

# Kommentare zum Praktikumsversuch: Heterogenes chemisches Gleichgewicht

Martin Kielhorn

October 5, 2012

## 1 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.

## 2 Begriffe

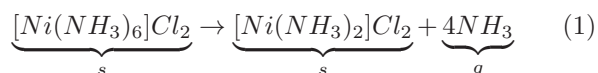
### 2.1 Thermodynamisches Potential

### 2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

- konstante Temperatur, konstanter Druck:  $\Delta_R G = 0$
- konstantes Volumen  $\Delta_R F = 0$

## 3 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:

$$K(T) = \frac{a_{\text{Diammin}} \cdot a_{NH_3}^4}{a_{\text{Hexammin}}} \quad (2)$$

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

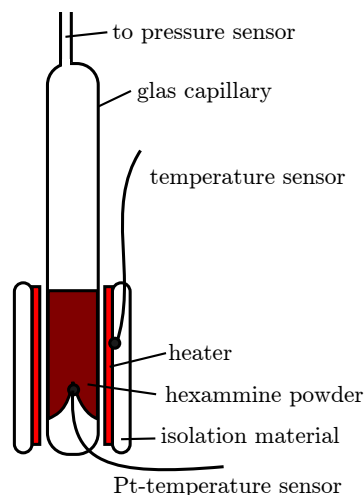


Figure 1: Sketch of the setup. The hexamine powder is hermetically sealed and can be heated to constant temperature using an embedded semiconductor temperature sensor. There is also a more precise resistive temperature sensor close to the center of the powder.

gasförmigen  $NH_3$  das ideale Gas unter einem Druck von  $p = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ Bar}$  gewählt, ist die Aktivität

$$a_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p^\theta}, \quad (3)$$

so dass das Massenwirkungsgesetz die einfache Form

$$K(T) = \left( \frac{p_{NH_3}}{p^\theta} \right)^4 \quad (4)$$

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 (Lehrbuch der Physikal. Chemie):

$$\Delta_R F^\theta = -RT \ln K. \quad (5)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta_R F^\theta = \Delta_R U^\theta - T \cdot \Delta_R S^\theta \quad (6)$$

ergibt sich

$$\ln K = -\frac{\Delta_R U^\theta}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R}. \quad (7)$$

Unter der (im benutzten engen Temperaturintervall in guter Nherung erfflten) Voraussetzung, dass  $\Delta_R U^\theta$  und  $\Delta_R S^\theta$  temperaturunabhngig sind, hngt  $\ln K$  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 zweckmig, einige Umformungen durchzufhren. (Im folgenden werden die Indizes  $NH_3$  weggelassen.)

Wir ersetzen  $\ln K$  mit  $\ln K = 4 \ln(p/p^\theta)$  und Normaldruck  $p^\theta = 10^5$  Pa und erhalten eine lineare Gleichung in  $y = \ln(p/p^\theta)$  und  $x = 1/T$ :

$$\underbrace{\ln\left(\frac{p(T)}{p^\theta}\right)}_y = \underbrace{\frac{\Delta_R S^\theta}{4R}}_A - \underbrace{\frac{\Delta_R U^\theta}{4R}}_B \frac{1}{T} \quad (8)$$

$$y(x) = A + Bx \quad (9)$$

Aus den dimensionslosen Fit-Parameter  $A$  und dem Parameter  $B$  (in  $^\circ K$ ) knnen die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R S^\theta$  und die Änderung der inneren Energie bei Standardbedingungen  $\Delta_R U^\theta$  berechnet werden.

Der lineare Fit ermoglicht die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K(T)$  für beliebige Temperaturen und auch die freie Standardreaktionsenergie  $\Delta_R F^\theta$ .

**Note:** A constant pressure in reaction 1 corresponds to the equilibrium in the free enthalpy  $\Delta_R G = 0$ . In this case equations (5) and (6) are replaced by

$$\Delta_R G^\theta = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R H^\theta}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R} \quad (11)$$

The enthalpy  $\Delta_R H^\theta = \Delta_R U^\theta + p\Delta_R V^\theta$  contains an additional term that corresponds to the work that is necessary to increase the volume of the gas. The ideal gas equations are a good approximation for  $NH_3$  and we can determine the work. According to (1), 1 mol of hexammin reacts to 4 mol of  $NH_3$  gas.

$$\Delta_R V = 4V_{NH_3} = 4RT/p. \quad (12)$$

## 4 Tasks

1. Measure the disassociation pressure of hexammine  $p$  for eight temperatures  $T \in (90 \dots 150^\circ C)$ .
2. Display the measured values and a linear fit according to equation (8).
3. Determine molar reaction enthalpy  $\Delta_R U^\theta$  and entropy  $\Delta_R S^\theta$  using the fit parameters  $A$  and  $B$ .
4. Calculate the molar free reaction energy  $\Delta_R F^\theta(T)$ , the equilibrium constant  $K(T)$  and the molar reaction enthalpy  $\Delta_R H^\theta(T)$  for  $T \in \{25^\circ C, 75^\circ C, 125^\circ C, 175^\circ C\}$ .

## 5 Measurement

T/ $^\circ C$	p/mbar
21.0	20
59.3	40
88.2	120
103.0	140
109.1	158
118.4	218
126.6	275
129.3	302
130.3	318
132.7	343
138.1	408
143.2	495
142.1	515
115.0	335
98.3	215
87.0	142
80.4	110
78.0	100
74.3	90
70.4	80
65.8	70
64.8	63

Table 1: Pressures for various temperatures.

The powder was heated to  $140^\circ C$ . The pressure was measured at stable temperature points (the resistive temperature measurement shouldn't change anymore). The data is displayed in table 1.

It was not possible to heat the powder to more than  $145^\circ C$ . Subsequently the temperature was lowered again and occasionally stabilized to measure more pressures.

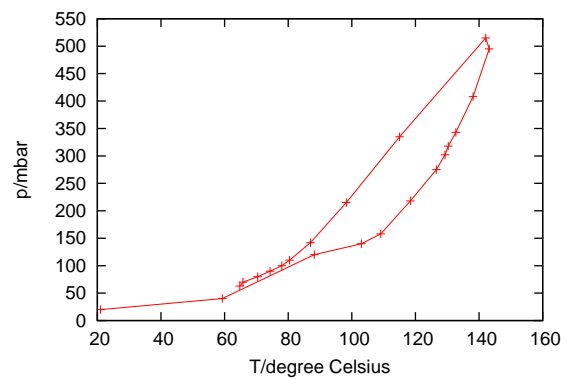


Figure 2: Pressures for various temperatures, connected in the sequence of measurement.

## 6 Evaluation

Figure 3 displays the data in the linearization scheme according to equation (8). The linear fit delivers the parameters  $A = 2.47 \pm 0.4$  and  $B = (-3302 \pm 160)^\circ K$ .

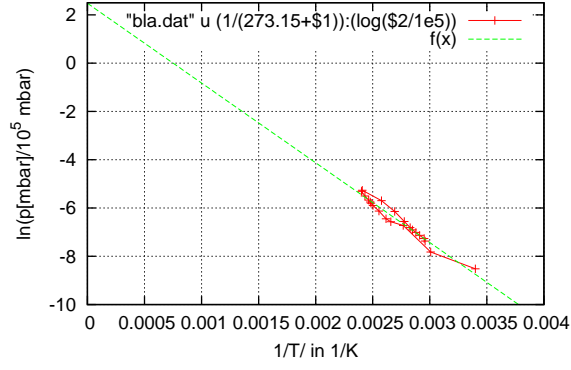


Figure 3: Measured data according to the linearization scheme.

## 7 Discussion

The diagram in figure 2 indicates, that there occurred a strong hysteresis during the measurement. This is due to a major flaw in the setup. The apparatus is only heated in a small area surrounding the powder. The created  $NH_3$  gas immediately leaves the vicinity of the heater and cools close to room temperature in the glass capillary and the pressure sensor.

This slowly increases the temperature of the apparatus. Therefore the measured gas pressures are higher when the temperature is lowered again.

Trying to correct for the effects of the cooling gas would involve measuring the gas temperature and estimating the temperature gradients and volumes within the apparatus. As this strongly depends on the geometry of the apparatus, it seems to be not worth the effort. Instead the setup should be improved, so that the whole measurement volume has the same temperature.