

Heterogenes chemisches Gleichgewicht

Ziel des Versuches:

Es ist das Massenwirkungsgesetz auf das Zersetzungsgleichgewicht eines Nickel-Hexammin-Komplexes anzuwenden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten sind die Standardreaktionsenergie, die Standardreaktionsenthalpie sowie die Standardreaktionsentropie zu ermitteln.

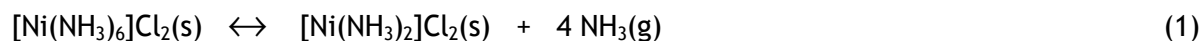
Begriffe

Informieren Sie sich über

- Reaktionsenergie und -enthalpie, Freie Reaktionsenergie und Freie Reaktionsenthalpie
- das thermodynamische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ($\Delta_R G = 0$) sowie bei konstantem Volumen ($\Delta_R F = 0$);
- die physikalischen Bedeutungen von $\Delta_R F$ und $\Delta_R F^\theta$ bzw. $\Delta_R G$ und $\Delta_R G^\theta$;
- das Massenwirkungsgesetz;
- die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R U^\theta$ und $\Delta_R S^\theta$ (im Versuch vernachlässigt!);
- den Differentialquotienten $\frac{d \ln K}{dT}$ und das damit zusammenhängende "Prinzip des kleinsten Zwanges" (Le Chatelier-Braun).

Theoretische Grundlagen

Bei einigen Ammoniak-Additionsverbindungen stellt sich umkehrbar und relativ schnell ein Zersetzungsgleichgewicht ein. Beispielsweise kann festes Ni-Hexamminchlorid mit festem Diamminchlorid und Ammoniak in der Gasphase im Gleichgewicht stehen:



Da feste (s) und gasförmige (g) Phasen beteiligt sind, spricht man von einem "heterogenen Gleichgewicht".

Das Massenwirkungsgesetz für Gl.(1) lautet:

$$K(T) = \frac{a_{\text{Diammin}} \cdot (a_{\text{NH}_3})^4}{a_{\text{Hexammin}}} \quad (2)$$

wobei a die Aktivitäten der jeweiligen Stoffe und $K(T)$ die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante sind. Solange die beteiligten Feststoffe in reinen Phasen nebeneinander vorliegen (und nicht etwa als feste Lösung der einen Substanz in der anderen, wobei der Molenbruch jeder Substanz kleiner als 1 wäre), ist die Molenbruchaktivität gleich 1. Wird als Standardzustand des gasförmigen NH_3 das ideale Gas unter einem Druck von $p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$ (= 1 Bar) gewählt, ist die Aktivität

$a_{\text{NH}_3} = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\theta} \right)$, so dass das Massenwirkungsgesetz die einfache Form

$$K(T) = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\theta} \right)^4 \quad (3)$$

annimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich direkt aus der Messung des NH_3 -Gleichgewichtsdruckes als Funktion der Temperatur.

Der Versuch wird bei konstantem Volumen durchgeführt. Für die Gleichgewichtskonstante K gilt dann folgende Beziehung (Lehrbücher der Physikal. Chemie):

$$\Delta_R F^\theta = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (4)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta_R F^\theta = \Delta_R U^\theta - T \cdot \Delta_R S^\theta$$

ergibt sich

$$\ln K = -\frac{\Delta_R U^\theta}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R} . \quad (5)$$

Unter der (im benutzten engen Temperaturintervall in guter Näherung erfüllten) Voraussetzung, dass $\Delta_R U^\theta$ und $\Delta_R S^\theta$ temperaturunabhängig sind, hängt $\ln K$ also linear von $1/T$ ab. Wenn K als Funktion der Temperatur gemessen und $\ln K$ als Funktion $1/T$ graphisch dargestellt wird, kann man aus dem Anstieg bzw. Ordinatenabschnitt der sich ergebenden Geraden $\Delta_R U^\theta$ und $\Delta_R S^\theta$ erhalten. Dazu ist es zweckmäßig, einige Umformungen durchzuführen. (Im folgenden werden die Indizes NH_3 weggelassen.) Mit

$$\ln K = 4 \cdot \ln \left(\frac{p}{p^\theta} \right) , \quad p^\theta = 10^5 \text{ Pa} \quad \text{wird}$$

$$\ln \left(\frac{p}{p^\theta} \right) = \frac{\Delta_R S^\theta}{4R} - \frac{\Delta_R U^\theta}{4R \cdot T} . \quad (6)$$

Diese Gleichung kann durch die Transformation

$$\ln \left(\frac{p}{p^\theta} \right) = y \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} = x$$

auf die Form

$$y = A + B \cdot x \quad \text{mit} \quad A = \frac{\Delta_R S^\theta}{4R}; \quad B = -\frac{\Delta_R U^\theta}{4R} \quad (7)$$

gebracht werden. Zur Ausgleichung der Messfehler wird eine Ausgleichsgerade berechnet. Aus den Parametern A und B können $\Delta_R S^\theta$ und $\Delta_R U^\theta$ berechnet werden:

$$\Delta_R U^\theta = -4R \cdot B \quad ; \quad \Delta_R S^\theta = 4R \cdot A \quad .$$

Weiterhin können mit (6) und (7) für beliebige Temperaturen der Gleichgewichtsdruck bzw. $\ln(p/p^\theta) = y$ berechnet werden. Damit erhält man die Gleichgewichtskonstante K und über (4) auch die Freie Standardreaktionsenergie $\Delta_R F^\theta$.

Anmerkung:

Ließe man Reaktion (1) unter konstantem Druck ablaufen (z.B. an offener Atmosphäre bei $p = p^\theta$), wäre die Gleichgewichtsbedingung ($p = \text{const.}$, $T = \text{const.}$): $\Delta_R G = 0$.

Anstelle von Gl.(4) ergäbe sich dann $\Delta_R G^\theta = -RT \cdot \ln K$ bzw. $\ln K = -\Delta_R H^\theta / RT + \Delta_R S^\theta / R$. $\Delta_R H^\theta$ und $\Delta_R U^\theta$ unterscheiden sich um die Volumenarbeit, die das entstehende Gas gegen den konstanten äußeren Druck leistet: $\Delta_R H^\theta = \Delta_R U^\theta + p \cdot \Delta_R V^\theta$. Da NH_3 als ideales Gas betrachtet werden kann und nach Gl. (1) bei 1 Mol Formelumsatz 4 Mol NH_3 entstehen, ist:

$$\Delta_R V = 4 \cdot V_{\text{NH}_3} = 4 \cdot \frac{RT}{p}, \quad \text{so dass} \quad (8)$$

$$\Delta_R H^\theta = \Delta_R U^\theta + 4R \cdot T \quad \text{wird.}$$

Aufgaben

- 1.) Der Zersetzungsdruck des Hexamminickel(II)-chlorids ist bei etwa 8 Temperaturen (90 ... 150 °C) zu messen.
- 2.) Mit den Messwerten ist eine Ausgleichsgerade nach (6) bzw. (7) zu berechnen. Messwerte (deutlich hervorheben!) und Ausgleichsgerade sind graphisch darzustellen.
- 3.) Die (als temperaturunabhängig betrachteten) Werte der molaren Standardreaktionsenergie und -entropie sind zu berechnen.
- 4.) Für 25, 75, 125 und 175 °C sind die molare freie Standardreaktionsenergie, die Gleichgewichtskonstante sowie $\Delta_R H^\theta$ zu berechnen.
- 5.) Für alle nach 3.) und 4.) zu berechnenden Größen ist der mittlere Fehler anzugeben (siehe Fehlerrechnung).

Durchführung:

Die Probe (pulverisiertes Nickelhexammin-Chlorid ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$)) befindet sich in einem evakuierten Glasrohr, an das ein Federmanometer 0 ... 1000 mbar zur Messung des Ammoniakdruckes angeschlossen ist. Die Proben­temperatur wird mittels einer elektronisch geregelten elektrischen Heizung auf einen vorgegebenen Wert eingestellt und mit einem in die Probe ragenden Platin-Thermometer gemessen.

Zu Beginn des Versuches wird die Probe etwa 5 min bei Raumtemperatur evakuiert. Der Hahn zur Pumpe ist dann zu schließen und während des gesamten Versuches geschlossen zu halten. Die Apparatur ist als dicht zu betrachten, wenn das Manometer innerhalb von 15 min keinen messbaren Druckanstieg anzeigt (d.h. $\Delta p < 1$ mbar).

Nach der Dichtheitsprüfung wird eine Solltemperatur von 90°C eingestellt und der Druckanstieg beobachtet. Erst wenn sich der Druck in der Apparatur nicht mehr ändert (nach etwa 20 - 30 min) ist das Wertepaar "Ist-Temperatur / Gleichgewichtsdruck" aufzuschreiben. Zur Gewinnung weiterer Wertepaare wird die Solltemperatur in Schritten von 10 K bis auf maximal 140°C erhöht und die Einstellung des Zersetzungsgleichgewichtes abgewartet (Druckverlauf über 20 ... 30 min bis zur sicheren Konstanz der Anzeige verfolgen!). Achtung: Der Druck in der Apparatur darf 1000 mbar nicht überschreiten! Gegebenenfalls Heizung sofort ausschalten! Nach Beendigung der Messreihe nur die Heizung ausschalten (Probe nicht evakuieren und nicht belüften).

Die Messwerte sind in eine Tabelle einzutragen, die folgende Werte enthalten soll:

$\vartheta_{\text{soll}} [^\circ\text{C}]$	$\vartheta_{\text{ist}} [^\circ\text{C}]$	p [Pa]	T_{ist} [K]	$x = 1/T$	$y = \ln(p/p^\theta)$

Auswertung und Fehlerrechnung:

Die Ausgleichsrechnung wird auf einem PC durchgeführt (z.B. Programm "ausgl"). Zur Ermittlung von y und $s(y)$ im Programm "ausgl": Menüpunkt "Wertetabelle anzeigen", gewünschte x -Werte eingeben.

Die mittleren Fehler der zu berechnenden Größen sind folgendermaßen erhältlich:

$$s(\Delta_R U^\theta) = 4 \cdot R \cdot s(B)$$

$$s(\Delta_R S^\theta) = 4 \cdot R \cdot s(A)$$

Aus dem mittleren Fehler $s(y)$ eines zu einem vorgegebenen x gehörenden ausgeglichenen Funktionswertes y ergibt sich:

$$s(\Delta_R F^\theta) = 4 \cdot R \cdot s(y)$$

$s(A)$, $s(B)$ und $s(y)$ werden vom Programm "ausgl" direkt ausgegeben!

Tragen Sie die Ergebnisse von Aufgabe 4 in folgende Tabelle ein:

ϑ [°C]	T [K]	$x = 1/T$	$y = \ln \frac{p}{p^\theta}$	$s(y)$	$\Delta_R F^\theta \pm s(\Delta_R F^\theta)$	K
25 75 125 175		auf 6 Nachkomma stellen genau	auf 3 Nachkomma stellen genau			

Anzugebende Werte:

- 1.) T in K, $1/T$ in K^{-1} , p in Pa, $\ln(p/10^5 \text{Pa})$;
- 2.) Datenblatt, Rechnerausgaben;
- 3.) $\Delta_R U^\theta; s(\Delta_R U^\theta); \Delta_R U^\theta = (\dots \pm \dots) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 4.) $\Delta_R S^\theta; s(\Delta_R S^\theta); \Delta_R S^\theta = (\dots \pm \dots) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 5.) ϑ , T, x, y, $\ln \frac{p}{p^\theta}$, $s(y)$;
- 6.) $\Delta_R F^\theta; s(\Delta_R F^\theta); \Delta_R F^\theta = (\dots \pm \dots) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_R H^\theta$; K (für $\vartheta = 25, 75, 125$ und 175 °C).
(Vertrauensintervalle mit höchstens 2 fehlerhaften Stellen angeben!).