

Kemiaflevering 7 - Ligevægtskonstantens forhold med temperaturen

Formål

Formålet ved forsøget er at udregne ligevægtskonstanterne ved forskellige temperature for at eftervise Van't Hoffs ligning, som siger at ligevægtskonstanten er proportional med $\frac{1}{T}$ i ligningen:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

Udstyr

Apparatur:

- Konisk kolbe 2x100 mL
- Burette 2 stk.
- Buretteholder og stativ
- Parafilm
- Termometer 2 stk.
- Magnetomrører + magnet
- Magnetomrører med varme + magnet
- Fuldpipette 10,0 mL og pipettebold

Kemikalier:

- Kaliumchlorid: 0,0500 M KCl
- Sølvnitrat: 0,1 M AgNO₃
- Ammoniakvand: 0,977 M NH₃

Forsøg

To buretter spændes op i stativ. Den ene fyldes med 0,100 M AgNO₃, den anden med 1,00 M NH₃. Husk at udlufte og nulstille.

Der udtages 2 gange 10,0 mL 0,0500 M KCl med fuldpipette, som overføres til de 2 koniske kolber. Dernæst tilsættes ligeledes til begge kolber 10,0 mL NH₃ fra buretten. En magnet kommes i hver af kolberne, som stilles på magnetomrøreren hhv. med og uden varme. For at mindske fordampningen forsegles kolben på magnetomrøreren med varme med et stykke parafilm, i hvilket der dog laves et enkelt hul til termometeret, hvorefter varmepladen indstilles, så der sker opvarmning af væskeblandingen til den valgte temperatur for målingerne. Alle hold laver målinger ved stuetemperatur, ca. 20°C, mens de enkelte hold derudover laver målinger ved hhv. ca. 35°, 50° og 65°C. Mens opvarmningen

foregår, gennemføres målingerne for den anden kolbe ved stuetemperatur som følger.

Under magnetomrøring tildryppes AgNO_3 fra buretten, indtil indholdet i kolben lige akkurat bliver svagt uklart (pga. dannelse af en minimal mængde fast AgCl – hermed er ligevægten lige netop etableret). Kommer man for meget i, tilsættes en lille smule NH_3 til uklarheden er væk, hvorefter man igen tildrypper AgNO_3 til man kan ane den omtalte, svage uklarhed. Herefter aflæses og noteres præcist, hvor meget hhv. AgNO_3 og NH_3 , der totalt er tilsat kolben, og temperaturen af væskeblandingen noteres (måling 1a)

Da der skal foretages en dobbeltbestemmelse af ligevægtskonstanten for hver temperatur, tilsættes kolben nu yderligere 10,0 mL NH_3 fra buretten, hvorefter indholdet igen titreres med AgNO_3 til dannelse af den svage uklarhed. Husk at aflæse det totalt tilsatte volumen hhv. AgNO_3 og NH_3 samt temperaturen (måling 1b)

Når den anden kolbes indhold har nået den ønskede temperatur, gennemføres der titreringer og målinger efter samme fremgangsmåde som ved stuetemperatur, idet man dog mellem første og anden titrering skal give væskeblandingen tid til og mulighed for at opnå samme starttemperatur som ved første titrering (måling 2a og 2b)

Teori

Der henvises til Basiskemi A s. 45-46

Databehandling

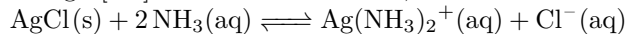
For forsøg 1a-b og 2a-b foretages følgende beregninger:

Beregn blandingsvolumen V

De individuelle volumener tillægges for at finde den totale volumen, som benyttes.

Navne	Måling	Ca. temp.	$V(\text{NH}_3)$ /mL	$V(\text{AgNO}_3)$ /mL	Nøjagtig temp	V_{tot} /mL
J V E	1a	20°	10.6	6.9	294.05	27.5
J V E	1b	20°	20.6	22.8	294.15	53.4
M K Y	1a	20°	10	6.5	294.95	26.5
M K Y	1b	20°	20	22.7	297.8	52.7
M J S	1a	20°	10	6.9	295.15	26.9
M J S	1b	20°	20	20.8	295.15	50.8
TH	1a1	20°	10.09	6.4	294.5	26.49
TH	1a2	20°	10.27	6.75	294.8	27.02
J V E	2a	35°	10	6.8	308.35	26.8
HTV	3a	50°	10	7.3	321.15	27.3
M K Y / T H	4a	65°	10	7.61	332.55	27.61

Beregn $[\text{Cl}^-]$ idet man ser bort fra, at der er en smule Cl^- bundet i AgCl .



Den aktuelle koncentration af chlor ioner er givet ved

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V_{\text{tot}}}$$

Stofmængden af chlor ioner i opløsningen er den samme som stofmængden af tildryppet AgNO_3 :

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Cl}^-)$$

Med dette er formelen for den aktuelle koncentration af chlor ioner i opløsningen givet ved:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{tot}}}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0.100 \text{ M}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

Hold	JVE	JVE	MKY	MKY	MJS	MJS	TH	TH	JVE	HTV	MKY/TH
Måling	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a1	1a2	2a	3a	4a
$[\text{Cl}^-]$	0.025	0.042	0.025	0.043	0.026	0.040	0.024	0.025	0.025	0.027	0.028

Beregn stofmængden af Ag^+ tilsat.

Stofmængden af $n(\text{Ag}^+)$ findes ved $n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3)$, som blev fundet i ovenstående tabel

Hold	JVE	JVE	MKY	MKY	MJS	MJS	TH	TH	JVE	HTV	MKY/TH
Måling	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a1	1a2	2a	3a	4a
$n(\text{Ag}^+)$	0.69	2.28	0.65	2.27	0.69	2.08	0.64	0.675	0.68	0.73	0.761

Man kan gå ud fra, at alle Ag^+ er omdannet til $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Beregn koncentrationen af dette.

Stofmængden af Ag^+ kendes ved ovenstående. Da det antages at alle Ag^+ ionerne omdannes til $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ komplekset, må deres stofmængder være ens.

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)$$

Med dette findes den aktuelle koncentrationen, da denne er givet ved:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = \frac{n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)}{V_{\text{tot}}}$$

Hold	JVE	JVE	MKY	MKY	MJS	MJS	TH	TH	JVE	HTV	MKY/TH
Måling	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a1	1a2	2a	3a	4a
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$	0.025	0.042	0.025	0.043	0.026	0.040	0.024	0.025	0.025	0.027	0.028

Beregn $[\text{NH}_3]$.

For at finde den aktuelle koncentration af NH_3 , skal stofmængden af stoffet bruges. Stofmængden af NH_3 er givet ved den originale stofmængde af NH_3 fratrasket med den stofmængde der er indgået i komplekset. Denne mængde må

være den dobbelte stofmængde af komplekset, da der for hvert mol kompleks indgår 2 mol NH_3 , set gennem dens formel.

$$n(\text{NH}_3)_{tit} = n(\text{NH}_3)_{org} - n(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)$$

$$n(\text{NH}_3)_{org} = c(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3)$$

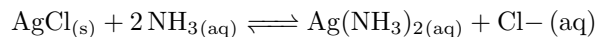
Når stofmængden er kendt findes den aktuelle koncentration ved at dividere stofmængden med den totale volumen.

$$[\text{NH}_3] = \frac{n(\text{NH}_3)_{tit}}{V(tot)}$$

Hold	JVE	JVE	MKY	MKY	MJS	MJS	TH	TH	JVE	HTV	MKY/TH
Måling	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a1	1a2	2a	3a	4a
$[\text{NH}_3]$	0.33	0.29	0.32	0.28	0.31	0.29	0.32	0.32	0.31	0.30	0.30

Beregn ligevægtskonstanten K.

ligevægtskonstanten findes som følgende $K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ for reaktionen $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, hvorved ligevægtskonstanten K for vores reaktion



$$K = \frac{[\text{NH}_{3(aq)}]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2(aq)] \cdot [\text{Cl}^-(aq)]} =$$

Da vores koncentrationer alle sammen er M, og det er $\frac{M}{M^2}$ bliver enheden på alle K værdier M^{-1}

Hold	JVE	JVE	MKY	MKY	MJS	MJS	TH	TH	JVE	HTV	MKY/TH
Måling	1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a1	1a2	2a	3a	4a
K	518	160	531	153	474	187	555	515	487	426	393
	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}	M^{-1}

Tag gennemsnit af K og T for hhv. forsøg 1a-b og 2a-b og beregn $\ln K$ og $1/T$. Gennemsnittet for K og T findes ved at tage summen af målingerne, og dividere resultatet med antallet af målinger. Vi tager udgangspunkt i 1a og 1b målingerne samt 1a1 og 1a2, da det i princippet burde være det samme forsøg. Dette giver $K_{gns} = 387M^{-1}$.

For at finde den gennemsnitlige temperatur efter titreringen benyttes samme fremgangsmåde, hvor vi bruger de målte data, som har enheden K. Dette giver $T_{gns} = 295 K$.

Vi benytter K_{gns} og T_{gns} til at beregne $\ln(K)$ og $\frac{1}{T}$.

$$\ln(K) = 5.96$$

$$\frac{1}{T} = 0.0039K^{-1}$$

Hermed har vi et gennemsnitligt startpunkt.

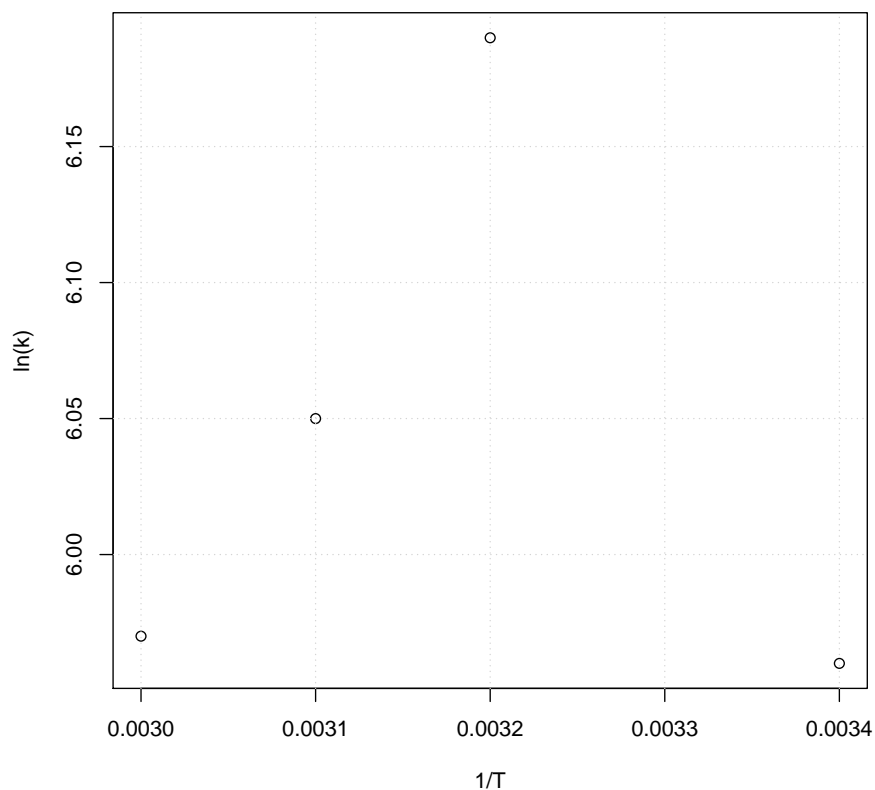
Herefter gøres følgende:

Indhent beregningsresultater for K , $\ln K$ og $1/T$ fra de andre hold – måling 3-4.

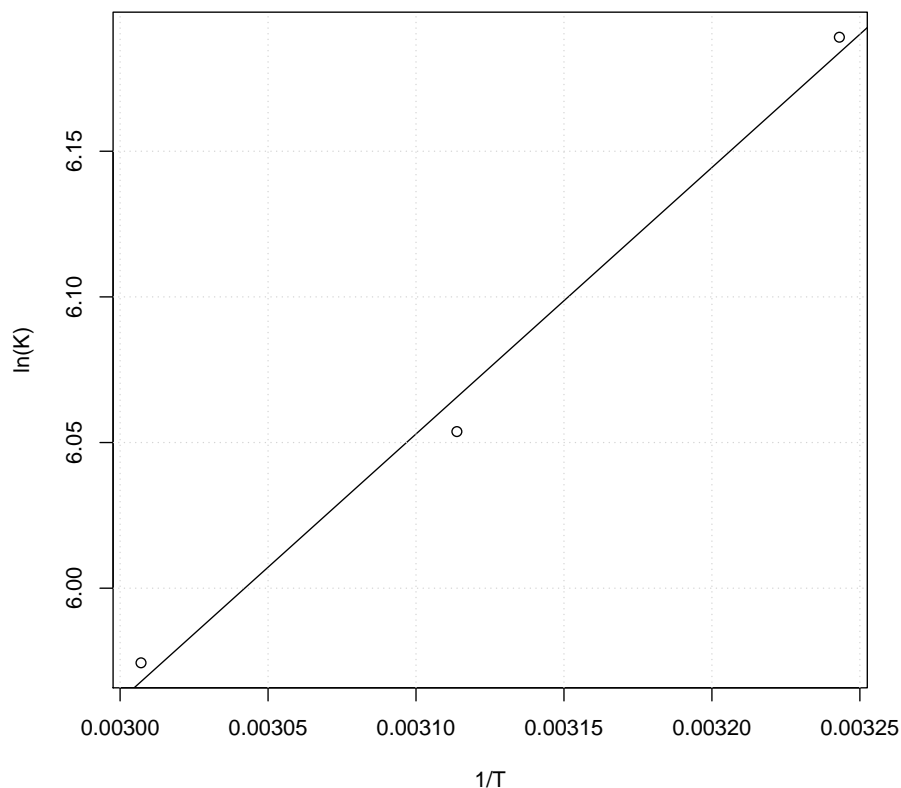
Først beregnes $\ln(K)$ samt $\frac{1}{T}$ for målingerne 2a, 3a og 4a, da det er de målinger, som ikke er ved stuetemperatur.

	K	$\ln(K)$	$\frac{1}{T}$
2a	487 M^{-1}	6.19	0.0032 K^{-1}
3a	426 M^{-1}	6.05	0.0031 K^{-1}
4a	393 M^{-1}	5.97	0.0030 K^{-1}

Afbild $\ln K$ som funktion af $1/T$



Vi har valgt ikke at regne med det sidste punkt da det ikke passer med de andre som ellers ligger i en flot linje.



Hvis der opnås en tilnærmelsesvis ret linie, bestemmes ΔH^\ominus og ΔS^\ominus ud fra grafen.

Funktionen der er afbildet ved hjælp af data for $\frac{1}{T}$ og $\ln(K)$ er teoretisk set givet ved formelen:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

Med videnen om denne funktions beskrivelse kan vi bestemme ΔH^\ominus og ΔS^\ominus ved henholdsvis at gange linjens hældning med den negative version af rудbjerg konstant og gange linjens værdi for $\ln(K)$, ved skæringen med anden akse, med den positive version rудbjergs konstant.

$$\ln(K) = 914.7 \cdot \frac{1}{T} + 3.217$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta H^{\ominus} = -914.7 \cdot R = -7605 \frac{J}{mol} = -7.6 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S^{\ominus} = 3.217 \cdot R = 26.7 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Sammenhold disse værdier med ΔH^{\ominus} og ΔS^{\ominus} bestemt ud fra tabelværdier nedenfor.

Ifølge informationen fra afsnittet Termodynamiske data, kan de teoretiske værdier findes

$$\Delta H^{\ominus}$$

$$= (-111.29 kJ \cdot mol^{-1} - 167.08 kJ \cdot mol^{-1}) - (-127.03 kJ \cdot mol^{-1} - 80.29 kJ \cdot mol^{-1})$$

$$= -71.05 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S^{\ominus}$$

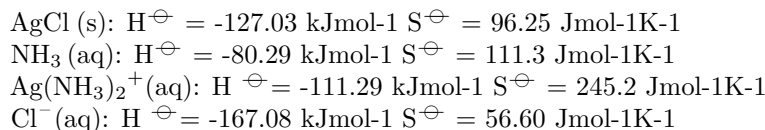
$$= (245.2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} + 56.60 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) - (111.3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} + 96.25 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

$$= 94.25 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Kommentér.

Værdierne for entalpi virker til at være forskudt med en faktor 10. Dette tyder selvfølgelig enten på en stor fejl i forsøget, eller da det er en faktor 10, en kommafejl i udregninger. Ved gennem tjekning af udregningerne har vi dog ikke kunne finde en sådan fejl, så grunden bag afvigelsen er ukendt. Værdien for den teoretiske entropi er cirka 3 gange større end den fundne værdi ved regressionsligningen. Her må fejlen være begrundet af usikkerheder i selve eksperimentet.

Termodynamiske data:



Konklusion

Ved hjælp af titreringsforsøg kan man teoretisk set bestemme både reaktion konstanten, entalpi og entropi for en reaktion. Det viser sig i midlertidigt at denne metode af bestemmelsen for en disse værdier i praksis virker mindre optimalt, i hvert fald når mængden af data er relativt snæver. Ved enhver titrering, hvor man bruger observation, til bestemmelse af ækvivalenspunktet, og derfor afhænger af sine menneskelige sanser, kan man forvente mindre fejl.

I denne opgave har vi dog fundet større fejl, der gør de fundne værdier meget upræcise. Dette kan skyldes flere ting. Den generelle titrerings metodes usikkerhed, at tegnet for ækvivalenspunktet, var en mindre gennemsigtig væske i stedet for en farve, som er nemmere at opfange, fejl i basis informationen eller regnefejl. For at forsøget skulle fungere bedre, ville en anden reaktion sandsynligvis være foretrukket, men vigtigst af alt vil et større datasæt, spredt bedre over forskellige temperaturer sandsynligvis kunne forbedre resultaterne drastisk.