

Die Bildungsenthalpie, Freie Bildungsenthalpie und Dissoziationskonstante des Stickstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur

Von JOSEPH HIMPAN *

(Z. Naturforschg. 11 a, 761 [1956] ; eingegangen am 7. Juli 1956)

Auf Grund der neuesten Messungen der Dissoziationsenergie des Stickstoffs, gültig für 0° K, werden dessen Bildungsenthalpie, Freie Bildungsenthalpie und Dissoziationskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur neu berechnet.

Der Stickstoff spielt in der Thermodynamik der Verbrennungsvorgänge eine große Rolle. Denn zahlreich in der Praxis sind die Fälle, wo die miteinander zur Verbrennung gebrachten Stoffe Stickstoff enthalten. Man denke hierbei nur an die Raketentechnik, wo besonders oft stickstoffhaltige Treibstoffe Anwendung finden. Deswegen ist die Kenntnis der exakten thermodynamischen Konstanten des Stickstoffs von besonderer Bedeutung. Diese sind auch schon seit langem an verschiedenen Stellen ermittelt worden. Von besonderer Präzision sind die diesbezüglichen Veröffentlichungen des National Bureau of Standards, Washington¹, weshalb diese allgemein benutzt werden. Die Rechnungen des NBS basieren auf folgender Dissoziationsenergie des Stickstoffs:

D(N2) = 7,385 e.v. (0° K). (1)

Unter Berücksichtigung der Gleichung

(1/2) N2(g) + ΔHf° = N(g) (2)

folgt daraus dessen Bildungsenthalpie pro Mol zu

ΔHf° = 85,120 kcal/mol (0° K). (3)

Indessen ist aber von verschiedenen Autoren^{2, 3, 4} gezeigt worden, daß die Werte von (1) und (3) nicht korrekt sein können, ja daß diese sogar beträchtlich ungenau sind. Die Größe der Dissoziationsenergie des Stickstoffs nach diesen Autoren ist:

D(N2) = 9,765 e.v. (0° K), (4)

welche zu

ΔHf° = 112,593 kcal/mol (0° K) (5)

führt, demnach sehr verschieden von den Angaben des NBS. Heute besteht aber kein Zweifel mehr darüber, daß nur (4) und (5) die wirkliche Dissoziationsenergie bzw. Bildungsenthalpie des Stickstoffs sein kann. Folglich sind frühere Veröffentlichungen über dessen Bildungsenthalpie, Freie Bildungsenthalpie und Dissoziationskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur,

welche als Basis die Werte von (1) und (3) benützen, zu korrigieren. Da dies bisher in der Literatur nicht geschehen ist, haben wir obengenannte thermodynamische Größen für den idealen Gaszustand unter Benützung von (4) bzw. (5) neu streng berechnet. Tab. 1 bringt die Ergebnisse unserer Rechnung.

T °K	ΔHf° kcal/mol	ΔGf° kcal/mol	log10 Kp
0	112,593	112,593	
298,16	113,038	108,944	−79,85452
300	113,041	108,918	−79,34615
400	113,189	107,523	−58,74687
500	113,335	106,090	−46,37106
600	113,475	104,627	−38,10986
700	113,608	103,142	−32,20185
800	113,733	101,638	−27,76577
900	113,850	100,119	−24,31184
1000	113,960	98,588	−21,54604
1100	114,062	97,045	−19,28075
1200	114,158	95,494	−17,39149
1300	114,249	93,934	−15,79157
1400	114,336	92,369	−14,41919
1500	114,418	90,797	−13,22896
1600	114,497	89,221	−12,18684
1700	114,572	87,639	−11,26653
1800	114,644	86,052	−10,44797
1900	114,714	84,461	−9,71512
2000	114,782	82,867	−9,05514
2100	114,848	81,271	−8,45782
2200	114,912	79,670	−7,91441
2300	114,974	78,065	−7,41781
2400	115,035	76,460	−6,96253
2500	115,096	74,851	−6,54339
2750	115,243	70,818	−5,62803
3000	115,388	66,919	−4,87499
3250	115,535	62,715	−4,21726
3500	115,685	58,646	−3,66196
3750	115,845	54,567	−3,18011
4000	116,016	50,477	−2,75787
4250	116,206	46,374	−2,38470
4500	116,412	42,261	−2,05244
4750	116,634	38,134	−1,75454
5000	116,896	33,997	−1,48597

Tab. 1. Bildungsenthalpie ΔHf°, Freie Bildungsenthalpie ΔGf° und Dissoziationskonstante Kp (Kp = pN/(pN2)^{1/2} entsprechend der Gleichung 1/2 N2 ⇌ N) des Stickstoffs im idealen Gaszustand.

* 29–31, Rue Dante, Savigny s/Orge (Seine et Oise) France.
¹ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. of Stand., Washington, March 31, 1947.

² G. GLOCKLER, J. Chim. Phys. 46, 105 [1949].
³ H. KOPINECK, Z. Naturforschg. 7 a, 314 [1952].
⁴ J. M. HENDRIE, J. Chem. Phys. 22, 1503 [1954].

