

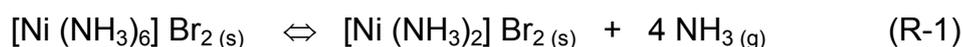
Versuch TC5. Heterogenes Gleichgewicht (V. 3.2)

I Ziel des Versuches

Ziel des Versuches ist es, die Reaktionsenthalpie der Zersetzungsreaktion von Nickelhexaminbromid aus der Temperaturänderung und der damit einhergehenden Partialdruckänderung zu bestimmen.

II Theoretischer Hintergrund

Im Versuch soll die Temperaturabhängigkeit des heterogenen Gleichgewichts der Zersetzungsreaktion von festem Nickelhexaminbromid (A) in festes Nickeldiaminbromid (B) und gasförmiges Ammoniak (C) zur Bestimmung thermodynamischer Größen untersucht werden.



Die chemischen Potentiale der festen Reaktionsteilnehmer, die keine festen Mischkristalle bilden, sind gegeben durch:

$$\mu^{(s)} \cong \mu^0(s) \quad (1)$$

Für das chemische Potential des gasförmigen Ammoniaks gilt unter der Annahme idealen Verhaltens

$$\mu_c = \mu_c^0 + RT \ln(p_c / 1 \text{ atm}) \quad (2)$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung $\overline{\Delta_R G} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ (P, T = konstant) ergibt:

$$\begin{aligned} 4\mu_c + \mu_b - \mu_a &= 0 \\ 4\mu_c^0 + \mu_b^0 - \mu_a^0 &\cong -RT \ln(p_c / 1 \text{ atm})^4 \\ \overline{\Delta_R G^0} &\cong -RT \ln(p_c / 1 \text{ atm})^4 = -RT \ln K_p \end{aligned} \quad (3)$$

Die Anwendung der Phasenregel auf das betrachtete System (3 Phasen, 2 unabhängige Komponenten) ergibt einen Freiheitsgrad, d.h. die Gleichgewichtskonstante $K_p = (p_c / 1 \text{ atm})^4$ ist nur eine Funktion der Temperatur, bzw. zu einer vorgegebenen Temperatur stellt sich ein genau definierter Zersetzungsdruck ein. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten liefert nach der van't Hoff'schen Gleichung die Reaktionsenthalpie $\overline{\Delta_R H^0}$.

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_p \cong \frac{\overline{\Delta_R H^0}}{RT^2} \quad (4)$$

Unter der Annahme, dass $\overline{\Delta_R H^0}$ im betrachteten Temperaturbereich nicht von der Temperatur abhängig ist, ergibt sich für unsere Reaktion

$$\ln p_C \cong - \frac{\overline{\Delta_R H^0}}{4R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5)$$

d.h. eine logarithmische Auftragung des gemessenen Zersetzungsdrucks gegen die zugehörige reziproke Temperatur liefert eine Gerade mit der Steigung

$$m = - \frac{\overline{\Delta_R H^0}}{4R} \quad (6)$$

III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Chemisches Gleichgewicht, Reaktionsenergien und -enthalpien
- Standardgrößen
- Gibbs-Helmholtz Gleichung
- Heterogenes Gleichgewicht, Gibbssche Phasenregel
- Massenwirkungsgesetz mit Ableitung
- Van't Hoffsche Gleichung mit Ableitung
- Chemisches Potential

IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

Die Gleichungen für die Reaktionsentropie und freie Enthalpie sind herzuleiten.

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die verwendete Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Vakuumapparatur sowie einer Einrichtung zur Beheizung des Probenkölbchens. Die Temperatur wird mit einem Thermofühler gemessen. Eine Prinzipskizze der Anordnung ist in Abb. 1 gezeigt.

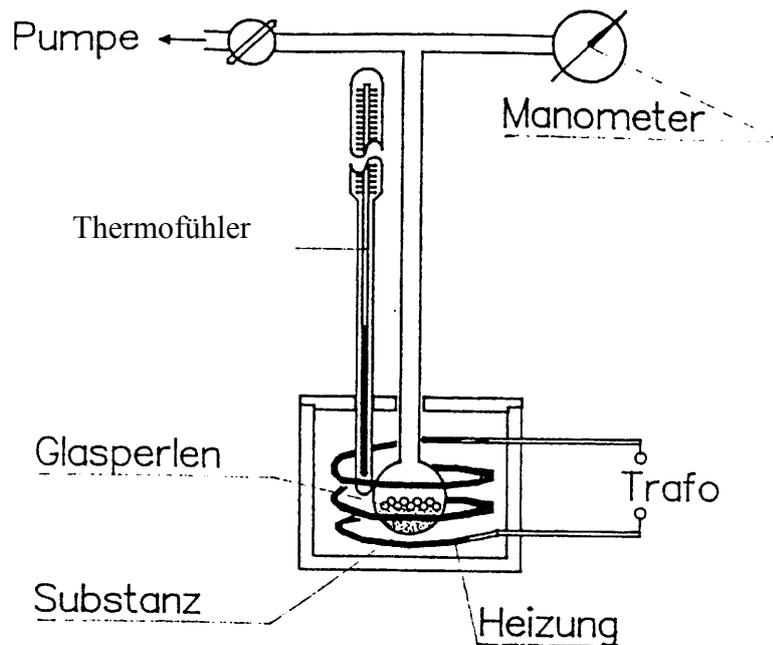


Abb.1: Prinzipskizze der verwendeten Apparatur.

Der Druck des Ammoniaks bei einer Einwaage von etwa 150 mg $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ist in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 30 °C und 350 °C zu messen.

Die Vakuumpumpe ist einzuschalten. (Abschalten am Ende des Versuchstages nicht vergessen.)

Die Substanz wird in den sauberen und trockenen Kolben gefüllt und mit Glasperlen abgedeckt, um ein Herausblasen der Substanz bei der Evakuierung zu verhindern. Der Kugelschliff ist erst nach dem Einfüllen der Substanz zu fetten. Vor der Erwärmung wird die Apparatur durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes evakuiert und danach etwa 10 min lang gepumpt. Anschließend ist durch etwa dreiminütiges Schließen des Hahns zur Pumpe zu überprüfen, ob die Apparatur dicht ist. Achten Sie darauf, dass die Klammer richtig sitzt!

Es muss ebenfalls darauf geachtet werden, dass der Thermofühler am Kolben anliegt und dass die Abdeckung korrekt angebracht wurde.

Die Heizspannung sollte am Anfang etwa 60 V betragen und wird im Laufe von 60 min auf 120 V gesteigert.

VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Die Temperatur in Kelvin, sowie p/p_0 und $\ln(p/p_0)$ sind parallel zu den Versuchen zu berechnen

2. Es ist ein Diagramm $\ln(p/p_0)$ vs $1/T$ auf Millimeterpapier (gesamtes Blatt nutzen) zu erstellen.
3. Aus der Steigung der Kurve $\ln(p/p_0)$ vs $1/T$ ist die Reaktionsenthalpie zu berechnen.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Dem Diagramm ist die Steigung zu entnehmen und damit sind die thermodynamischen Größen ΔH^0 , ΔG^0 und ΔS^0 zu berechnen.
2. Aus den unter **VII** aufgeführten Werten ist ein theoretischer Wert zu berechnen und dieser mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

VII Materialien

1. Verwendete Chemikalien

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ (s) $\Delta H_f^\circ = -931,4 \text{ kJ/mol}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ (s) $\Delta H_f^\circ = -496,2 \text{ kJ/mol}$

NH_3 (g) $\Delta H_f^\circ = -46,1 \text{ kJ/mol}$

Hexaamminnickel(II) bromid ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$)
Diamminnickel(II) bromid ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$)



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.

H334: Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.

H350: Kann Krebs erzeugen.

Vorsichtsmaßnahmen

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P261: Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe tragen.

P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Ammoniakgas



Signalwort: Gefahr

Gefahrenbezeichnung(en)

H221: Entzündbares Gas.

H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H331: Giftig bei Einatmen.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P261: Einatmen von Gas vermeiden.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

2. Literatur

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel Systemnummer 57, Teil C1,

8. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1968.

- P.W. Atkins, Physical Chemistry, 3. Ed., Oxford University Press, Oxford, 1987.

