symbol  $W$  je nach der speziellen Art des betrachteten Vorgangs einen diesbezüglichen Index trägt, z. B.: Reaktionswärme =  $W_{\text{Reaktion}}$ , Verdampfungswärme =  $W_{\text{Verdampfung}}$ , Schmelzwärme =  $W_{\text{Schmelz}}$ , Umwandlungswärme =  $W_{\text{Umwandlung}}$ , Dissoziationswärme =  $W_{\text{Dissoziation}}$  usw. Analoges gilt für die entsprechenden Größen der reversiblen Arbeit  $A$ , der gebundenen Energie  $Q$  oder der Entropie  $S$ . Alle Größen, die für den „Grundzustand“ (Partialdruck oder -konzentration 1 aller Reaktionsteilnehmer) gelten, erhalten den Index  ${}_0$  ( $W_0, A_0, Q_0, S_0$ ) bzw., wenn sie sich gleichzeitig auf die Normaltemperatur von  $25^\circ\text{C}$  beziehen („Normalzustand“), darüber hinaus einen entsprechenden Temperaturhinweis, z. B.:  $W_0^{(25^\circ\text{C})}$ ,  $W_0^{(25^\circ\text{C})}$ ,  $A_0^{(25^\circ\text{C})}$ ,  $S_0^{(25^\circ\text{C})}$ ,  $S_0^{(25^\circ\text{C})}$ ,  $S_0^{(25^\circ\text{C})}$ . Auf diese Weise lassen schon die Formeln und Gleichungen allein die Bedeutung der enthaltenen Größen erkennen, ohne daß es erforderlich wäre, jeweils noch die Bedeutung der einzelnen Symbole im Text oder in einer entsprechenden Zusammenstellung nachzuschlagen.

2. Die Verwirrung, die früher bezüglich der Vorzeichengebung bei Energiegrößen bestand, wurde im Jahre 1932 durch eine Übereinkunft beseitigt, nach der alle von einem System abgegebenen Energiemengen (Energieverlust des Systems) ein negatives, alle von ihm aufgenommenen Energiemengen (Energiegewinn des Systems) ein positives Vorzeichen erhalten. Leider stimmt diese Festsetzung in mancher Hinsicht nicht mit der Gepflogenheit der Chemiker überein, die z. B. bei exothermen Reaktionen von „positiver Wärmetönung“  $W$  sprechen, wo die neue Festsetzung ein negatives Vorzeichen vorschreibt, und umgekehrt. Daher sind viele Lehrbücher der physikalischen Chemie dazu übergegangen, neben den der internationalen Übereinkunft entsprechenden Symbolen ( $W, A$  usw.) noch gestrichene Symbole ( $\overline{W}, \overline{A}$  usw.) zu gebrauchen, deren Vorzeichen dem der ersteren entgegengesetzt ist und die somit nicht wie jene den Standpunkt des Systems, sondern den des Systembenutzers zum Ausdruck bringen (Energiegewinn des Systembenutzers: positives Vorzeichen, Energieverlust des Systembenutzers: negatives Vorzeichen). Dadurch wird natürlich die Verwirrung nur noch vergrößert, und es wurde daher im vorliegenden Werk darauf geachtet, immer die gleiche, und zwar die international vereinbarte Vorzeichenregelung zu verwenden. Um den rein formalen Charakter dieser Abmachung zu betonen, die genau so gut auch umgekehrt hätte getroffen werden können, werden dabei die Vorzeichen den zugehörigen Energiegrößen stets eingeklammert beigelegt, z. B.: (—) 14.8 kcal, (+) 8.9 Joule usw. Die Übereinstimmung der so gewählten Vorzeichengebung mit der der Chemiker in thermochemischen Reaktionsgleichungen ist einfacher als durch gestrichene Symbole dadurch zu erreichen, daß man die energetischen Größen auf die linke, statt — wie meist üblich — auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung schreibt.

3. Formeln und Gleichungen nutzen wenig, wenn man nicht damit zu rechnen versteht, und erfahrungsgemäß wird dem Studierenden erst beim genauen Durchrechnen praktischer Zahlenbeispiele klar, was er nicht oder falsch verstanden hat. Aus diesem Grunde wurde Wert darauf gelegt, sämtliche Zahlenbeispiele in aller Ausführlichkeit durchzurechnen, um so den Benutzer auch

vor primitiven — darum aber nicht weniger häufig begangenen — Fehlern, wie dem Einsetzen der Gaskonstante  $R$  in falscher Maßeinheit, zu bewahren. Weiterhin wurde in Anbetracht der großen Bedeutung anschaulicher Abbildungen für das Verständnis und die gedächtnismäßige Einprägung des Wissensstoffes Wert darauf gelegt, solche Rechenbeispiele — wie überhaupt abgeleitete Gedankengänge und Gleichungen — durch übersichtliche Diagramme und schematische Zeichnungen zu veranschaulichen. Dem gleichen Zweck der Belebung des Textes dient die weitgehende Verwendung von Sperr-, Schräg-, Fett- und Kleindruck zur Hervorhebung des Grundsätzlichen gegenüber dem mehr Detaillierenden. In diesem Zusammenhang seien auch die Anmerkungen dem Interesse des Lesers anempfohlen, die nicht etwa nebensächliche, sondern im Gegenteil oft durchaus wichtige Ergänzungen enthalten, welche nur deshalb nicht in den Text aufgenommen wurden, um den Hauptgedankengang nicht zu unterbrechen.

4. Während die elektrochemischen Potentiale  $\epsilon$  und die darauf gegründeten elektrochemischen Spannungsreihen allgemein Eingang in das Gedankengut der Chemiker gefunden haben und im Unterricht weitgehend zur Berechnung und zum Verständnis der Triebkraft elektrochemischer Vorgänge herangezogen werden, erfreuen sich bis jetzt die von GIBBS vor achtzig Jahren eingeführten, über den Spezialfall elektrochemischer Reaktionen hinaus ganz allgemein auf chemische Vorgänge anwendbaren chemischen Potentiale  $\mu$  bis jetzt noch keineswegs der gleichen Beliebtheit. Dies liegt hauptsächlich an der etwas komplizierten Berechnung und Ableitung dieser energetischen Größen. Es wird daher in dem vorliegenden Lehrbuch erstmals der Versuch gemacht, in völliger Analogie zum Begriff des elektrochemischen Potentials  $\epsilon$  ein von der GIBBSschen Konzeption etwas abweichendes, anschaulicheres und wesentlich leichter zugängliches chemisches Potential  $\mu$  zu definieren und abzuleiten, das im Gesamtbereich chemischer Umsetzungen dasselbe leistet wie das elektrochemische Potential  $\epsilon$  auf dem Spezialgebiet elektrochemischer Vorgänge und das wie letzteres die Einordnung chemischer „Halbssysteme“ in chemische Spannungsreihen ermöglicht, welche analog den elektrochemischen Spannungsreihen die Reaktionsrichtung und

Triebkraft aller aus zwei Halbsystemen I und II zusammengesetzten chemischen Gesamtvorgänge qualitativ wie quantitativ zu entnehmen gestatten. In Fortführung dieses Gedankens wird als Maß der Triebkraft nicht die von VAN'T HOFF vorgeschlagene Reaktionsarbeit, sondern das der elektromotorischen Kraft  $E = \epsilon_I - \epsilon_{II}$  bei elektrochemischen Prozessen entsprechende Reaktionspotential  $M = \mu_I - \mu_{II}$  („chemomotorische Kraft“) eingeführt, das gegenüber der Reaktionsarbeit den großen Vorzug besitzt, unabhängig von der Größe des molaren Umsatzes zu sein — wie man dies von einem wahren Affinitätsmaß erwarten muß — und das eine Zerlegung der chemischen (freien) Energie A in die beiden Energiefaktoren der Stoffmenge n (Kapazitätsfaktor) — gemessen in Val — und Affinität M (Intensitätsfaktor) — gemessen in „Gibbs“ = kcal/Val Umsatz — ermöglicht. Für die Konzentrations- und Druckabhängigkeit der so eingeführten neuen chemischen Potentiale  $\mu$  wird eine der „NERNSTschen Formel“ ganz analoge Beziehung abgeleitet, welche die elektrochemischen Potentiale  $\epsilon$  als Spezialfall der umfassenderen chemischen Potentiale  $\mu$  erkennen läßt. Eine ausführliche Zusammenstellung von Bildungsarbeiten chemischer Substanzen und von daraus abgeleiteten Potentialen im Anhang des Buches gestattet eine vielseitige Anwendung dieser Größen, wofür im Text zahlreiche Beispiele gegeben werden. Entsprechend der speziellen Fachrichtung des Verfassers sind die Beispiele und Zahlentabellen der anorganischen Chemie entnommen.

5. Ein Begriff, der dem Chemiestudierenden erfahrungsgemäß besondere Denkschwierigkeiten bereitet, ist der Begriff der Entropie. So befriedigend für den erfahrenen Physikochemiker die Definition der Entropie als eines logarithmischen Maßes der Wahrscheinlichkeit eines thermodynamischen Zustandes sein mag, so unbefriedigend ist sie für den nach größerer Anschaulichkeit dürstenden Normalchemiker. Es wird daher im vorliegenden Werk der Versuch gemacht, den abstrakten Begriff der Entropie und Reaktionsentropie zu substantiieren und ihn als Kapazitätsfaktor der thermischen Energie analog dem Begriff der Elektrizitätsmenge in der Elektrostatik und Elektrodynamik oder dem Begriff der Wassermenge in der Hydrostatik und Hydrodynamik zu behandeln. Wie die Erfahrungen des Münchener Kollegs gezeigt haben, verliert der

Entropiebegriff hierdurch bei den Studierenden bald seinen traditionellen Schrecken und wird zu einer Kapazitätsgröße, mit der sich ebenso leicht und anschaulich rechnen und operieren läßt wie mit einer Wasser- oder Elektrizitätsmenge und welche die entropiehaltigen chemischen Substanzen als „thermische Kondensatoren“ auffassen und verstehen läßt.

So ist ein Buch entstanden, das in mancherlei Hinsicht von den herkömmlichen Büchern gleicher Themenstellung abweicht und damit seine Berechtigung neben diesen Werken besitzen dürfte.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß das vorliegende Lehrbuch entsprechend seinem Untertitel nur eine Einführung in das Gebiet der chemischen Affinität sein soll. Es beschränkt sich daher auf das Wesentliche, da es dem Verfasser wichtiger erschien, Weniges gründlich, als Vieles oberflächlich zu bringen. Keineswegs wurde beabsichtigt, ein „leichtes“ Buch zu schreiben. Vielmehr wird der Leser bald feststellen, daß das Studium des Werkes eine gründliche und aufgeschlossene Mitarbeit des Benutzers voraussetzt. Denn ein wissenschaftliches Lehrbuch hat nach Meinung des Verfassers nur dann einen pädagogischen Wert, wenn es dem Leser das Denken nicht abnimmt, sondern ihn im Gegenteil dazu zwingt. Von einer Schilderung der historischen Entwicklung des Affinitätsbegriffs, so reizvoll diese an sich gewesen wäre, wurde im Interesse einer Beschränkung des äußeren Umfangs abgesehen, so daß der Text gleich mitten in die Probleme hineinführt.

Meiner lieben Frau danke ich für die mühevollen Arbeit der Anfertigung des ausführlichen Registers, dem Verlag für sein Eingehen auf alle drucktechnischen Wünsche.

München, im Mai 1951

Egon Wiberg

# Inhalt

	Seite
A. Der Gesamtumsatz an Energie bei chemischen Reaktionen	3
I. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	3
II. Die Reaktionswärme . . . . .	6
1. Reaktionsenthalpie und -energie . . . . .	6
a. Gasreaktionen . . . . .	7
b. Kondensierte Reaktionen . . . . .	13
c. Heterogene Reaktionen . . . . .	14
2. Die Reaktionswärme als angenähertes Affinitätsmaß . . . . .	17
III. Der HESSsche Satz . . . . .	19
1. Indirekte Ermittlung von Reaktionswärmern . . . . .	20
2. Tabellierung von Reaktionswärmern . . . . .	23
B. Der Umsatz an freier Energie bei chemischen Reaktionen	26
I. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	27
II. Die Reaktionsarbeit . . . . .	33
1. Ermittlung der chemischen Arbeitsleistung . . . . .	33
a. Leistung mechanischer Reaktionsarbeit . . . . .	34
$\alpha$ . Die Reaktionsisotherme . . . . .	34
$\beta$ . Die isochore und isobare maximale Arbeit . . . . .	43
b. Leistung elektrischer Reaktionsarbeit . . . . .	45
2. Die maximale Arbeitsleistung als Affinitätsmaß . . . . .	52
a. Reaktionsisotherme und Affinität . . . . .	52
b. Das Reaktionspotential . . . . .	54
3. Das Reaktionspotential als Maß der chemischen Triebkraft . . . . .	58
a. Das elektrochemische Reaktionspotential . . . . .	58
$\alpha$ . Zerlegung in Einzelpotentiale (Redox-Potentiale) . . . . .	58
$\beta$ . Die elektrochemische Spannungsreihe . . . . .	64
aa. Das Oxydations- und Reduktionsvermögen (Die elektromotorische Kraft) . . . . .	64
bb. Die Konzentrationsabhängigkeit des Oxydations- und Reduktionsvermögens . . . . .	70
cc. Nutzenanwendung . . . . .	74
b. Das chemische Reaktionspotential . . . . .	85
$\alpha$ . Zerlegung in Einzelwerte . . . . .	85
aa. Der Begriff des chemischen Reaktions- und Einzel- potentials . . . . .	85
bb. Der Begriff des chemischen Reaktions- und Einzel- exponenten . . . . .	92

	Seite
β. Die chemische Spannungsreihe . . . . .	94
aa. Die chemische Triebkraft (chemomotorische Kraft)	94
bb. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Triebkraft . . . . .	97
cc. Nutzenanwendung . . . . .	101
c. Das protochemische Reaktionspotential . . . . .	111
α. Zerlegung in Einzelpotentiale (Säure-Base-Potentiale)	111
β. Die protochemische Spannungsreihe . . . . .	117
aa. Die Acidität und Basizität (protomotorische Kraft)	117
bb. Die Konzentrationsabhängigkeit der Acidität und Basizität . . . . .	118
cc. Nutzenanwendung . . . . .	122
III. Der BORN-HABERSche Satz. . . . .	126
1. Indirekte Ermittlung von Reaktionsarbeiten . . . . .	127
2. Tabellierung von Reaktionsarbeiten . . . . .	131
C. Der Umsatz an gebundener Energie bei chemischen Reaktionen . . . . .	133
I. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	134
1. Der Energiebegriff . . . . .	134
a. Die Energiefaktoren . . . . .	134
b. Das Intensitätsgesetz . . . . .	137
2. Der Entropiebegriff : . . . . .	140
a. Der Entropieinhalt chemischer Stoffe . . . . .	140
b. Der Entropieinhalt als Zustandsfunktion . . . . .	148
II. Die Reaktionsentropie . . . . .	155
1. Die Absolutberechnung von Reaktionsarbeiten aus Reaktions- wärme und Reaktionsentropie . . . . .	155
2. Die Reaktionsentropie als Temperaturfunktion . . . . .	161
a. Die Temperaturabhängigkeit der gesamten, freien und ge- bundenen Reaktionsenergie . . . . .	161
α. Rechnerische Auswertung . . . . .	161
β. Graphische Auswertung . . . . .	168
b. Die CARNOT-CLAUSIUSsche und KIRCHHOFFsche Gleichung .	176
c. Die Reaktionsisochore und -isobare . . . . .	181
III. Das ULICHsche Näherungsverfahren . . . . .	185
1. Anwendung auf die Reaktionsentropie, Reaktionswärme und Reaktionsarbeit . . . . .	185
2. Anwendung auf das chemische Potential . . . . .	196
Anhang	
Tabellarische Zusammenstellung von Normal-Bildungsarbeiten . . .	204
Auswahl von elektrochemischen, chemischen und protochemischen Normalpotentialen . . . . .	218
Register . . . . .	238

Jede chemische Reaktion ist nicht nur mit einem Stoffumsatz, sondern auch mit einem Energieumsatz verknüpft. Dieser Energieumsatz äußert sich, wenn die Reaktion in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß ohne besondere Versuchsvorrichtungen durchgeführt wird, in der Entwicklung oder dem Verbrauch einer für die betreffende Umsetzung charakteristischen Wärmemenge  $W_{\text{Reaktion}}$  („*Reaktionswärme*“). Vorgänge, bei denen Wärme abgegeben wird, bezeichnet man als „*exotherm*“, solche, bei denen Wärme aufgenommen wird, als „*endotherm*“. Man glaubte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, daß nur exotherme Reaktionen freiwillig verlaufen könnten und daß der Zahlenwert der Reaktionswärme ein Maß für die Triebkraft („*Affinität*“) einer chemischen Umsetzung sei. Dies trifft aber, wie wir heute wissen, nur in roher Annäherung zu. In Wirklichkeit ist die bei einer chemischen Reaktion umgesetzte Wärmemenge eine komplexe Größe, die sich aus zwei verschiedenen Energieanteilen zusammensetzt. Der eine dieser beiden Anteile ist seiner Energieform nach nicht festgelegt und bei geeigneter Versuchsanordnung (z. B. in galvanischen Elementen) zur Leistung von Arbeit frei verfügbar („*freie Energie*“), während der andere nur als Wärme auftreten kann, in seiner Energieform also gebunden ist („*gebundene Energie*“):

$$W_{\text{Reaktion}} = W_{\text{frei}} + W_{\text{gebunden}} \quad (1)$$

Lediglich der freie, d. h. auch in anderer als Wärmeform umsetzbare Energieanteil bestimmt nach Vorzeichen und Größe die Richtung und die Triebkraft chemischer Umsetzungen, indem nur solche Reaktionen freiwillig ablaufen, die freie Energie abzugeben imstande sind, und indem die Ablaufenz umso größer ist, je mehr Arbeit geleistet werden kann. Der Umsatz an gebundener Energie ist mit der unter dieser treibenden Kraft der freien Energie ablaufenden Reaktion zwangsläufig verknüpft. Vorzeichen und Größe

dieses Umsatzes können zwar gemäß (1) das Vorzeichen der Reaktionswärme  $W_{\text{Reaktion}}$  und damit den exothermen oder endothermen Charakter des Vorgangs, nicht aber die — allein durch  $W_{\text{frei}}$  festgelegte — Richtung und Affinität der Reaktion bei der gegebenen Temperatur beeinflussen. Nur in Fällen, in denen  $W_{\text{gebunden}}$  praktisch zu vernachlässigen ist (vgl. S. 158 ff.), wird nach (1)  $W_{\text{Reaktion}} = W_{\text{frei}}$  und damit die Reaktionswärme direkt zum Maß der Reaktionsaffinität.

Bezüglich der Vorzeichengebung, die früher recht uneinheitlich war, ist man jetzt international übereingekommen, alle von einem chemischen System abgegebenen Energiemengen mit einem negativen, alle von ihm aufgenommenen Energiebeträge mit einem positiven Vorzeichen zu versehen, da das betrachtete System im ersteren Fall eine Energieverminderung, im letzteren eine Energievermehrung erfährt<sup>1)</sup>. Beträgt also z. B. der Wärmeumsatz einer Reaktion (—) 96.23 kcal, so besagt dies, daß beim Reaktionsablauf 96.23 kcal freiwerden. Ein Wärmeumsatz von (+) 48.37 kcal bedeutet umgekehrt eine Aufnahme von 48.37 kcal während der Umsetzung.

Entsprechend der durch Gleichung (1) gegebenen natürlichen Einteilung wollen wir uns im folgenden zunächst mit dem Gesamtbetrag der Reaktionswärme (Teil A), anschließend dann mit den beiden Teilgliedern, der freien (Teil B) und der gebundenen Energie (Teil C) befassen. Der Gesamtumsatz wird durch den ersten (S. 3 ff.), der Umsatz an freier Energie durch den zweiten (S. 27 ff.) und der Umsatz an gebundener Energie durch den dritten Hauptsatz der Wärmelehre (S. 154 ff.) geregelt. Maßgeblich zugeordnet sind dabei den drei genannten Energiebeträgen die Begriffe der Reaktionswärme (S. 6 ff.), Reaktionsarbeit (S. 33 ff.) und Reaktionsentropie (S. 155 ff.). Anfangs werden wir nur „isotherme“, d. h. bei konstanter Temperatur ablaufende Reaktionen betrachten. Auf die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Energiegrößen (1) wird erst im dritten Teil C eingegangen, da diese in ursächlichem Zusammenhang mit der gebundenen Energie steht.

---

<sup>1)</sup> Um den rein formalen Charakter dieser internationalen Festlegung zu betonen (die genau so gut — oder sogar besser — auch umgekehrt hätte getroffen werden können), werden die Vorzeichen im vorliegenden Buch den zugehörigen Energiegrößen eingeklammert beigelegt.

# A. Der Gesamtumsatz an Energie bei chemischen Reaktionen

## I. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Der „erste Hauptsatz der Thermodynamik“ besagt: *Die von irgendeinem chemischen oder physikalischen System während irgendeines Reaktionsablaufs insgesamt abgegebene oder aufgenommene Energiemenge ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht aber vom Weg des Vorgangs abhängig.* Führt man also (Abb. 1) ein physikalisches oder chemisches System das eine Mal auf einem Weg 1, das andere Mal auf einem Weg 2 von einem definierten Anfangszustand I in einen ebenfalls genau festgelegten Endzustand II über, so sind die

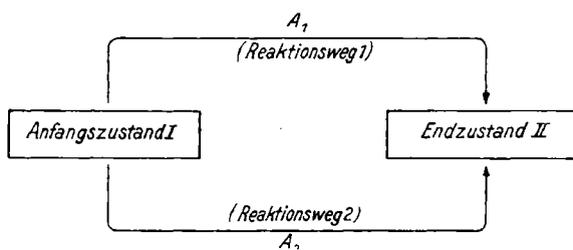


Abb. 1. Der erste Hauptsatz

Nach dem ersten Hauptsatz ist die beim Übergang eines Systems von einem Anfangszustand I in einen Endzustand II insgesamt umgesetzte Energiemenge U unabhängig vom Reaktionsweg:  $U_1 = U_2$ .

auf beiden Wegen gewonnenen oder verbrauchten Energiemengen U einander gleich:

$$U_1 = U_2 \quad (2)$$

Der erste Hauptsatz ist ein Erfahrungssatz und zwar ein durch negative Experimentalergebnisse gewonnener Erfahrungssatz. Er

gründet sich unter anderem auf zahllose vergebliche Versuche unglücklicher Erfinder, eine Maschine zur Erzeugung von Energie aus dem Nichts („*perpetuum mobile erster Art*“) zu konstruieren. Eine solche Maschine ergäbe auf einem Weg 1 (Abb. 1) ein bestimmtes Quantum  $U_1$  an Energie und wäre auf einem anderen Weg 2 unter Aufwand der kleineren Energiemenge  $U_2$  wieder in den Ausgangszustand zurückzusetzen, so daß sie stets zu erneuter Energielieferung bereitstünde und bei entsprechend häufig wiederholter Prozedur mit einer Energieausbeute von  $\Delta U = U_1 - U_2$  je „*Kreisprozeß*“ beliebig große Energiemengen aus dem Nichts erschüfe. Die Erfahrung lehrt, daß ein solches *perpetuum mobile* nicht konstruierbar ist und zwingt damit zur Aufstellung des eingangs formulierten Hauptsatzes und der Beziehung (2), wonach Energie weder gezeugt noch vernichtet werden kann („*nihil fit de nihilo, nihil fit ad nihilum*“: „Nichts wird aus Nichts, Nichts wird zu Nichts“). Wohl aber ist, wie ebenfalls die Erfahrung zeigt, die Umwandlung einer Energieform in eine andere, also etwa von mechanischer in thermische (z. B. bei der Reibung) oder von elektrischer in mechanische Energie (z. B. mittels eines Motors) möglich. Entsprechend Beziehung (2) ist dabei einer bestimmten Anzahl von Maßeinheiten der einen Energieform eine bestimmte Anzahl von Maßeinheiten der anderen Energieform „*äquivalent*“. Denn die von irgendeinem System beispielsweise auf einem reibungsfreien Weg 1 in Form mechanischer Energie gewonnene Energie  $U_1$  muß ja gemäß dem ersten Hauptsatz ihrem energetischen Betrag nach gleich der von demselben System auf einem zweiten Weg 2 mittels Reibung in Form von Wärme erhaltenen Energiemenge  $U_2$  sein.

Das erste derartige „*Energieäquivalent*“, das „*mechanische Wärmeäquivalent*“, wurde im Jahre 1842 von dem deutschen Arzt JULIUS ROBERT MAYER (1814—1878) ermittelt, dem wir auch die Erkenntnis des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre verdanken. Der englische Physiker JAMES PRESCOTT JOULE (1818—1889) verbesserte dann im darauffolgenden Jahre den Zahlenwert dieses Umrechnungsfaktors durch eigene, sehr genaue Messungen. Nachfolgende Tabelle enthält eine für die späteren Rechnungen nützliche Auswahl solcher Umrechnungsfaktoren für verschiedene Energieformen:

## Energieäquivalente

	Absolutes Maß	Mechanisches Maß	
	Erg	Meter-Kilogramm	Liter-Atmosphären
1 Erg =	1	$1.0197 \times 10^{-8}$	$9.8692 \times 10^{-10}$
1 Meter-Kilogramm =	$9.8067 \times 10^7$	1	$9.6784 \times 10^{-2}$
1 Liter-Atmosphäre =	$1.0133 \times 10^9$	$1.0332 \times 10^1$	1
1 Faraday-Volt =	$9.6519 \times 10^{11}$	$9.8422 \times 10^3$	$9.5256 \times 10^2$
1 Coulomb-Volt =	$1.0003 \times 10^7$	$1.0200 \times 10^{-1}$	$9.8722 \times 10^{-3}$
1 Kilokalorie =	$4.1853 \times 10^{10}$	$4.2678 \times 10^2$	$4.1306 \times 10^1$
Gaskonstante $R \times 1^0$ =	$8.3149 \times 10^7$	$8.4788 \times 10^{-1}$	$8.2062 \times 10^{-2}$

	Elektrisches Maß		Wärmemaß
	Faraday-Volt	Coulomb-Volt	Kilokalorien
1 Erg =	$1.0361 \times 10^{-12}$	$9.9970 \times 10^{-8}$	$2.3895 \times 10^{-11}$
1 Meter-Kilogramm =	$1.0161 \times 10^{-4}$	$9.8037 \times 10^0$	$2.3431 \times 10^{-3}$
1 Liter-Atmosphäre =	$1.0498 \times 10^{-3}$	$1.0129 \times 10^2$	$2.4210 \times 10^{-2}$
1 Faraday-Volt =	1	$9.6490 \times 10^4$	$2.3061 \times 10^1$
1 Coulomb-Volt =	$1.0364 \times 10^{-5}$	1	$2.3900 \times 10^{-4}$
1 Kilokalorie =	$4.3363 \times 10^{-2}$	$4.1840 \times 10^3$	1
Gaskonstante $R \times 1^0$ =	$8.6148 \times 10^{-5}$	$8.3124 \times 10^0$	$1.9867 \times 10^{-3}$

So entspricht etwa nach dieser Tabelle der Wärmebetrag von 1 Kilokalorie einer mechanischen Energie von 426.78 Meter-Kilogramm, d. h. derjenigen Arbeit, die erforderlich ist, um rund  $8\frac{1}{2}$  Zentner 1 Meter hoch zu heben.

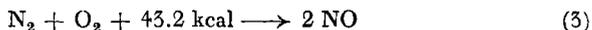
Auf den Spezialfall chemischer Reaktionen angewandt, besagt der erste Hauptsatz, daß die bei chemischen Vorgängen insgesamt umgesetzte Energiemenge nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht dagegen vom chemischen Reaktionsweg bestimmt wird. Die abgegebene (aufgenommene) Gesamtenergie ist also unabhängig davon, ob der Vorgang beispielsweise das eine Mal unter Umsatz von Wärme und Arbeit, das andere Mal unter alleinigem Umsatz von Wärme oder das eine Mal direkt, das andere Mal in Stufen durchgeführt wird. Die nähere Besprechung dieser Verhältnisse wird uns im folgenden Gelegenheit geben, auf den zahlenmäßigen Unterschied der Reaktionswärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen einzugehen.

## II. Die Reaktionswärme

### 1. Reaktionsenthalpie und -energie

Man kann eine chemische Reaktion bei konstantem äußeren Druck  $p$  („*isobare*“ Reaktion) oder bei konstantem äußeren Volumen  $v$  („*isochore*“ Reaktion) ablaufen lassen. Die im ersteren Fall je „*Formelumsatz*“<sup>2)</sup> entwickelte oder verbrauchte Wärmemenge („*Reaktionswärme*“) heißt „*Reaktionswärme bei konstantem Druck*“ oder „*Reaktionsenthalpie*“ ( $W_{p, \text{Reaktion}}$ ); die im zweiten Fall umgesetzte Wärme wird „*Reaktionswärme bei konstantem Volumen*“ oder „*Reaktionsenergie*“ ( $W_{v, \text{Reaktion}}$ ) genannt.

Man pflegt die Reaktionswärme — und zwar meist die praktisch wichtigere Reaktionsenthalpie — mit in die chemische Reaktionsgleichung aufzunehmen. Dadurch wird diese zur „*thermochemischen Reaktionsgleichung*“. Das Vorzeichen der Reaktionswärme stimmt dabei mit der internationalen Vereinbarung (S. 2) überein, wenn die Kalorienzahl auf die linke Seite der Reaktionsgleichung gesetzt, d. h. dem Ausgangssystem beigelegt wird. Eine Gleichung wie



besagt demnach, daß bei der Bildung von 2 Mol Stickoxyd aus den Elementen 43.2 kcal verbraucht werden (positive Reaktionswärme, also Energieaufnahme seitens des Systems). Umgekehrt geht beispielsweise aus der Gleichung



hervor, daß bei der Synthese von 2 Mol Ammoniak aus den Elementen 22.1 kcal entwickelt werden (negative Reaktionswärme, also Energieabgabe seitens des Systems).

Gewöhnlich pflegt man allerdings die Reaktionswärme auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung zu setzen, wodurch sie das umgekehrte Vorzeichen erhält:



Man nennt sie dann „*Wärmetönung*“ und spricht je nach dem Vorzeichen von „*positiver*“ und „*negativer*“ Wärmetönung. Das so gegebene Vorzeichen der Wärmetönung ist dem durch internationale Übereinkunft festgelegten Vorzeichen der Reaktionswärme gerade entgegengesetzt, was leicht zu Verwirrungen führen kann.

<sup>2)</sup> Unter „*1 Formelumsatz*“ versteht man einen der Reaktionsgleichung entsprechenden Molumsatz, im Falle der Gleichung  $3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{ NH}_3$  also beispielsweise einen Umsatz von 3 Mol Wasserstoff und 1 Mol Stickstoff zu 2 Mol Ammoniak.

Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie  $W_{p, \text{Reaktion}}$  und der Reaktionsenergie  $W_{v, \text{Reaktion}}$  ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz. Führt man nämlich im Gedankenexperiment eine chemische Reaktion das eine Mal auf einem Weg 1 bei konstantem äußeren Druck, das andere Mal auf einem Weg 2 in zwei Stufen — unter Konstanthaltung des äußeren Volumens in der ersten Stufe — durch (Abb. 1), so müssen bei gleichem Anfangs- und Endzustand die auf beiden Wegen jeweils insgesamt umgesetzten Energiemengen  $U_1$  und  $U_2$  gemäß (2) einander gleich sein, was zu der gesuchten Beziehung zwischen  $W_{p, \text{Reaktion}}$  und  $W_{v, \text{Reaktion}}$  führt. Im folgenden sei das Ergebnis zunächst einmal für Gasreaktionen, anschließend dann für kondensierte Reaktionen (Umsetzungen zwischen flüssigen und festen Stoffen) und für heterogene Reaktionen (Umsetzungen unter Beteiligung sowohl gasförmiger wie kondensierter Stoffe) abgeleitet.

#### a. Gasreaktionen

Lassen wir eine mit einer Zunahme der Ausgangs-Molzahl  $n$  um  $\Delta n$  Mole verknüpfte Gasreaktion (beispielsweise den Zerfall von Ammoniak in die Elemente:  $2 \text{NH}_3 \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ ;  $n = 2$ ;  $\Delta n = 2$ ) bei konstantem äußeren Druck  $p$  ablaufen (Weg 1 in Abb. 2), so wird während der Umsetzung wegen der durch die Vermehrung der Molzahl bedingten Volumenvergrößerung um  $\Delta v$  gegen den Außendruck  $p$  eine „äußere Volumenarbeit“  $A_{\Delta v}$  im Betrage von

$$A_{\Delta v} = (-) p \cdot \Delta v \quad (6)$$

geleistet<sup>3)</sup>.

Wie jede mechanische Arbeit ist auch die Volumenarbeit als das Produkt „Kraft  $\times$  Weg“ definiert. Führt man die genannte Gasreaktion in einem Reaktionsgefäß  $R$  unter einem beweglichen Stempel  $S$  aus, auf welchem der äußere Atmosphärendruck  $p$  als Gewicht lastet (Abb. 3), so wird die Kraft durch das Produkt  $p \cdot q$  ( $p = \text{Druck} = \text{Kraft je Flächeneinheit}$ ;  $q = \text{Fläche des Stempels}$ ), der Weg durch die Höhenverschiebung  $h$  des Stempels während der reaktionsbedingten Volumenvergrößerung wiedergegeben. Damit ergibt sich für die Volumenarbeit die Beziehung

$$A_{\Delta v} = (-) \underbrace{\overbrace{p \cdot q}^{\text{Kraft}} \cdot \overbrace{h}^{\text{Weg}}}_{\text{Druck} \quad \text{Volumen}} \quad (7)$$

<sup>3)</sup> Das Minuszeichen besagt, daß in Übereinstimmung mit der internationalen Vorzeichengebung (S. 2) einer Volumenzunahme ( $\Delta v$  positiv) eine Arbeitsabgabe ( $A$  negativ) seitens des Systems entspricht und umgekehrt.

welche mit (6) identisch ist, da das Produkt  $q \cdot h$  die Volumenzunahme  $\Delta v$  bei der Umsetzung darstellt<sup>4)</sup>.

Die bei der betrachteten isobaren Gasreaktion auf dem Weg 1 (Abb. 2) insgesamt umgesetzte Energiemenge  $U_{p, \text{Reaktion}}$  setzt sich nun aus der eigentlichen Reaktionswärme  $W_{p, \text{Reaktion}}$  und der



Abb. 2. Zusammenhang zwischen isobarer und isochorer Reaktionswärme bei Gasreaktionen

Nach dem ersten Hauptsatz ( $U_{p, \text{Reaktion}} = U_{v, \text{Reaktion}} + U_{\Delta v}$ ) unterscheidet sich bei Gasreaktionen die isobare Reaktionswärme ( $W_{p, \text{Reaktion}}$ ) von der isochoren ( $W_{v, \text{Reaktion}}$ ) um den Betrag der beim isobaren Reaktionsablauf zusätzlich umgesetzten äußeren ( $p \cdot \Delta v$ ) und inneren ( $\pi \cdot \Delta v$ ) Volumenarbeit des Gassystems:  $W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v)_{\text{Gas}}$ .

hier besprochenen Volumenarbeit  $A_{\Delta v}$  (6) zusammen:  $U_{p, \text{Reaktion}} = W_{p, \text{Reaktion}} + A_{\Delta v}$ , oder bei Einführung von (6):

$$U_{p, \text{Reaktion}} = W_{p, \text{Reaktion}} - p \cdot \Delta v. \quad (8)$$

Führen wir die gleiche Reaktion bei konstantem äußeren Volumen  $v$  durch (Weg 2a in Abb. 2), so wird keine äußere Volumenarbeit geleistet. Hier stellt also die bei dem Vorgang aufgenommene oder abgegebene Reaktionswärme  $W_{v, \text{Reaktion}}$  direkt den Gesamt-

<sup>4)</sup> Die gleiche Volumenarbeit (6) wird natürlich auch geleistet, wenn sich die Reaktion nicht, wie hier der leichteren Ableitung halber angenommen, unter einem beweglichen Stempel, sondern an der offenen Atmosphäre abspielt, da auch dann die äußere Atmosphäre um einen Betrag  $\Delta v$  verdrängt wird.

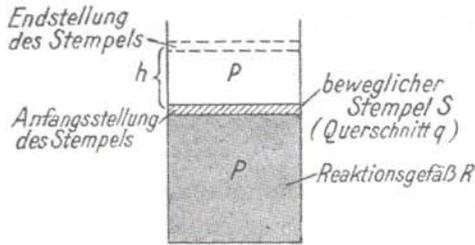


Abb. 5. Isobare Durchführung einer mit Volumenvergrößerung verbundenen Gasreaktion

Die im Reaktionsgefäß R unter Vermehrung des Gasvolumens um den Wert  $\Delta v$  isotherm ablaufende chemische Reaktion treibt unter Überwindung eines konstanten Gegendrucks  $p$  den beweglichen Stempel S (Querschnitt  $q$ ) um die Strecke  $h$  nach oben und leistet dabei die äußere Volumenarbeit  $A_{\Delta v} = p \cdot q \cdot h = p \cdot \Delta v$ .

umsatz  $U_{v, \text{Reaktion}}$  an Energie während der isochoren Reaktion dar:

$$U_{v, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} \quad (9)$$

Dieser Gesamtumsatz bei konstantem Volumen (9) ist aber mit dem Gesamtumsatz bei konstantem Druck (8) nicht identisch, da (vgl. Abb. 2) der Endzustand in beiden Fällen nicht der gleiche ist. Um zum gleichen Endzustand wie bei Weg 1 zu gelangen, muß das Reaktionsprodukt noch auf das dort eingenommene Endvolumen  $\dot{v} + \Delta v$  ausgedehnt werden (Weg 2 b in Abb. 2). Zu diesem Zweck entspannen wir das Gas ohne äußere Arbeitsleistung<sup>5)</sup> auf den Ausgangsdruck  $p$  des Systems, entsprechend einer Volumenzunahme um  $\Delta v$ . Dabei muß gegen den „inneren Druck“  $\pi$ , d. h. gegen die zwischenmolekularen Anziehungskräfte eine „innere Volumenarbeit“  $U_{\Delta v}$  geleistet werden, die entsprechend (6) durch die Beziehung

$$U_{\Delta v} = (+) \pi \cdot \Delta v \quad (10)$$

wiedergegeben wird<sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> Man könnte genau so gut die Entspannung auch gegen einen äußeren Druck, also unter äußerer Arbeitsleistung vornehmen, da nach dem ersten Hauptsatz der Gesamtumsatz an Energie nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht dagegen vom Reaktionsweg abhängig ist. Der zusätzlich geleisteten äußeren Arbeit entspräche dann eine äquivalente Wärmeaufnahme aus der Umgebung, wobei sich die beiden Energiebeträge wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens in der Gesamtenergiebilanz gegenseitig aufheben (vgl. S. 32).

<sup>6)</sup> Hier ist nicht wie bei (6) ein Minus-, sondern ein Pluszeichen zu setzen, weil einer Volumenzunahme ( $\Delta v$  positiv) in diesem Falle eine Energie-

Insgesamt ergibt sich damit der Energieumsatz  $U_{p, \text{Reaktion}}$  auf dem Weg 2 (Abb. 2) als die Summe  $U_{p, \text{Reaktion}} = U_{v, \text{Reaktion}} + U_{\Delta v}$  oder bei Einführung von (9) und (10)

$$U_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + \pi \cdot \Delta v, \quad (11)$$

eine Beziehung, die der Gleichung (8) an die Seite zu stellen ist.

Der gesuchte Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie  $W_{p, \text{Reaktion}}$  und der Reaktionsenergie  $W_{v, \text{Reaktion}}$  folgt nunmehr aus der Gleichsetzung von (8) und (11):  $W_{p, \text{Reaktion}} - p \cdot \Delta v = W_{v, \text{Reaktion}} + \pi \cdot \Delta v$  oder:

$W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v)$	(12)
<div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: small;"> <span>Reaktions- enthalpie</span> <span>Reaktions- energie</span> <span>äußere und innere Volumenarbeit</span> </div>	

Hiernach unterscheidet sich die Reaktionswärme bei konstantem Druck ( $W_{p, \text{Reaktion}}$ ) von der Reaktionswärme bei konstantem Volumen ( $W_{v, \text{Reaktion}}$ ) um den Betrag der bei der isobaren Reaktion zusätzlich umgesetzten äußeren ( $p \cdot \Delta v$ ) und inneren ( $\pi \cdot \Delta v$ ) Volumenarbeit.

**Ideale Gasreaktionen.** Haben wir es mit Reaktionen zwischen idealen Gasen zu tun, so ist in (12) der Binnendruck  $\pi$  und damit auch die innere Volumenarbeit  $\pi \cdot \Delta v$  gleich Null, da bei idealen Gasen definitionsgemäß keine zwischenmolekularen Anziehungskräfte vorhanden sind. Hier vereinfacht sich somit die allgemeine Beziehung (12) zu

$$W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + p \cdot \Delta v. \quad (13)$$

aufnahme seitens des Systems entspricht. — Da sich während der Entspannung das Volumen vergrößert und der innere Druck  $\pi$  mit wachsendem Volumen abnimmt, muß in (10) ein geeigneter Mittelwert aus den für das Anfangs- und Endvolumen ( $v$  bzw.  $v + \Delta v$ ) gültigen  $\pi$ -Werten eingesetzt werden. Nehmen wir speziell die Gültigkeit der „VAN DER WAALSschen Gasgleichung“ an:

$$(p + \pi) \cdot (v - \phi) = n \cdot RT \quad (I)$$

( $\pi = a \cdot n^2/v^2$ ;  $\phi = n \cdot b$ ;  $a$  und  $b$  = Stoffkonstanten), so errechnet sich im hier behandelten Fall der Mittelwert zu:

$$\pi = \frac{a (n + \Delta n)^2}{v (v + \Delta v)} \quad (II)$$

( $n + \Delta n$  = Molzahl des entspannten Gases), während der Anfangswert  $a (n + \Delta n)^2/v^2$ , der Endwert  $a (n + \Delta n)^2/(v + \Delta v)^2$  beträgt.

Da nun die Volumenänderung  $\Delta v$  auf die Änderung der Molzahl um  $\Delta n$  Mole zurückzuführen ist, kann für  $p \cdot \Delta v$  — unabhängig von der Größe des Versuchsdrucks  $p$  und von der Art des Gases — nach der idealen Gasgleichung  $p \cdot v = n \cdot RT$  auch der Ausdruck  $\Delta n \cdot RT$  gesetzt werden:

$$p \cdot \Delta v = \Delta n \cdot RT. \quad (14)$$

Auf diese Weise resultiert für ideale Gasreaktionen die vereinfachte Beziehung:

$$\boxed{W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + \Delta n \cdot RT}, \quad (15)$$

wonach für jedes bei einer solchen Reaktion in der Gesamtbilanz neu auftretende ( $\Delta n$  positiv) bzw. verschwindende ( $\Delta n$  negativ) Mol die Reaktionsenthalpie gegenüber der Reaktionsenergie um den Wert  $RT$  ( $= 0.6$  kcal bei Zimmertemperatur) positiver bzw. negativer ist<sup>7)</sup>. Es vergrößert (verkleinert) sich demnach beim Übergang von der isochoren zur isobaren Reaktion der Absolutwert der Reaktionswärme immer dann, wenn  $W_v$  und  $\Delta n$  gleiches (entgegengesetztes) Vorzeichen tragen.

Einige Beispiele mögen dies verdeutlichen: Im Falle des endothermen ( $W_{v, \text{Reaktion}}$  positiv) *Ammoniak-Zerfalls*  $2 \text{NH}_3 \longrightarrow 3 \text{H}_2 + \text{N}_2$  ( $\Delta n = +2$ ) ist die aufgenommene Reaktionsenthalpie  $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} (= +) 22.1$  kcal um  $2 RT = 1.2$  kcal größer als die Reaktionsenergie  $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} (= +) 20.9$  kcal. Die zusätzlich verbrauchte Wärmemenge von  $1.2$  kcal ist dabei der während des isobaren Reaktionsablaufs nach außen hin geleisteten Volumenarbeit äquivalent. Ganz entsprechend werden umgekehrt bei der isobaren  $\text{NH}_3$ -Synthese ( $\Delta n = -2$ )  $1.2$  kcal Wärme mehr entwickelt ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 22.1$  kcal) als bei der isochoren Umsetzung ( $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 20.9$  kcal), da bei konstantem Druck zusätzlich zur Reaktionsenergie  $W_{v, \text{Reaktion}}$  noch diejenige Wärmemenge ( $1.2$  kcal) frei wird, die der vom Außendruck geleisteten Volumenarbeit entspricht. — Die im Falle des exothermen *Stickoxydul-Zerfalls*  $2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$  ( $\Delta n = +1$ ) bei konstantem Druck freiwerdende Reaktionswärme ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 59.0$  kcal) ist um  $RT = 0.6$  kcal kleiner als die bei konstantem Volumen entwickelte

<sup>7)</sup> Bei Zimmertemperatur ( $25^\circ \text{C}$ ) hat  $RT$  den Wert  $0.0019867 \times 298.15 = 0.59$ , bei  $500^\circ \text{C}$  den Wert  $0.0019867 \times 773.15 = 1.54$  kcal. Der Zahlenunterschied zwischen Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie liegt also im angegebenen Temperaturbereich in der Größenordnung von  $1$  kcal je Mol entstehenden (verschwindenden) Reaktionsvolumens.

( $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 39.6 \text{ kcal}$ ), weil die zur Leistung der äußeren Volumenarbeit erforderliche Energie (0.6 kcal) der beim Zerfall freiwerdenden Reaktionswärme  $W_{v, \text{Reaktion}}$  entnommen wird. Dementsprechend benötigt auch umgekehrt die  $\text{N}_2\text{O}$ -Synthese ( $\Delta n = -1$ ) bei konstantem Druck ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (+) 39.0 \text{ kcal}$ ) eine um 0.6 kcal geringere Energiezufuhr als bei konstantem Volumen ( $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (+) 39.6 \text{ kcal}$ ), da die während des isobaren Reaktionsablaufs vom äußeren Druck geleistete Arbeit (0.6 kcal) einen Teil des Energiebedarfs der Reaktion deckt. — Im Falle der *Stickoxyd*-Bildung aus den Elementen,  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}$  ( $\Delta n = 0$ ), haben Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie in Übereinstimmung mit (15) den gleichen Wert ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (+) 43.2 \text{ kcal}$ ).

**Reale Gasreaktionen.** Handelt es sich um Reaktionen zwischen realen Gasen, so hat die Größe  $\pi$  in (12), soweit man bei Atmosphärendruck ( $p = 1$ ) arbeitet, zwar einen verhältnismäßig kleinen<sup>8)</sup>, aber doch von Null verschiedenen Wert. Hier muß daher die ungekürzte Beziehung (12) angewandt werden. Gemäß der realen Gasgleichung<sup>9)</sup> gilt nun in diesem Falle:

$$(p + \pi) \cdot (\Delta v - \Delta n \cdot b) = \Delta n \cdot RT. \quad (16)$$

Hiernach ist, wenn wir das praktisch zu vernachlässigende Covolumen  $b$  außeracht lassen<sup>10)</sup>, das der äußeren und inneren Arbeitsleistung Rechnung tragende Zusatzglied  $(p + \pi) \cdot \Delta v$  in (12)  $\approx \Delta n \cdot RT$ , so daß man, ohne einen großen Fehler zu begehen, die streng nur für ideale Gasreaktionen gültige Beziehung (15) auch auf reale Gasreaktionen anwenden kann<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> Bei 1 Atm. Druck und  $0^\circ \text{C}$  liegen die Binnendrucke  $\pi$  der realen Gase in der Größenordnung von 0.001 bis 0.1 Atm. Bei hohen Drucken können sie dagegen erhebliche Werte annehmen. So beträgt der Binnendruck des Kohlendioxyds bei 50 Atm. Außendruck 25 Atm., bei 100 Atm. Außendruck weit über 700 Atm.

<sup>9)</sup> Vgl. (I) in Anmerkung 6.

<sup>10)</sup>  $b$  ist, ausgenommen bei dipollosen Substanzen, meist um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als  $\pi$  ( $p = 1 \text{ Atm.}$ ).

<sup>11)</sup> Die Größe  $\pi$  in (16) entspricht eigentlich dem Ausdruck  $a(n + \Delta n)^2 / (v + \Delta v)^2$ , während in (12) für  $\pi$  der Mittelwert II (Anmerkung 6) einzusetzen ist. Dementsprechend ist, soweit man das Covolumen  $b$  (16) vernachlässigen kann, das Glied  $(p + \pi) \cdot \Delta v$  in (12) bei den mit einer Volumenvergrößerung ( $\Delta v$  positiv) verknüpften Reaktionen etwas größer, bei den mit einer Volumenverminderung ( $\Delta v$  negativ) verbundenen Umsetzungen etwas kleiner als  $\Delta n \cdot RT$ .

## b. Kondensierte Reaktionen

Unter „kondensierten Reaktionen“ versteht man Umsetzungen zwischen „kondensierten“, d. h. flüssigen oder festen Stoffen. Gemäß Abb. 4 möge sich eine derartige Reaktion in einem mit einem indifferentem Gas gefüllten Reaktionsgefäß das eine Mal bei konstantem äußeren Druck  $p$  (Weg 1), das andere Mal bei konstantem äußeren<sup>12)</sup> Volumen  $v$  (Weg 2a) abspielen. Für den Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie ergibt dann eine der Ableitung bei Gasreaktionen (S. 7 ff.) analoge Betrachtung die Beziehung:

$$W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v'), \quad (17)$$

die ganz der für Gasreaktionen gültigen Gleichung (12) entspricht<sup>13)</sup>.

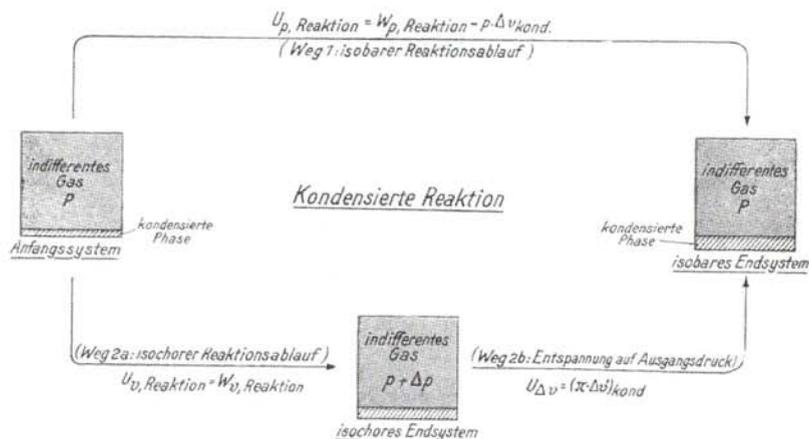


Abb. 4. Zusammenhang zwischen isobarer und isochorer Reaktionswärme bei kondensierten Reaktionen

Nach dem ersten Hauptsatz ( $U_{p, \text{Reaktion}} = U_{v, \text{Reaktion}} + U_{\Delta v}$ ) unterscheidet sich bei kondensierten Reaktionen die isobare Reaktionswärme ( $W_{p, \text{Reaktion}}$ ) von der isochoren ( $W_{v, \text{Reaktion}}$ ) um den Betrag der beim isobaren Reaktionsablauf zusätzlich ungesetzten äußeren ( $p \cdot \Delta v$ ) und inneren ( $\pi \cdot \Delta v'$ ) Volumenarbeit des kondensierten Systems:  $W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')_{\text{kond.}}$ .

<sup>12)</sup> Unter „äußerem“ Volumen ist die Summe der Volumina von indifferentem Gas und kondensierter Phase zu verstehen. Die „isochore“ kondensierte Reaktion kann also durchaus mit einer Volumenänderung des kondensierten Systems verknüpft sein. Die Volumenänderung ist aber durchweg sehr klein<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> Die mit der äußeren und inneren Arbeitsleistung verknüpften Volumenänderungen ( $\Delta v$  bzw.  $\Delta v'$ ) sind hier nicht wie im Falle der Gasreaktionen

Nun kann der Klammerausdruck in (17) durchweg vernachlässigt werden, da die Volumenänderungen  $\Delta v$  und  $\Delta v'$  und damit auch die zugehörigen thermischen Effekte bei kondensierten Reaktionen verschwindend klein (Größenordnung:  $1/1000$  kcal) sind<sup>14)</sup> <sup>15)</sup>. Damit geht (17) in die vereinfachte Form

$$\boxed{W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}}} \quad (18)$$

über, wonach sich Reaktionsenthalpie und -energie bei kondensierten Umsetzungen praktisch nicht voneinander unterscheiden. Be trägt also beispielsweise die Reaktionswärme der Umsetzung  $2 \text{AgJ}_{\text{fest}} + \text{Pb}_{\text{fest}} \longrightarrow 2 \text{Ag}_{\text{fest}} + \text{PbJ}_2_{\text{fest}}$  bei konstantem Druck ( $\text{---}$ ) 12.25 kcal ( $25^\circ \text{C}$ ), so hat die Reaktionswärme bei konstantem Volumen den gleichen Wert.

In analoger Weise sind auch die isochoren und isobaren Wärmestönungen kondensierter physikalischer Umwandlungen, wie etwa des Schmelzens und Gefrierens („Schmelzwärme“, „Erstarrungswärme“) oder der wechselseitigen Umwandlung fester oder flüssiger Modifikationen („Umwandlungswärme“) bei gegebener Temperatur praktisch unabhängig von den übrigen äußeren Bedingungen.

### c. Heterogene Reaktionen

Chemische Umsetzungen, an denen sowohl gasförmige wie kondensierte Stoffe beteiligt sind, werden als „heterogene Reaktionen“

(12) identisch, sondern unterscheiden sich voneinander um den Betrag der bei der äußerlich isochoren kondensierten Reaktion auftretenden Volumenänderung der kondensierten Reaktionsteilnehmer (vgl. Anmerkung 12).

<sup>14)</sup> Während das Molvolumen der Gase bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck 22.4 l beträgt, liegt das Molvolumen der meisten flüssigen und festen Stoffe unter den gleichen Bedingungen in der Größenordnung von 0.01 bis 0.1 l. Daher ist  $\Delta v$  und damit auch die äußere Arbeitsleistung  $p \cdot \Delta v$  größenordnungsmäßig hundert- bis tausendmal kleiner als bei Gasen<sup>7)</sup>, so daß  $p \cdot \Delta v$  bei den normalen Versuchstemperaturen in der Größenordnung von  $1/1000$  kcal je Mol verschwindenden (entstehenden) kondensierten Reaktionsraums liegt.

<sup>15)</sup> Die Volumenänderung  $\Delta v'$  der kondensierten Stoffe bei der Druckänderung während des Reaktionswegs 2 b (Abb. 4) beträgt je Atmosphäre Druckunterschied größenordnungsmäßig  $1/10\,000\,000$  bis  $1/10\,000$  des Ausgangsvolumens, verschwindet also praktisch vollkommen gegenüber dem an sich schon zu vernachlässigenden<sup>14)</sup> kondensierten Molvolumen.  $\Delta v'$  ist somit noch um viele Größenordnungen kleiner als  $\Delta v$ <sup>14)</sup> und kann daher praktisch gleich Null gesetzt werden<sup>16)</sup>.

bezeichnet. Die hier zwischen Reaktionsenthalpie und -energie bestehende Beziehung ist, wie eine Ableitung an Hand von Abb. 5 (vgl. Abb. 2 und 4) zeigt, die gleiche wie bei Gas- und kondensierten Reaktionen, nur daß die dort durch den Klammerausdruck (12), (17) wiedergegebene Volumenarbeit in diesem Falle naturgemäß sowohl für den gasförmigen wie für den kondensierten Anteil des chemischen Systems einzusetzen ist<sup>16)</sup>:

$$W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')_{\text{Gas}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')_{\text{kond.}} \quad (19)$$

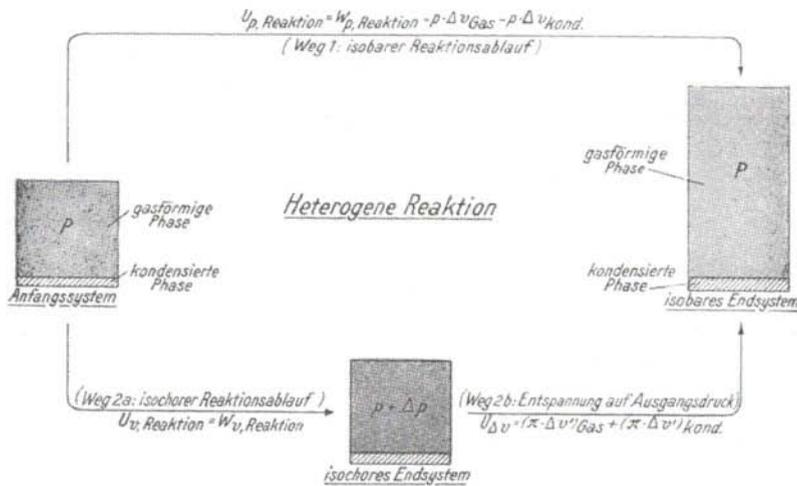


Abb. 5. Zusammenhang zwischen isobarer und isochorer Reaktionswärme bei heterogenen Reaktionen

Nach dem ersten Hauptsatz ( $U_{p, \text{Reaktion}} = U_{v, \text{Reaktion}} + U_{\Delta v}$ ) unterscheidet sich bei heterogenen Reaktionen die isobare Reaktionswärme ( $W_{p, \text{Reaktion}}$ ) von der isochoren ( $W_{v, \text{Reaktion}}$ ) um den Betrag der beim isobaren Reaktionsablauf zusätzlich umgesetzten äußeren ( $p \cdot \Delta v$ ) und inneren ( $\pi \cdot \Delta v'$ ) Volumenarbeit der gasförmigen und kondensierten Phase:  $W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')_{\text{Gas}} + (p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')_{\text{kond.}}$ .

<sup>16)</sup> Die Volumenänderungen  $\Delta v'$  der gasförmigen ( $\Delta v'_{\text{Gas}}$ ) und der kondensierten Stoffe ( $\Delta v'_{\text{kond.}}$ ) während des Reaktionswegs 2 b (Abb. 5) unterscheiden sich von den Volumenänderungen  $\Delta v$  während des Reaktionswegs 1 ( $\Delta v_{\text{Gas}}$  bzw.  $\Delta v_{\text{kond.}}$ ) um die Volumenänderung  $\Delta \phi_{\text{kond.}}$  des kondensierten Anteils während des Reaktionswegs 2 a:  $\Delta v'_{\text{Gas}} = \Delta v_{\text{Gas}} + \Delta \phi_{\text{kond.}}$ ;  $\Delta v'_{\text{kond.}} = \Delta v_{\text{kond.}} - \Delta \phi_{\text{kond.}}$ . Da  $\Delta \phi_{\text{kond.}}$  gegenüber  $\Delta v_{\text{Gas}}$  verschwindet<sup>14)</sup> und  $\Delta v'_{\text{kond.}}$  gleich Null gesetzt werden kann<sup>15)</sup>, gilt praktisch:  $\Delta v'_{\text{Gas}} = \Delta v_{\text{Gas}}$  und  $\Delta v'_{\text{kond.}} = \Delta \phi_{\text{kond.}}$ .

Wie nun aus den Ausführungen über kondensierte Reaktionen (S. 13f.) hervorgeht, ist der Klammerausdruck  $(p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')$  kond. durchweg zu vernachlässigen. Andererseits kann der Klammerausdruck  $(p \cdot \Delta v + \pi \cdot \Delta v')$  Gas, wie bei der Betrachtung der Gasreaktionen (S. 7 ff.) gezeigt wurde, sowohl bei idealen wie bei realen Gasen durch  $\Delta n \cdot RT$  ersetzt werden. Damit geht (19) in die vereinfachte Form

$$W_{p, \text{Reaktion}} = W_{v, \text{Reaktion}} + \Delta n_{\text{Gas}} \cdot RT \quad (20)$$

über. Der an der Größe  $\Delta n$  angebrachte Index „Gas“ bringt dabei zum Ausdruck, daß bei der Aufstellung der Molbilanz  $\Delta n$  nur die Mole der gasförmigen Reaktionsteilnehmer in Rechnung zu setzen sind.

Beispiele: Bei der Bildung von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem geschlossenen Gefäß, d. h. bei konstantem äußeren Volumen ( $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ ;  $\Delta n_{\text{Gas}} = +1$ ), werden 34.8 kcal frei ( $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 34.8 \text{ kcal}$ ). Führt man dagegen die Reaktion an der offenen Atmosphäre, d. h. bei konstantem äußeren Druck durch, so ist die Reaktionswärme um den Betrag der gegen den Außendruck geleisteten Volumenarbeit ( $RT = 0.0019867 \times 298.15 = 0.6 \text{ kcal}$ ) kleiner ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (-) 34.2 \text{ kcal}$ ). — Zur Entwicklung von Kohlendioxyd aus Calcit beim Vorgang des Kalkbrennens ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;  $\Delta n_{\text{Gas}} = +1$ ) ist bei konstantem Volumen eine Zufuhr von 42.1 kcal erforderlich ( $W_{v, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (+) 42.1 \text{ kcal}$ ), während bei konstantem Druck zusätzlich noch 0.6 kcal zur Leistung der äußeren Volumenarbeit zugeführt werden müssen ( $W_{p, \text{Reaktion}}^{25^\circ} = (+) 42.7 \text{ kcal}$ ).

Da der erste Hauptsatz nicht nur für chemische, sondern auch für physikalische Vorgänge Gültigkeit besitzt, ist Gleichung (20) auch auf heterogene Reaktionen mehr physikalischer Art, z. B. den Vorgang der Verdampfung einer Flüssigkeit anwendbar. Die Reaktionswärme wird in diesem Falle „Verdampfungswärme“ ( $W_{\text{Verdampfung}}$ ) genannt, und man unterscheidet auch hier zwischen einer Verdampfungswärme bei konstantem Druck („Verdampfungsenthalpie“; „äußere Verdampfungswärme“) und einer Verdampfungswärme bei konstantem Volumen („Verdampfungsenergie“; „innere Verdampfungswärme“). Gemäß (20) ( $\Delta n_{\text{Gas}} = +1$ ) ist dabei die auf 1 Mol bezogene („molare“) Verdampfungsenthalpie ( $W_{p, \text{Verdampfung}}^{\text{Mol}}$ ) stets um  $RT$  kcal größer als die Verdampfungsenergie ( $W_{v, \text{Verdampfung}}^{\text{Mol}}$ ).