

Rechner in der chemischen Thermodynamik

J. SKOTNICKÝ

Eingegangen am 6. Januar 1986

Für die Bestimmung der charakteristischen Größen chemischer Systeme: der Entropie, Enthalpie und der Gibbsschen Energie wird eine neue Rechenmethode vorgeschlagen, welche die Krümmung der $RT \ln K$ -Linie in Abhängigkeit von der Temperatur T theoretisch erörtert und diese durch eine ganz gerade Linie ersetzt, welche mittels der Ausgleichsrechnung durch empirische Punkte gezogen wird. Das gewöhnliche Vorgehen $\ln K(y)$ gegen $1/T(x)$ aufzutragen, ist nicht für größere Temperaturgebiete geeignet.

In order to determine the characteristic values of the chemical systems: entropy, enthalpy, and Gibbs energy a new calculation method is proposed, theoretically dealing with the curvature of the line expressing a dependence of $RT \ln K$ from temperature T . This line is substituted with a direct line, which is led through the empirical points by means of equalizing calculations. Applied method of putting $\ln K(y)$ into dependence from $1/T(x)$ is not suitable for the larger temperature intervals.

С целью определения характеристических величин химических систем: энтропии, энтальпии и свободной энергии предложен новый расчетный метод, теоретически рассматривающий кривизну графика $RT \ln K$ в зависимости от температуры T . В данном методе эта зависимость заменяется прямой линией, которая с помощью выравнивающих вычислений проводится через экспериментальные точки. Применяемый способ выражения зависимости $\ln K(y)$ от $1/T(x)$ не пригоден для больших температурных интервалов.

Im weiteren wird gezeigt, wie die programmierbaren Rechner für die Bestimmung der charakteristischen Größen chemischer Systeme auch in breiten Temperaturgebieten benutzt werden können.

Die Basis für diese Rechnungen bilden die gemessenen molaren Wärmekapazitäten C_p der Bestandteile chemischer Systeme: der Elemente und Verbindungen, wie diese für mehrere Stoffe bei mehreren Temperaturen in den Tabellen 1 und 2 gemäß [1] angeführt sind.

Die Temperaturen T und die C_p -Werte bilden die Koordinaten von Meßpunkten, durch welche man geeignete Kurven ziehen soll, wenn man Polynome der Temperatur benutzt, um die quantitative Abhängigkeit der C_p -Werte von der Temperatur zu erhalten.

Als Polynom wählt man meistens

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + e/T^2 \quad (1)$$

Tabelle 1

 $C_p / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
O ₂	29,36	30,10	31,08	32,09	32,99	33,74	34,36	34,87
N ₂	29,12	29,25	29,58	30,11	30,76	31,43	32,10	32,70
NO	29,83	29,97	30,50	31,25	32,04	32,77	33,43	34,00
H ₂	28,83	29,18	29,26	29,32	29,43	29,61	29,87	30,20
H ₂ O	33,56	34,24	35,20	36,29	37,45	38,67	39,93	41,20
C	8,53	11,93	14,63	16,86	18,54	19,87	20,84	21,51
CO	29,15	29,34	29,79	30,44	31,17	31,90	32,58	33,19
CO ₂	37,12	41,31	44,61	47,31	49,55	51,42	52,98	54,29
CH ₄	35,79	40,74	46,58	52,49	58,07	63,18	67,82	72,01
S ₂	32,47	34,06	35,12	35,73	36,19	36,53	36,78	36,99
H ₂ S	34,22	35,60	37,21	38,69	40,78	42,58	44,30	45,88
SO ₂	39,87	43,47	46,53	48,99	50,92	52,43	53,64	54,52
SO ₃	50,63	58,83	65,52	70,71	74,73	77,86	80,46	82,68
I ₂	36,9	37,2	37,5	37,6	37,7	37,7	37,8	37,9
HI	29,12	29,29	29,66	30,12	30,67	31,21	31,78	32,34
NH ₃	35,52	38,53	41,65	44,73	47,91	50,79	53,56	56,2
N ₂ O	38,71	42,87	46,15	48,86	51,13	53,04	54,66	56,02
NO ₂	37,91	42,13	44,52	46,23	47,53	48,70	49,79	50,80
I	20,79	—	—	—	—	—	—	20,79
N ₂ O ₄	78,99	90,50	97,82	103,6	108,7	113,3	117,8	122,1

obwohl manchmal der Koeffizient d ausgelassen wird. Er präzisiert allerdings die Ergebnisse und die Standardabweichungen werden mit ihm etwa 2—3mal kleiner als ohne ihn. Die Konstanten a bis e werden mittels der Gausschen Methode der kleinsten Summe σ der Abweichungsquadrate Δ_C^2 bestimmt, die die gesuchten Kurven von den Meßpunkten haben sollen:

$$\sigma = \sum \Delta_C^2 = \sum (C - C_p)^2 = \sum (a + bT + cT^2 + dT^3 + e/T^2 - C_p)^2 = \sum P^2 \quad (2)$$

wo C_p die gemessenen und C die berechneten molaren Wärmekapazitäten sind.

Die Summe σ wird minimal, wenn ihre partiellen Ableitungen nach den einzelnen Konstanten Null werden:

$$\partial\sigma/\partial a = 2\sum P \cdot 1 = 0 = Na + b\sum T + c\sum T^2 + d\sum T^3 + e\sum 1/T^2 - \sum C_p$$

$$\partial\sigma/\partial b = 2\sum P \cdot T = 0 = a\sum T + b\sum T^2 + c\sum T^3 + d\sum T^4 + e\sum 1/T - \sum C_p T$$

$$\partial\sigma/\partial c = 2\sum P \cdot T^2 = 0 = a\sum T^2 + b\sum T^3 + c\sum T^4 + d\sum T^5 + Ne - \sum C_p T^2$$

$$\partial\sigma/\partial d = 2\sum P \cdot T^3 = 0 = a\sum T^3 + b\sum T^4 + c\sum T^5 + d\sum T^6 + e\sum T - \sum C_p T^3$$

Tabelle 2

 $C_p / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$

T/K	O ₂	N ₂	NO	H ₂	H ₂ O	C	CO	CO ₂	CH ₄	S ₂	H ₂ S	I	I ₂	SO ₂	SO ₃
1000	34,87	32,70	34,00	30,20	41,20	21,51	33,19	54,29	72,01	36,99	45,88	20,79	37,90	54,52	82,68
1100	35,25	33,22	50	62	42,4	22,3	80	55,4	76,0	37,2	47,2	82	96	55,4	84,4
1200	63	77	90	31,04	43,5	9	34,22	56,4	79,0	3	48,4	85	38,02	9	86,0
1300	97	34,15	35,30	46	44,8	23,4	62	57,2	82,0	38	49,6	88	08	56,4	87,5
1400	36,25	53	60	87	45,8	8	35,0	8	84,4	45	50,7	91	14	8	89,0
1500	56	85	82	32,27	46,98	24,1	23	58,36	86,7	49	51,66	94	20	57,11	90,29
1600	83	35,15	36,05	66	47,8	45	50	9	89,0	55	52,5	21,00	26		
1700	37,07	42	25	33,05	48,9	75	73	59,3	91,0	60	53,25	07	32		
1800	30	65	42	44	49,75	25,0	92	6	93,0	64	9	14	38		
1900	58	83	58	82	50,5	2	36,12	60,0	94,7	67	54,5	22	44		
2000	78	36,00	70	34,20	51,08	31	25	33	96,3	70	9	31	50		
2100	38,03	16	82	60	8										
2300	53	40	37,03	35,25	53,0										
2500	39,00	60	18	80	54,0										
2700	42	80	30												
3000	97	37,07	40												

Tabelle 3

	a $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$b \cdot 10^3$ $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$	$c \cdot 10^6$ $\text{JK}^{-3}\text{mol}^{-1}$	$d \cdot 10^9$ $\text{JK}^{-4}\text{mol}^{-1}$	e JK mol^{-1}	\bar{a} %
300—1000 K						
O ₂	20,693	25,868	-14,546	2,658	193080	0,025
N ₂	31,144	-13,102	25,601	-10,937	-9121	0,022
H ₂	33,066	-11,104	10,796	-2,395	-163022	0,0026
H ₂ O	29,701	8,597	4,039	-1,221	85378	0,0072
I ₂	32,219	19,439	-24,035	10,218	66088	0,049
HI	27,744	1,011	6,021	-2,490	53877	0,019
NH ₃	25,033	31,552	5,128	-5,589	64203	0,067
N ₂ O	27,599	51,709	-29,852	6,735	-170775	0,0035
NO ₂	42,624	10,538	-3,279	1,607	-686175	0,025
N ₂ O ₄	87,361	29,745	10,428	-3,802	-1631488	0,02
300—3000 K						
O ₂	26,255	12,763	-5,021	0,772	-37727	0,38
N ₂	22,690	14,145	-5,026	0,635	241660	0,14
NO	23,418	15,685	-6,244	0,860	198591	0,20
300—2500 K						
H ₂	30,131	-3,742	4,962	-1,027	-47958	0,22
H ₂ O	27,355	14,285	-0,032	-0,576	179220	0,18

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	a $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$b \cdot 10^3$ $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$	$c \cdot 10^6$ $\text{JK}^{-3}\text{mol}^{-1}$	$d \cdot 10^9$ $\text{JK}^{-4}\text{mol}^{-1}$	e JK mol^{-1}	\bar{a} %
300—2000 K						
C	3,601	33,001	-18,197	3,590	-317185	0,54
CO	22,104	16,437	-6,504	0,900	244662	0,14
CO ₂	28,825	43,725	-21,951	3,995	-268375	0,069
CH ₄	-3,020	116,852	-51,495	8,940	735849	0,14
S ₂	33,449	7,122	-4,142	0,831	-250470	0,063
H ₂ S	22,579	31,266	-9,190	0,812	281509	0,20
I	20,876	-0,171	0,008	0,093	-3564	0,027
I ₂	37,602	-0,159	0,248	-0,049	-70644	0,064
300—1500 K						
SO ₂	26,879	56,316	-37,364	8,859	-72196	0,091
SO ₃	26,872	114,144	-78,285	20,335	-364207	0,14

$$\partial\sigma/\partial e = 2\Sigma P \cdot (1/T^2) = 0 = a\Sigma 1/T^2 + b\Sigma 1/T + Nc + d\Sigma T + e\Sigma 1/T^4 - \Sigma (C_p/T^2) \quad (3)$$

So gewinnen wir 5 Gleichungen für die Berechnung der 5 Konstanten a bis e , denn die Summen ΣT^k und $\Sigma C_p T^k$ erhalten wir aus den gemessenen Werten C_p bei den Temperaturen T ; N bedeutet die Anzahl der Meßpunkte.

Für die Rechnungen benutzen wir das Programm ITI gebildet für den Rechner Texas Instruments 59, oder IHP gebildet für die Rechner Hewlett—Packard 41 CV und CX. Beide Programme sind am Ende angeführt und in der gekürzten Maschinensprache geschrieben, die sparsam auch dort erläutert ist. Beide Programme können freilich auch in andere Rechnersprachen überschrieben werden.

Bedienung des Programms ITI

Die Rechnung beginnen wir mit der Taste C und nachher geben wir die N gemessenen Paare T und C_p in die Tasten A und B ein: $T_1 A C_{p,1} B \quad T_N A C_{p,N} B$. Dann liefert uns die Taste A' den Determinanten D der 5 Gleichungen und die Tasten B' und nachher F geben schon die errechneten Werte der Konstanten: $A' = D = R06$, $B' = a = R38$, $F = b = R39$ $F = e = R42$. Die weitere Taste E gibt nachher auch die Standardabweichung \bar{A} und die relative Standardabweichung \bar{a} (in %). Beide informieren uns über die Genauigkeit, mit welcher sich die berechneten Werte an die Meßergebnisse anpassen:

$$\bar{A}^2 = (1/N) \Sigma \Delta_c^2 \quad (4)$$

$$\bar{a} = 100 \bar{A} / (1/N) \Sigma C_p^2)^{1/2} = 100 (\Sigma \Delta_c^2 / \Sigma C_p^2)^{1/2} \quad (5)$$

Die so berechneten Konstanten a bis e für die Stoffe aus den Tabellen 1 und 2 sind in Tabelle 3 für mehrere Temperaturgebiete angeführt. Im Temperaturgebiet 300—1000 K ist die Genauigkeit begrifflich höher (d. h. \bar{a} ist kleiner) als in den größeren Temperaturgebieten. Bei wiederholten Rechnungen in denselben Temperaturgebieten bleibt der Determinant D derselbe, so daß man die Taste A' auslassen kann — dann muß man aber mit der Taste D beginnen anstatt mit C und die Rechnung wird kürzer und schneller.

Bei einer thermodynamischen Analyse der chemischen reaktionsfähigen Systeme ist folgendes Verfahren von Vorteil:

Für die chemische Reaktion hat die Gleichung (1) die Form:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^3 + \Delta e/T^2 \quad (6)$$

wobei das Zeichen Δ den Wärmekapazitätszuwachs der Stoffe zu beiden Seiten der Gleichung der endothermen Reaktion bedeutet.

Die Reaktionsenthalpie ΔH des Systems erlangen wir durch Integration der Gleichung (6) nach der Temperatur, denn $d\Delta H/dT = \Delta C_p$:

$$\Delta H = \Delta H_0 + T\Delta a + T^2\Delta b/2 + T^3\Delta c/3 + T^4\Delta d/4 - \Delta e/T = \Delta H_0 + P_H \quad (7)$$

wo ΔH_0 die Integrationskonstante vorstellt, deren Wert von den Temperaturkoeffizienten Δa bis Δe abhängt. P_H ist das übrige auch von diesen Koeffizienten abhängige Temperaturpolynom.

Ähnlich erhalten wir auch für die Entropieänderung und die Entropie selbst des Systems:

$$\begin{aligned} d\Delta S = dQ_{\text{rev}}/T = \Delta C_p \cdot dT/T = \Delta a \cdot dT/T + \Delta b \cdot dT + \Delta c \cdot T \cdot dT + \\ + \Delta d \cdot T^2 \cdot dT + \Delta e \cdot dT/T^3 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_0 + \Delta a \cdot \ln \{T\} + T\Delta b + T^2\Delta c/2 + T^3\Delta d/3 - \Delta e/(2T^2) = \\ = \Delta S_0 + P_S \end{aligned} \quad (9)$$

Gleichfalls erhalten wir für die Gibbsche Energie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_0 + P_H - T\Delta S_0 - TP_S = \Delta H_0 + \Delta g \cdot T - P_G \quad (10)$$

wo

$$\Delta g = \Delta a - \Delta S_0 \quad (11)$$

$$P_G = T(P_S + \Delta a) - P_H \quad (12)$$

$$dP_G/dT = P_S + \Delta a \quad (13)$$

weil $T \cdot dP_S = dP_H$.

Die standardre Gibbsche Energie ΔG° wird gewöhnlich mittels der Gleichgewichtskonstante K bestimmt, die gut meßbar ist:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (14)$$

so daß die Gleichung (10) in die Form einer Geraden übergeschrieben werden kann:

$$\Delta H_0^\circ + \Delta g \cdot T = P_G - RT \cdot \ln K = y \quad (15)$$

und zwar im Koordinatensystem T, y . Da sowohl T als auch $y(K)$ gut meßbar sind, kann man mittels zweier Punkte (T_1, y_1) , (T_2, y_2) die gerade Linie und somit auch ihren Differentialquotienten Δg und Ordinatenabschnitt ΔH_0° bestimmen. Mittels der Gleichungen (7, 9—11) kann man dann die Standardgrößen ΔS° ,

ΔH° und ΔG° bei beliebiger Temperatur erlangen — diese sind schon unabhängig von den Temperaturkoeffizienten, auch wenn sie diese enthalten.*

Gewöhnlich werden aber nicht nur 2 Paare von T und $y(K)$ gemessen, sondern mehrere davon, die eine Menge von Punkten um die theoretische Gerade (15) bilden, so daß man diese durch die Gaussche Ausgleichsrechnung erhalten kann.

Alle diese Rechnungen besorgt das Programm 2TI oder 2HP.

Bei 2TI geben wir die Koeffizienten Δa bis Δe in die Register 11 bis 15 ein: Δa S11 ... Δe S15 und nach der Betätigung der Tasten C' und E geben wir die gemessenen Paare T und K in die Tasten A und B ein und beenden mit der Taste F: $T_1A K_1B F$ $T_NA K_NB F$. Nachher liefern die Tasten D F F die 3 Unbekannten: $D = \Delta H_0 = R07$, $F = \Delta g = R08$, $F = \Delta S_0 = R09$ und die Taste E' die beiden mittleren Abweichungen: $E' = \bar{a}\%$, $R00 = \bar{A}$, welche uns über die Anpassung der geraden Linie an die empirischen Meßpunkte informieren.

Die Temperatur $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ mit der folgenden Taste A berechnet die Polynome $P_S = R19$, $P_H = R20$, $P_G = R21$ bei dieser Temperatur und nachher liefern die Tasten KG, KH, und KS die Standardeigenschaften ΔG° , ΔH° und ΔS°

Zusammenfassend also: $TC = \Delta C_p$, $TA = P_G = R21$, $R19 = P_S$, $R20 = P_H$, $KB = y = R23$, $R18 = RT$. $\ln K = -\Delta G^\circ$ und $TKR = K = R22$.

Weiter bestimmen die Tasten KT die Umschlagtemperatur T_0 , bei der $K = 1$ und ΔG° sein Zeichen wechselt ($\Delta G^\circ = 0$): $T_uKT = T_0 = R33$, wo T_u diese ungefähre Temperatur bedeutet, denn T_0 wird iterativ gemäß der Newtonschen Methode berechnet. Somit gilt:

$$\Delta G^\circ = \Delta g(T - T_0) - P_G(T) + P_G(T_0) \quad (17)$$

Diese Gleichung berechnen die Tasten KW, wenn Δg und T_0 schon bekannt sind:

$$TKW = \Delta G$$

Die gemeinsame Temperatur T_m , bei der $\Delta H^\circ(P_H)$ und $\Delta S^\circ(P_S)$ ihre extremen Werte (Maxima und Minima) erreichen, berechnen die Tasten KM: $T_uKM = T_m = R34$ A KH = ΔH_m° , KS = ΔS_m° .

Mit den Tasten KQ, KV und KU kann man die Temperaturen T_H , T_S und T_G auffinden, bei denen P_H , P_S und P_G gleich dem Werte W sind, der in das Register 25 eingegeben wird:

$$WS25 T_uKQ = T_H = R35 P_H = W, T_uKV = T_S = R36 P_S = W,$$

* Dieselben Ergebnisse für ΔG° , ΔH° und ΔS° erhält man nämlich, auch wenn man anstatt von (1) vom Polynom (16) ausgeht:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (16)$$

obwohl dieses ganz andere Koeffizienten enthält.

$$T_u \text{KU} = T_G = R37 P_G = W$$

Ist $W = 0$, so gilt: $P_H = 0 = P_S = P_G$, $\Delta H = \Delta H_0$, $\Delta S = \Delta S_0$, $\Delta G = \Delta H_0 + \Delta g T$

Ist W gleich $-\Delta a$, so hat bei der Temperatur T_S das Polynom P_G einen extremen Wert: $\Delta a \pm S25 T_u \text{KV} = T_S \text{KA} = P_G = \text{extrem}$.

Die Temperaturen T_H , T_S , T_G sind nur von den Temperaturkoeffizienten (a bis e) abhängig und liegen sie außerhalb der Temperaturgebiete dieser Koeffizienten, so haben sie nur eine rein mathematische Bedeutung.

Diskussion

Die ganz gerade Linie (15) wird in den Rechnungen der chemischen Thermodynamik bisher nicht verwendet, obwohl ihre Vorteile evident sind. Das Polynom P_G ist nicht genau geradlinig, da in der Gleichung (13) das Polynom P_S keine Konstante ist, auch wenn sich dieses mit der Temperatur nur wenig ändert. Bei der Temperatur T_m , wo P_S sein Maximum hat, hat das Polynom P_G die maximale Steigung, so daß dieses im ganzen einen S-förmigen Verlauf hat. Weil nun genau $RT \cdot \ln K = P_G - \Delta H_0 - \Delta g \cdot T$ gilt, hat $RT \cdot \ln K$ auch eine S-Form, so daß die Augustsche Gleichung (vom J. 1828) $\ln K = (c_0/T) + c_1$ bzw. $RT \cdot \ln K = c_0 + c_1 T$ durch ein weiteres Glied (P_G) ergänzt werden muß, was ja experimentel seit langem bestätigt ist und nun auch genau theoretisch erörtert wird. Die S-förmige Krümmung von P_G wird also durch die umgekehrte S-förmige Krümmung von $-RT \ln K$ kompensiert, denn beide zusammen liefern eben die ganz gerade Linie (15).

Für die Bestimmung der charakteristischen Größen chemischer Systeme muß man also die Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe und die Gleichgewichtskonstanten wenigstens bei zwei Temperaturen kennen. Diese werden im folgenden meistens aus [2] übernommen und so kann man thermodynamische Analyse der reaktionsfähigen Systeme auch in großen Temperaturgebieten durchführen.

Als Beispiele werden hier die Berechnungen der thermodynamischen Größen bei zwei chemischen Reaktionen angegeben.

Produktion des Generatorgases



Temperaturkoeffizienten von molaren Wärmekapazitäten gemäß Tabelle 3:

$$\Delta\{a\} = 2\{a(\text{CO})\} - \{a(\text{C})\} - \{a(\text{CO}_2)\} = 2 \cdot 22,104 - 3,601 - 28,825 = 11,782$$

$$\Delta\{b'\} = 2 \cdot 16,437 - 33,001 - 43,725 = -43,852$$

$$\Delta\{c'\} = 2 \cdot (-6,504) + 18,197 + 21,951 = 27,14$$

$$\Delta\{d'\} = 2 \cdot 0,9 - 3,59 - 3,995 = -5,785$$

$$\Delta\{e\} = 2 \cdot 244662 + 317185 + 268375 = 1074884$$

Experimentelle Werte der Gleichgewichtskonstante bei mehreren Temperaturen:

T/K	600	800	1000	1200	1323	1500	2000
K	$1,6982 \cdot 10^{-6}$	0,010233	1,9724	53,703	268,3	1513,6	39811
y	105414	82241	58393	36191	21554	1781	-55976

Die Koeffizienten Δa bis Δe werden in die Register 11 bis 15 eingegeben und nach den Tasten C' und E die experimentalen Paare T und K in die Tasten A und B, ergänzt durch die Taste F. Die Taste B liefert dabei die Werte $\{y\}$, welche in die Tabelle zusätzlich eingeschrieben wurden. Die Tasten D und F liefern:

$$\Delta H_0^\circ = 174180 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta g = -115,121 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$\Delta S_0^\circ = 126,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

so daß man schreiben kann:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta gT - P_G = 174180 \text{ J mol}^{-1} - 115,121 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} T - P_G$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + P_H = 174180 \text{ J mol}^{-1} + P_H$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + P_S = 126,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + P_S$$

Für die Temperatur $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ gefolgt durch die Taste A geben die Tasten KG, KH und KS die Werte $\Delta G^\circ = 119899 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 172365 \text{ J mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = 176,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, während man aus den Tabellen [3] erhält:

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ &= 2G(\text{CO}) - G(\text{CO}_2) = 2(-137301 \text{ J mol}^{-1}) + 393608 \text{ J mol}^{-1} = \\ &= 119006 \text{ J mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,76 \%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2H(\text{CO}) - H(\text{CO}_2) = 2(-110551 \text{ J mol}^{-1}) + 393260 \text{ J mol}^{-1} = \\ &= 172158 \text{ J mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,12 \%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2S(\text{CO}) - S(\text{C}) - S(\text{CO}_2) = 2 \cdot 197,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \\ &- 5,70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 213,69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 176,51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,26 \%) \end{aligned}$$

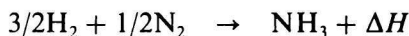
Die Übereinstimmung der errechneten mit den tabellierten Werten ist sehr gut, denn die Taste E' gibt für die relative Standardabweichung der 7 Meßpunkte (T, y) von der Linie mit der Gleichung (15) den Wert von nur $\bar{a} = 0,54 \%$, so daß die Punkte die Linie eng umgeben.

Bei der Temperatur 1000 K ist z. B. die molare Wärmekapazität des Systems $1000 C = -9,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta C_p$ und die Gleichgewichtskonstante $1000 KR = 1,82 = K$.

Die Umschlagstemperatur: $1000 KT = 971,7 \text{ K} = T_u = R33$.

Die „maximale“ Temperatur: $600 KM = 505,7 \text{ K} = T_m$, $A KH = \Delta H_{\max}^{\circ} = 173481 \text{ J mol}^{-1}$, $KS = \Delta S_{\max}^{\circ} = 179,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Synthese des Ammoniaks



Die numerischen Werte der Temperaturkoeffizienten: 40,138; -54,759; 23,8665; -3,472; 313296,5.

T/K	673	723	773	823	873
K	74,12	146,2	260	436,4	683,6
y	140329	147980	155770	163510	171348

$\Delta H_0^{\circ} = 35866 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta g = 155,137 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta S_0^{\circ} = 115,00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\bar{a} = 0,027 \%$, $298 A \Delta G^{\circ} = 16808 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta H^{\circ} = 46651 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S^{\circ} = 100,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

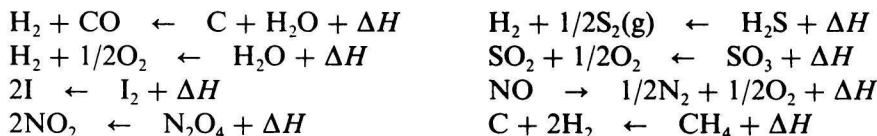
Tabelle: $\Delta G^{\circ} = 16656 \text{ J mol}^{-1}$ (0,91 %), $\Delta H^{\circ} = 46202 \text{ J mol}^{-1}$ (0,97 %), $\Delta S^{\circ} = 99,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (1,0 %).

Bei der Temperatur 823 K: $823 C = 8,84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta C_p$, $823 KR = 434,2 = K$.

Umschlagstemperatur: $500 KT = 458 \text{ K} = T_u$.

Maximale Werte: $1500 KM = 1476 \text{ K} = T_m$, $\Delta H_{\max}^{\circ} = 57135 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S_{\max}^{\circ} = 119,42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Die Rechnungen wurden mit Hilfe der Tabelle 3 auch bei weiteren folgenden Reaktionen durchgeführt, wo ebenso gute Ergebnisse erhalten wurden:



Programme 1TI und 2TI für den Rechner Texas Instruments 59

Die Erstfunktionen sind mit großen, die Zweitfunktionen mit kleinen lateinischen Buchstaben bezeichnet und gekürzt:

F = R/S (Finis, Fortsetzung), G = GTO, H = EE, I = INV, J = IK, K = SBR (Kom-

$$\Delta\{d'\} = 2 \cdot 0,9 - 3,59 - 3,995 = -5,785$$

$$\Delta\{e\} = 2 \cdot 244662 + 317185 + 268375 = 1074884$$

Experimentelle Werte der Gleichgewichtskonstante bei mehreren Temperaturen:

T/K	600	800	1000	1200	1323	1500	2000
K	$1,6982 \cdot 10^{-6}$	0,010233	1,9724	53,703	268,3	1513,6	39811
y	105414	82241	58393	36191	21554	1781	-55976

Die Koeffizienten Δa bis Δe werden in die Register 11 bis 15 eingegeben und nach den Tasten C' und E die experimentalen Paare T und K in die Tasten A und B, ergänzt durch die Taste F. Die Taste B liefert dabei die Werte $\{y\}$, welche in die Tabelle zusätzlich eingeschrieben wurden. Die Tasten D und F liefern:

$$\Delta H_0^\circ = 174180 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta g = -115,121 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$\Delta S_0^\circ = 126,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

so daß man schreiben kann:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta gT - P_G = 174180 \text{ J mol}^{-1} - 115,121 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} T - P_G$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + P_H = 174180 \text{ J mol}^{-1} + P_H$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + P_S = 126,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + P_S$$

Für die Temperatur $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ gefolgt durch die Taste A geben die Tasten KG, KH und KS die Werte $\Delta G^\circ = 119899 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 172365 \text{ J mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = 176,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, während man aus den Tabellen [3] erhält:

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ &= 2G(\text{CO}) - G(\text{CO}_2) = 2(-137301 \text{ J mol}^{-1}) + 393608 \text{ J mol}^{-1} = \\ &= 119006 \text{ J mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,76 \%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2H(\text{CO}) - H(\text{CO}_2) = 2(-110551 \text{ J mol}^{-1}) + 393260 \text{ J mol}^{-1} = \\ &= 172158 \text{ J mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,12 \%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2S(\text{CO}) - S(\text{C}) - S(\text{CO}_2) = 2 \cdot 197,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \\ &- 5,70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 213,69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 176,51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\bar{a} = 0,26 \%) \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der errechneten mit den tabellierten Werten ist sehr gut, denn die Taste E' gibt für die relative Standardabweichung der 7 Meßpunkte (T, y) von der Linie mit der Gleichung (15) den Wert von nur $\bar{a} = 0,54 \%$, so daß die Punkte die Linie eng umgeben.

Bei der Temperatur 1000 K ist z. B. die molare Wärmekapazität des Systems $1000 C = -9,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta C_p$ und die Gleichgewichtskonstante $1000 KR = 1,82 = K$.

Die Umschlagstemperatur: $1000 KT = 971,7 \text{ K} = T_u = R33$.

Die „maximale“ Temperatur: $600 KM = 505,7 \text{ K} = T_m$, $A KH = \Delta H_{\max}^{\circ} = 173481 \text{ J mol}^{-1}$, $KS = \Delta S_{\max}^{\circ} = 179,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Synthese des Ammoniaks



Die numerischen Werte der Temperaturkoeffizienten: 40,138; -54,759; 23,8665; -3,472; 313296,5.

T/K	673	723	773	823	873
K	74,12	146,2	260	436,4	683,6
y	140329	147980	155770	163510	171348

$\Delta H_0^{\circ} = 35866 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta g = 155,137 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta S_0^{\circ} = 115,00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\bar{a} = 0,027 \%$, $298 A \Delta G^{\circ} = 16808 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta H^{\circ} = 46651 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S^{\circ} = 100,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

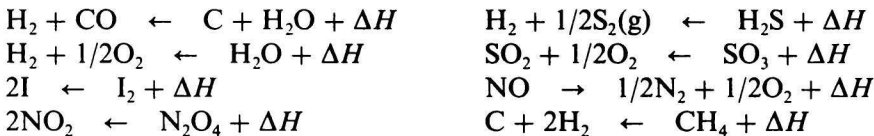
Tabelle: $\Delta G^{\circ} = 16656 \text{ J mol}^{-1}$ (0,91 %), $\Delta H^{\circ} = 46202 \text{ J mol}^{-1}$ (0,97 %), $\Delta S^{\circ} = 99,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (1,0 %).

Bei der Temperatur 823 K: $823 C = 8,84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta C_p$, $823 KR = 434,2 = K$.

Umschlagstemperatur: $500 KT = 458 \text{ K} = T_u$.

Maximale Werte: $1500 KM = 1476 \text{ K} = T_m$, $\Delta H_{\max}^{\circ} = 57135 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S_{\max}^{\circ} = 119,42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Rie Rechnungen wurden mit Hilfe der Tabelle 3 auch bei weiteren folgenden Reaktionen durchgeführt, wo ebenso gute Ergebnisse erhalten wurden:



Programme 1TI und 2TI für den Rechner Texas Instruments 59

Die Erstfunktionen sind mit großen, die Zweitfunktionen mit kleinen lateinischen Buchstaben bezeichnet und gekürzt:

F = R/S (Finis, Fortsetzung), G = GTO, H = EE, I = INV, J = IK, K = SBR (Kom-

mandotaste), L = LRN, M = SUM, P = Prd, Q = x^2 , R = RCL, S = STO, T = $x \rightleftharpoons t$, U = CE, V = \sqrt{x} , W = RST, X = CLR, Y = y^x , Z = $1/x$, a = Adv, b = Prt, c = CP, d = Deg, e = Exc, f = Stflg, g = Grad, h = $\Sigma +$, i = Ind, if = Ifflg, it = Int, j = Fix, k = Lbl (Markentaste), lg = log, m = DMS, n = Nop, p = Pgm, \dot{p} = Pause, q = $P \rightarrow R$, r = Rad, s = List, t = $x \geq t$, u = $x = t$, v = CMs, w = Write, \dot{x} = $/x/$, y = Op, z = Dsz.

Programm 1TI: L0: $\underline{kCvIf0F} \underline{kD8S0} \text{ kaR0} + 42 = \text{S590Si59z0af0F} \text{ kAS48F}$
 36: $\text{kÉ} \times \text{R48} \text{J} \underline{\text{kBS59M43QM50R59ÉM44ÉM45ÉM46R59:R48Q}} \text{M471M49if0b51S00}$
 82: $57\text{TR48S59} \text{ kcR59Mi0ÉS59y20R0IucR48ZM17QM12QM321M8} \text{ kbR49F}$
 124: $\underline{\text{kÁR51S9S13S27S31}} \text{ R52S10S14S18} \text{ R53S11S15S19S23} \text{ R54S16S20S24}$
 162: $\underline{\text{R55S21S25}} \text{ R56S26} \text{ R32S57} \text{ R17S29} \text{ R12S28} \text{ R8S22S30} \text{ 5p2A1p2Bp2CF}$
 202: $\underline{\text{kB1p2D5}} \pm \text{S0} \text{ kdR0} + 48 = \text{S59Ri59p2F} \text{ z0d0p2E1p2Á} \text{ kep2FFGe} \underline{\text{kER41Q}} \times$
 $\times \text{R56} +$
 255: $\text{R42Q} \times \text{R57} + \text{R50} - \text{R38Q} \times \text{R49} - \text{R39Q} \times \text{R52} - \text{R40Q} \times \text{R54} - 2 \times$
 $\times (\text{R51} \times (\text{R38} \times \text{R39} - \text{R41} \times$
 302: $\text{R42}) + \text{R40} \times (\text{R38} \times \text{R52} + \text{R39} \times \text{R53}) + \text{R41} \times \text{R46} + \text{R42} \times \text{R47} = \sqrt{\Delta y^2} / \text{R49} =$
 $= \text{VS58} / \bar{A} /$
 342: $\times 100: (\text{R50:R49}) \text{V} = \text{F} / \bar{a} \% / \underline{\text{kKS48}} \times \text{R41} + \text{R40}) \dot{\text{E}} + \text{R39}) \dot{\text{E}} + \text{R38} + \text{R42:}$
 $\text{:R48Q} = \text{S59F}$
 387

Bedienung: C T_1A $C_{p,1}B$... T_NA $C_{p,N}B$ $\dot{A} = \text{Dt} = \text{R06}$
 $\dot{B} = a = \text{R38}$ $F = b = \text{R39}$... $F = e = \text{R42}$ $E = \bar{a} \% \text{R58} = \bar{A} T \text{KK} = C_p$
 Der Rechner muß für dieses Programm das standard mathematische Modul besitzen, mit dem er gewöhnlich geliefert wird.

Programm 2TI: 5y17 L0: $\text{kÁR17J} \text{ kD.001J} \underline{\text{kAS17TÁ}} \times \text{R14:3} + \text{R13:2}) \times \dot{A} + \text{R12}$
 35: $\times \dot{A} + \dot{A} \ln \times \text{R11} - \text{R15:2:ÁQ} = \text{S19} \text{ khÁ} \times \text{R14:4} + \text{R13:3}) \times \dot{A} + \text{R12:2}) \times \dot{A}$
 $+ \text{R11}) \times \dot{A} -$
 85: $\text{R15:Á} = \text{S20} \underline{+} + \dot{A} \times (\text{R11} + \text{R19} = \text{S21J} \underline{\text{kB}} \times \dot{\text{DQ}}) \underline{\text{kBln}} \times 8.314 \times \dot{A}) \text{S18} \underline{+}$
 $+ \text{R21} = \text{S23F} / y /$
 134: $\text{hF} \underline{\text{kÉ1}} - y13\text{Q}) \times y11) \text{VS0} / \bar{A} / \times 100: (\text{R2:R3}) \text{V} = \text{F} / \bar{a} \% / \underline{\text{kCÁD}} \text{P12QP13} \times \dot{\text{D}}) \text{P14F}$
 180: $\underline{\text{kCS17}} \times \text{R14} + \text{R13}) \times \dot{A} + \text{R12}) \times \dot{A} + \text{R11} + \text{R15:ÁQ} = \text{J} \underline{\text{kEp1KXF}} \underline{\text{kDy12S7F}}$
 TS8F
 228: $\underline{+} + \text{R11} = \text{S9F} \underline{\text{kGR7}} - \text{R21} + \text{R8} \times \dot{A} = \text{J} \underline{\text{kHR20}} + \text{R7} = \text{F} \underline{\text{kSR19}} + \text{R11} - \text{R8} = \text{J}$
 $\underline{\text{kRA}} - \text{R7} -$
 278: $\text{R8} \times \dot{A}) : 8.314 : \dot{A}) \text{Il nS22F} \text{ kp} = \text{IM17} \dot{p} \times \text{T6} + \text{IlgJ} \text{ kTAKG} \underline{+} : (\text{KSKpta} \dot{\text{ÁGT}}$
 328: $\text{ka} \dot{\text{ÁS33F}} / T_0 / \underline{\text{kWA}} \underline{+} + (\dot{A} - \text{R33}) \times \text{R8}) \text{S38R33AM38R38F} / \Delta G / \underline{\text{kMC}} : (\text{R12}$
 $+ \text{R13} \times$
 370: $2 \times \dot{A} + \text{R14} \times 3 \times \dot{\text{ÁQ}} - \text{R15} \times 2 : \dot{\text{Á}} : \dot{\text{ÁQ}} \text{Kptb} \dot{\text{ÁGM}} \text{ kb} \dot{\text{ÁS34F}} / T_m / \underline{\text{kQS17K}} \text{h} \dot{\text{ÁCZ}}$
 $\times (\text{R20} -$
 418: $\text{R25Kptc} \dot{\text{ÁGQ}} \text{ kc} \dot{\text{ÁS35F}} / T_H / \underline{\text{kVAÁC}} : \dot{\text{Á}}) \text{Z} \times (\text{R19} - \text{R25Kptd} \dot{\text{ÁGV}} \text{ kd} \dot{\text{ÁS36F}} / T_S /$
 462: $\underline{\text{kUA}} - \text{R25}) : (\text{R19} + \text{R11Kptu} \dot{\text{ÁGU}} \text{ ku} \dot{\text{ÁS37F}} / T_G /$
 488

Bedienung: Δa S11 ... Δe S15 \dot{C} E
 T_1A K_1B F T_NA K_NB F E D = $\Delta H_0 = \text{R07}$ F = $\Delta g = \text{R08}$ F = $\Delta S_0 = \text{R09}$ $\dot{E} = \bar{a} \%$

298 A KG = ΔG KH = ΔH KS = ΔS TC = ΔC_p TKR = K = R22
 TA = P_G = R₂₁ R19 = P_S R20 = P_H KB = y = R23 R18 = RT ln K = -ΔG
 T₀KT = T₀ = R33 T KW = ΔG = R38 T₀KM = T_m = R34
 WS25 T₀KQ = T_H = R35 T₀KV = T_S = R36 T₀KU = T_G = R37

Programme 1HP und 2HP für die Rechner Hewlett—Packard 41 CV/CX

Die Buchstaben gelten für die Tasten mit blauen Buchstaben, außer: R = RCL
 S = STO Ġ = GTO ± = CHS Z = R/S p = PGM a = ALPHA, die Striche über den
 Buchstaben bedeuten zuerst die gelbe Taste (y = yellow).

Programm 1HP: p1: ĹaMWaaM0LWARMEN ŽaZ ĹAKaCLRGaZ ĹBSGS
 + 16ĈS + 28GSF
 15: S + 12ĈS + 13RF × S + 14RF × S + 24RF × S + 34RF × S + 44S + 29RFBS + 25S
 + 52ĈS + 15S + 51
 38: ĈS + 55RFRG × S + 26RF × S + 36RF × S + 46RGRFĈ: S + 561S +
 + 11R11S17S35S53Z ĹCR12
 64: S21S45S54 R13S22S31S19 R14S23S32S41S20 R24S33S42S30 R34S43 R46
 83: S27Ġ55 ĹDSFRD × RC + RF × RB + RF × RA + RERFĈ: + SGZ
 Ĺ22R11R22 × R12R21 × - BS10
 116: R13R22 × R23R12 × - × SAZ R11R23 × R21R13 × - R10 × SBZ R34R31RA
 × - R32RB × -
 146: R33:SCZ R45R41RA × - R42RB × - R43RC × - R44:SDZ R56R51RA × -
 - R52RB × - R53
 176: RC × - R54RD × - R55:SEZ ĹERDĈR29 × REĈR55 × + R28 + RDRE × 2
 × R54 × + RAĈR17 × -
 213: RBĈR19 × - RCĈR30 × - RARB × 2 × R54 × - RARC × 2 × R19 ×
 - RBRC × 2 × R20 × - RD2 × R27 × -
 253: RE2 × R56 × - R17:CS00/Ā/ 100 × R28R17:C:Z/ā %/
 Ĺ3322K13SA6SB4SC23SD
 281: 33SE13SG31SH12SJ Ĺ3411SFSIK30Ġ31 Ĺ4433K13SA5SBSC34SD44SE14SG
 308: 41SH13SJĠ34 Ĺ5544K13SA4SB6SC45SD55SE15SG51SH14SJĠ34
 Ĺ30RyERyF ×
 336: RyGRyH × - SyI KaFC?aAĀ K13Ā Ĺ311S + FS + HS + IRJRFYĠ32K30Ġ31
 Ĺ321S + F
 359: S + HK30RDRFYĠyA10S + GS + JRBS + FRFSIRCS - HĠ31Ĺ13KaPSEaĀ 377

Bedienung: KA 0.001 T₁N C_{p,1}KB ... 0.001 T_NN C_{p,N}KB KC = a = RA Z = b = RB ...
 KE = ā % R00 = Ā 0.001 T KD = C_p

Da das Zahlenausmaß des Rechners für die benutzte Rechenmethode zu klein ist, muß
 man die Temperaturen 1000mal verringert eingeben.

- Programm 2HP: p1: $\dot{L}aEIGaaEIGENSCHAFT. \dot{Z}aZ \dot{L}11.001\dot{P} \dot{L}ASJRD \times 3:RC2: +$
 18: $RJ \times RB + RJ \times RJERA \times + RE2:RJ\dot{C}: - S19 \dot{L}12RD4:RJ \times RC3: + RJ \times RB2:$
 $+ RJ \times RA + RJ \times$
 59: $RERJ: - S20 \underline{+} RAR19 + RJ \times + S21\dot{P} \dot{L}FK11\dot{C} \times \dot{L}BE8.314 \times RJ \times S18 \underline{+} R21$
 $+ S23Z/y/$
 89: $NRJAZ \dot{L}EK11S \times B\dot{C}S \times CK11 \times S \times DZ \dot{L}CSJRD \times RC + RJ \times RB + RJ \times RA$
 $+ RERJ\dot{C}: + Z$
 122: $\dot{L}DKaMEANaS24FS28KaSDEVaS26FS27R15R11R13 \times R16: - R26\dot{C}:R161$
 $- :SG$
 146: $R24 \times + R28 + SHZ RGZ \underline{+} RA + SIZ \dot{L}GRGRJ \times RH + R21 - \dot{P} \dot{L}HR20RH$
 $+ Z \dot{L}IRAR19 +$
 178: $RG - \dot{P} \dot{L}JRGR26 \times R27:S29R161 - R16:CR27 \times 1R29\dot{C} - C \times S00/\bar{A}/$
 $100 \times R14R16:$
 208: $C:Z/\bar{a} \% / \dot{L}22KARH - RGRJ \times - 8.314:RJ:\dot{E}S22Z \dot{L}33KAKG + KI$
 $:K32\dot{Y}\dot{G}34RJ\dot{G}33$
 237: $\dot{L}34RJS33Z/T_0/ \dot{L}38KA \underline{+} RJR33 - RG \times + S38R33KAR38 + Z/\Delta G/$
 $\dot{L}44SJRBR2 \times$
 262: $RJ \times + RD3 \times RJ\dot{C} \times + RE2 \times RJ:RJ\dot{C}: - BRJKC \times K32\dot{Y}\dot{G}45RJ\dot{G}44$
 $\dot{L}45RJS34Z/T_m/$
 294: $\dot{L}55SJK12R20R25 - RJKC:K32\dot{Y}\dot{G}56RJ\dot{G}55 \dot{L}56RJS35Z/T_H/ \dot{L}66KAR19R25 -$
 317: $RJKCRJ::K32\dot{Y}\dot{G}67RJ\dot{G}66 \dot{L}67RJS36Z/T_S/ \dot{L}77KAR25 - R19RA + :K32\dot{Y}\dot{G}78$
 342: $RJ\dot{G}77 \dot{L}78RJS37Z/T_G/\dot{L}32S - JKaPSEaKaABSa5 \underline{+} \dot{A}\dot{P} \quad 354$

Bedienung: $\Delta a SA \dots \Delta e SE KE \dot{F}$

$$T_1KA \ K_1KB \ Z \dots T_NKA \ K_NKB \ Z \ KD = \Delta h = RH \ Z = \Delta g = RG \ Z = \Delta s = RI \ KJ = \\ = \bar{a} \%$$

$$298 \ KA \ KG = \Delta G \ KH = \Delta H \ KI = \Delta S \ T \ KC = \Delta C_p \ T \ K22 = K = R22$$

$$T \ KA = P_G = R21 \ R19 = P_S \ R20 = P_H \ K \ KB = y = R23 \ R18 = RT \ \ln K = -\Delta G$$

$$T_0K33 = T_0 = R33 \ T \ K38 = \Delta G = R38 \ T_uK44 = T_m = R34$$

$$WS25 \ T_uK55 = T_H = R35 \ T_uK66 = T_S = R36 \ T_uK77 = T_G = R37$$

Literatur

1. Landolt—Börnstein, Bd. 2, Teil 4, 1961.
2. Lewis, G. N. und Randall, M., *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. McGraw-Hill, New York 1923.
3. Kortüm, G., *Einführung in die chemische Thermodynamik*, S. 438. Verlag Chemie, Weinheim 1960.