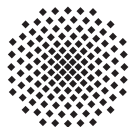


Praktische Einführung in die Chemie

Integriertes Praktikum:

Versuch 1-2 (MWG) Massenwirkungsgesetz



Universität Stuttgart

| | |
|--------------------|---|
| Versuchs-Datum: | 20. Juni 2012 |
| Gruppennummer: | 8 |
| Gruppenmitglieder: | Domenico Paone Patrick Küssner Michael Schmid |
| Assistent/-in: | Herr Kleeberg |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Theorie | 3 |
| 1.1 | Gleichgewichtsreaktionen | 3 |
| 1.1.1 | Herleitung der Gleichgewichtskonstanten | 3 |
| 1.1.2 | Definition der Gleichgewichtskonstante | 3 |
| 1.2 | Die Ammoniaksynthese | 3 |
| 1.2.1 | Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K | 4 |
| 1.2.2 | Ermittlung von K nach einer dynamischen Methode | 4 |
| 2 | Massenwirkungsgesetz-Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_p der Ammoniak- synthese in Abhängigkeit der Temperatur | 6 |
| 2.1 | Aufgabenstellung | 6 |
| 2.2 | Versuchsaufbau | 6 |
| 2.3 | Versuchsdurchführung | 6 |
| 2.4 | Reaktionsgleichungen | 7 |
| 2.5 | Beispielrechnung | 7 |
| 2.6 | Messwerte | 7 |
| 2.7 | Auswertung | 8 |

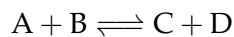
1 Theorie

1.1 Gleichgewichtsreaktionen

Eine Gleichgewichtsreaktion erweckt den Anschein, dass sich die Reaktion im Stillstand befindet, was zwar für den Nettoumsatz stimmt, jedoch nicht für die Betrachtung der molekularen Ebene, da dort ständige Umwandlungen stattfinden. Im Prinzip ist jede chemische Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtskonstante gibt dabei die Lage des Gleichgewichts an.

1.1.1 Herleitung der Gleichgewichtskonstanten

Für eine Gleichgewichtsreaktion gilt:



Dabei sind A und B die Edukte und C und D die Produkte. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist proportional zum Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner, wodurch sich für die Hinreaktion folgende Formel aufstellen lässt:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B \quad (1)$$

c_A und c_B sind dabei die Konzentrationen von A und B. Für die Rückreaktion gilt dem entsprechend:

$$v_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D \quad (2)$$

Dabei sind k_1 und k_2 die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren. Da im Gleichgewicht $v_1 = v_2$ gelten muss, folgt daraus das Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} \quad (3)$$

1.1.2 Definition der Gleichgewichtskonstante

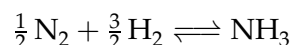
Die Gleichgewichtskonstante ist das Verhältnis aus den Proportionalitätsfaktoren für die Hin- und Rückreaktion und ist definiert als:

$$K = \frac{\text{Produkt der Konzentration der Produkte}}{\text{Produkt der Konzentration der Edukte}} \quad (4)$$

Aufgrund der Proportionalität von Druck und Konzentration verwendet man bei Gasreaktionen die jeweiligen Partialdrücke der Gase. Dies lässt sich über das ideale Gasgesetz $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ herleiten. Da für die Konzentration $c = \frac{n}{V}$ gilt, folgt mit dem idealen Gasgesetz die Relation $c = \frac{p}{RT}$, was bei konstanter Temperatur zu $c \propto p$ führt.

1.2 Die Ammoniaksynthese

Gasförmiger Stickstoff N_2 ist in der Lage mit gasförmigen Wasserstoff H_2 zu gasförmigem Ammoniak NH_3 zu reagieren.



Für die Gleichgewichtskonstante K_p gilt:

$$K_p = \frac{\left[\frac{p_{NH_3}}{p_0} \right]}{\left[\frac{p_{N_2}}{p_0} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{p_{H_2}}{p_0} \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (5)$$

mit K_p = Gleichgewichtskonstante, p_0 = Standarddruck und p_{NH_3} , p_{N_2} und p_{H_2} = Gleichgewichtspartialdrücke der entsprechenden Komponenten. Für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ einer Gleichgewichtsreaktion mit der Gleichgewichtskonstante K gilt:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R T \ln(K) \quad (6)$$

Dabei entspricht T der Temperatur in Kelvin, R der allgemeinen Gaskonstante und $\Delta_r G^0$ der Standardreaktionsenthalpie, die bei einer Gleichgewichtsreaktion 0 ist. Daraus ergeben sich die zwei Formeln

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (7)$$

und

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T} \quad (8)$$

1.2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K

Indem Gleichung 8 nach der Temperatur abgeleitet und mit der GIBBS-HELMHOLTZ-GLEICHUNG umgeformt wird, erhält man die VAN'T HOFF'SCHE GLEICHUNG, welche die Temperaturabhängigkeit von $\ln(K)$ widerspiegelt.

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = \frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R T^2} \quad (9)$$

Bei exothermen Reaktion ($\Delta_r H^0 < 0$) ist die Änderung der Gleichgewichtskonstante bei zunehmender Temperatur negativ. Dies bedeutet, dass sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen auf die Seite der Edukte verschiebt. Bei einer endothermen Reaktion ($\Delta_r H^0 > 0$) verschiebt sich das Gleichgewicht entsprechend auf die Seite der Produkte. Durch die Integration der VAN'T-HOFF'SCHEN-GLEICHUNG nach T erhält man eine Gleichung, mit der die Gleichgewichtskonstante auf bestimmte Temperaturen umgerechnet werden kann.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r H^0}{R T} + \text{const} \quad (10)$$

1.2.2 Ermittlung von K nach einer dynamischen Methode

Das Ammoniakgleichgewicht wird nach einer Strömungsmethode bestimmt. Dabei wird Schwefelsäure durch das entstandene Ammoniak neutralisiert, was durch einen Farbumschlag des Indikators angezeigt wird. Die Zeit, die bis zum Farbumschlag vergeht, ist der Umsatzparameter. Die Strömungsgeschwindigkeiten von Stickstoff und Wasserstoff, die Temperatur des Reaktors und der Druck, dienen ebenfalls als Parameter. Daher ist es sinnvoll K_p über diese Parameter zu bestimmen. Wie schon erwähnt gilt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_p = \frac{\left[\frac{p_{NH_3}}{p_0}\right]}{\left[\frac{p_{N_2}}{p_0}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{p_{H_2}}{p_0}\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (11)$$

Über das ideale Gasgesetz $p V = n R T$ wird die Strömungsgeschwindigkeit \dot{V} hergeleitet.

$$\dot{V} = \frac{V}{t} \quad (12)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit wird in Normliter pro Sekunde ($NI \cdot s^{-1}$) angegeben. Außerdem gilt nach dem DALTON'SCHE GESETZ, dass der Partialdruck immer ein bestimmter Anteil des Gesamtdrucks p ist. Daraus ergibt sich beispielsweise für p_{NH_3} :

$$p_{NH_3} = \left(\frac{n_{NH_3}}{n_{\text{ges}}}\right) p \quad (13)$$

n_{ges} ist die Gesamtstoffmenge, die den Reaktor während der Zeit t verlässt und kann beschrieben werden durch:

$$N_{\text{ges}} = \frac{p_0 (\dot{V}_{H_2} \dot{V}_{N_2}) t}{R T_0} \quad (14)$$

T_0 ist eine definierte Temperatur (zum Beispiel 293.2 K). Daraus ergibt sich für K_p letztendlich:

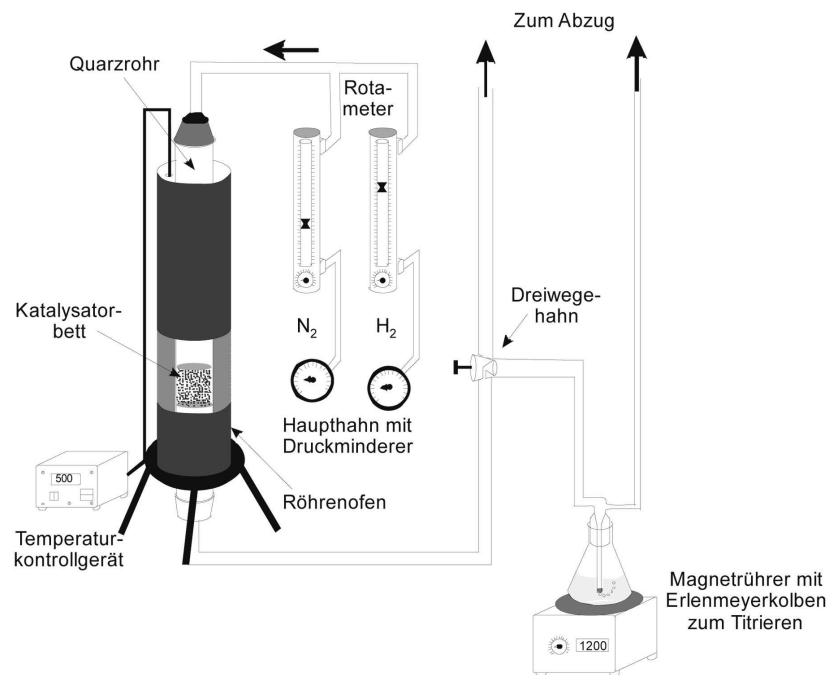
$$K_p = \frac{\left[\frac{p_{NH_3}}{p_0}\right]}{\left[\frac{p_{N_2}}{p_0}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{p_{H_2}}{p_0}\right]^{\frac{3}{2}}} = \frac{R T_0 p_0 n_{NH_3} (\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{H_2})}{((\dot{V}_{N_2})^{\frac{1}{2}} \cdot (\dot{V}_{H_2})^{\frac{3}{2}}) t p} \quad (15)$$

2 Massenwirkungsgesetz-Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_p der Ammoniaksynthese in Abhängigkeit der Temperatur

2.1 Aufgabenstellung

Es ist die Gleichgewichtskonstante der Ammoniaksynthese und ihre Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Des Weiteren ist die Standardbildungsenthalpie $\Delta_r H_0$ zu bestimmen.

2.2 Versuchsaufbau



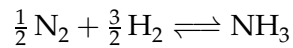
1 AUFBAU¹

2.3 Versuchsdurchführung

Die im obigen Bild dargestellte Apparatur wird zuerst auf die Ammoniaksynthese vorbereitet, dazu wird der Ofen auf 550°C vorgeheizt und die Zuleitung für Stickstoff und Wasserstoff geöffnet sowie der Umgebungsdruck abgelesen. Anschließend wird 50 ml $2.5 \cdot 10^{-4}$ M-Schwefelsäure mit 0.01 M-Natronlauge titriert. Ein Farbumschlag von violett nach hellgelb ist zu erkennen. Die Titration dient als Vergleich zum späteren eigentlichen Versuch. Für den eigentlichen Versuch werden verschiedene Temperaturen zwischen $550 - 700^\circ\text{C}$ gewählt, bei denen in jeweils vier Erlenmeyerkolben 50 ml Schwefelsäure und fünf Tropfen Methylrot hinzugegeben werden. Der Erlenmeyerkolben wird dann am Gaseinleitungsrohr befestigt, durch welches später das produzierte Gas in die Lösung gebracht wird. Bei jeder der vier unterschiedlichen (selbst gewählten) Temperaturen werden vier solche Messungen durchgeführt, allerdings mit jeweils unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten. Wenn der 3-Wege-Hahn geöffnet wird und das Gas in den Erlenmeyerkolben gelangt, wird die Zeit bis zum Farbumschlag gemessen. Die Messwerte werden protokolliert. Insgesamt ergeben sich somit 16 Messungen mit 16 Messwerten mit jeweils 4 Messungen zu jeder Temperatur.

¹Praktikumsskript, S.40ff.

2.4 Reaktionsgleichungen



2.5 Beispielrechnung

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p der ersten Messung.

$$K_p = \frac{R \cdot T_0 \cdot p_0 \cdot n_{\text{NH}_3} \cdot (\dot{V}_{\text{N}_2} + \dot{V}_{\text{H}_2})}{\dot{V}_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot \dot{V}_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot t \cdot p} \quad (16)$$

mit $R = 0.08319 \frac{\text{J} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, $T_0 = 293.2 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ bar}$, $n_{\text{NH}_3} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, \dot{V}_{H_2} = eingestellte Strömungsgeschwindigkeit = $\frac{55.13}{3600} \frac{\text{NI}}{\text{s}}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = \frac{22.07}{3600} \frac{\text{NI}}{\text{s}}$, $t = 52 \text{ s}$, $p = 0.970 \text{ bar}$

$$K_p = \frac{0.08319 \cdot 293.2 \cdot 1 \cdot 2.5 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{22.07}{3600} + \frac{55.13}{3600} \right)}{\left(\frac{22.07}{3600} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{55.13}{3600} \right)^{3/2} \cdot 52 \cdot 0.970} = 1.75 \cdot 10^{-3} \quad (17)$$

2.6 Messwerte

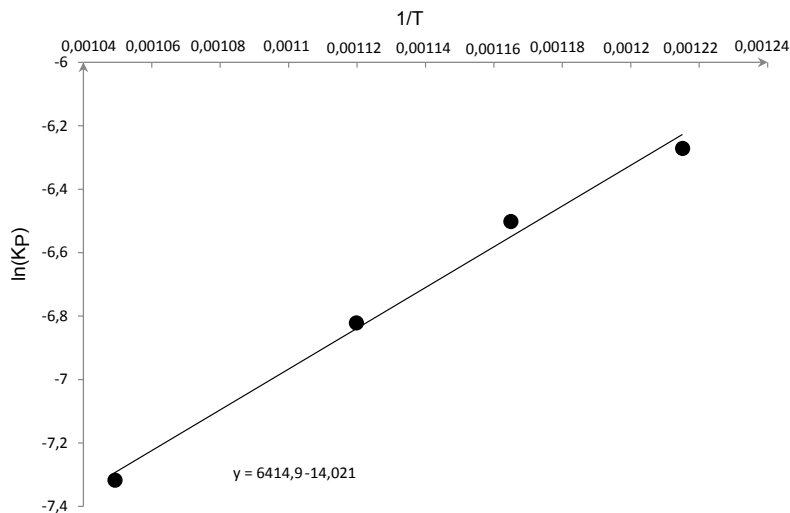
Da in den Erlenmeyerkolben jeweils 50 ml einer 0.00025 molaren Schwefelsäure ist, ergibt sich für die zur Neutralisation benötigte Menge Ammoniak $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. Umgebungstemperatur 293.2 K, Umgebungsdruck $p = 0.270 \text{ bar}$

| Messreihe | T [°C] | T [K] | \dot{V}_{H_2} [NI/h] | \dot{V}_{N_2} [NI/h] | t [s] | K_p [10 ⁻³] |
|-----------|-------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|------------------------------|
| 1 | 550 | 823.2 | 55.13 | 22.07 | 52 | 1.750 |
| 2 | 550 | 823.2 | 42.19 | 17.74 | 51 | 2.308 |
| 3 | 550 | 823.2 | 30.46 | 13.26 | 118 | 1.372 |
| 4 | 550 | 823.2 | 15.66 | 4.33 | 164 | 2.143 |
| 5 | 585 | 858.2 | 48.52 | 15.92 | 82 | 1.321 |
| 6 | 585 | 858.2 | 33.43 | 19.92 | 68 | 2.062 |
| 7 | 585 | 858.2 | 25.52 | 13.26 | 155 | 1.208 |
| 8 | 585 | 858.2 | 11.36 | 4.51 | 309 | 1.432 |
| 9 | 620 | 893.2 | 51.88 | 16.64 | 94 | 1.084 |
| 10 | 620 | 893.2 | 39.32 | 14.39 | 128 | 1.017 |
| 11 | 620 | 893.2 | 20.48 | 10.33 | 227 | 1.033 |
| 12 | 620 | 893.2 | 13.40 | 5.41 | 305 | 1.225 |
| 13 | 680 | 953.2 | 18.04 | 21.00 | 415 | 0.607 |
| 14 | 680 | 953.2 | 28.01 | 18.94 | 236 | 0.699 |
| 15 | 680 | 953.2 | 45.17 | 8.33 | 201 | 0.689 |
| 16 | 680 | 953.2 | 58.06 | 11.31 | 159 | 0.665 |

| T [K] | $\frac{1}{T}$ [$\frac{1}{K}$] | K_p [1] | $\ln(K_p)$ [1] |
|------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| 823.2 | 0.001215 | $1.893 \cdot 10^{-3}$ | -6.27 |
| 858.2 | 0.001165 | $1.506 \cdot 10^{-3}$ | -6.50 |
| 893.2 | 0.001120 | $1.090 \cdot 10^{-3}$ | -6.82 |
| 953.2 | 0.001049 | $0.665 \cdot 10^{-3}$ | -7.32 |

2 DURCHSCHNITTE DER K_p -WERTE FÜR DIE JEWEILIGE TEMPERATUR

2.7 Auswertung



2 $\ln(K_p)$ AUFGETRAGEN GEGEN $\frac{1}{T}$

Die angepasste Funktion (Rekursionsgerade) lautet: $y = 6414,9x - 14,021$. Da $a = -\frac{\Delta H^0}{R} \Rightarrow \Delta H^0 = -6414,9 \cdot 8,314 \frac{J}{mol} = -53,33 \frac{kJ}{mol}$. Im Vergleich zum Literaturwert¹ von $-46,2 \frac{kJ}{mol}$ ergibt dies eine Abweichung von 15,43%. Diese Abweichung ist keine große Überraschung unter Berücksichtigung folgender Fehlerquellen:

- die ungenauen Einstellmöglichkeiten für die Strömungsgeschwindigkeit
- der leichte Druckabfall beim Öffnen des Dreiwegehahns
- die leichten Temperaturschwankungen des Heizgerätes
- die Ungenauigkeit bei der Zeitnahme die ebenso wie die eigentliche Erkennung des Umschlagpunktes nicht sekundengenau erfolgen kann

¹Quelle: K.-H. Lautenschläger et. al: Taschenbuch der Chemie, 20. Auflage, S. 279