

Chemisches Gleichgewicht: Dissoziation von N_2O_4

Ziel des Versuches ist die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht von N_2O_4 .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten sind die Standardreaktionsenergie $\Delta_R U^\theta$, die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\theta$ sowie die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\theta$ zu ermitteln und mit Tabellenwerten zu vergleichen.

Theoretische Grundlagen

Die beiden Oxide NO_2 und N_2O_4 stehen in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht



Das Gleichgewicht stellt sich (im Gegensatz zu den meisten anderen Gasgleichgewichten) bereits bei Raumtemperatur sehr schnell ein. Im festen Zustand liegt das Oxid vollständig als N_2O_4 vor. In der Flüssigkeit tritt teilweise Dissoziation ein, am Gefrierpunkt ($-11.2^\circ C$) ist etwa 1 % NO_2 vorhanden, am Siedepunkt unter Normaldruck ($21.15^\circ C$) bereits 10 %. In der Dampfphase (bei Normaldruck) ist die Dissoziation bei $T > 140^\circ C$ praktisch vollständig. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Reaktion (1) endotherm ist (bei der Dissoziation muß die Bindungsenergie zwischen den beiden Molekülhälften durch Zufuhr von Wärme überwunden werden). Nach dem Le Chatelier-Braunschen Prinzip des kleinsten Zwanges muß sich deshalb das Gleichgewicht bei steigender Temperatur zu den Reaktionsprodukten hin verschieben. Dieser Zusammenhang wird in diesem Versuch quantitativ untersucht.

Im Dissoziationsgleichgewicht sind die Aktivitäten a_{NO_2} und $a_{N_2O_4}$ in folgender Weise verknüpft (Massenwirkungsgesetz):

$$\frac{a_{NO_2}^2}{a_{N_2O_4}} = K(T) \quad (2)$$

Um Gl.(2) zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten anwenden zu können, muß zunächst definiert werden, was unter den Aktivitäten a_{NO_2} und $a_{N_2O_4}$ zu verstehen ist.

Aktivitäten sind dimensionslose Konzentrationsmaße. In unserem Falle ist folgende Definition zweckmäßig:

$$a_{NO_2} = f_{NO_2} \cdot \frac{c_{NO_2}}{c^\theta} \quad \text{und} \quad a_{N_2O_4} = f_{N_2O_4} \cdot \frac{c_{N_2O_4}}{c^\theta} \quad (3)$$

Dabei ist c^θ die Standardkonzentration, das ist hier die Konzentration des idealen Gases

$$c^\theta = \frac{p^\theta}{R \cdot T_0} \quad \text{bei } p^\theta = 10^5 \text{ Pa und } T_0 = 298 \text{ K} .$$

f_{NO_2} und $f_{N_2O_4}$ sind die Aktivitätskoeffizienten, die Abweichungen gegenüber dem Zustand des idealen Gases beschreiben. Im Folgenden werden die beteiligten Gase als ideal betrachtet, so dass die Aktivitätskoeffizienten den Wert 1 haben. Diese Näherung ist bei $p < 300$ mbar gut erfüllt.

Aus Gl. (2) wird somit

$$\frac{c_{NO_2}^2}{c^\theta \cdot c_{N_2O_4}} = K(T) \quad (4)$$

Die Konzentrationen beider Gase hängen wegen der Reaktion (1) voneinander ab: wenn 1 mol N_2O_4 zerfällt, entstehen 2 mol NO_2 . Der Dissoziationsgrad α gibt den Bruchteil der ursprünglichen Konzentration $c_{N_2O_4,0}$ an, der in NO_2 zerfallen ist.

Die Konzentration des undissoziierten N_2O_4 ist deshalb

$$c_{N_2O_4} = c_{N_2O_4,0} \cdot (1 - \alpha), \quad \text{die von } NO_2 \text{ dagegen} \quad c_{NO_2} = 2 \cdot c_{N_2O_4,0} \cdot \alpha \quad (5)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird somit

$$K(T) = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c_{N_2O_4,0}}{p^\theta} \cdot RT_0 \quad (6)$$

Da im vorliegenden Versuch die Reaktion bei konstantem Volumen durchgeführt wird, kann die Gleichgewichtskonstante aus der Freien Standardreaktionsenergie $\Delta_R F^\theta$ berechnet werden (*Hinweise 1 und 2 am Ende der Anleitung*):

$$\Delta_R F^\theta = -RT \ln K \quad \text{bzw.} \quad \ln K = -\frac{\Delta_R F^\theta}{RT} \quad (7)$$

($R = 8.3145 \text{ J/mol K}$ ist die universelle Gaskonstante.)

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K von der Temperatur erhält man durch die Bildung der 1. Ableitung:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_v = -\frac{1}{R} \left(\frac{d\Delta_R F^\theta}{dT} \right) = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta_R S^\theta \cdot T - \Delta_R F^\theta}{T^2} \right) \quad (8)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta_R F^\theta = \Delta_R U^\theta - T \Delta_R S^\theta \quad (9)$$

erhält man daraus:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_R U^\theta}{RT^2} \quad (10)$$

Durch Integration dieser Gleichung:

$$\int_{K_0}^K d \ln K = \frac{\Delta_R U^\theta}{R} \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (11)$$

ergibt sich:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta_R U^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (12)$$

Für die Gleichungen (7) und (9) erhält man unter Verwendung der Anfangstemperatur $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (*entspricht der Standardtemperatur*):

$$\Delta_R F^\theta = -RT_0 \ln K_0 = \Delta_R U^\theta - T_0 \Delta_R S^\theta \quad (13)$$

und

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta_R U^\theta}{RT_0} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R} \quad (14)$$

Eingesetzt in Gleichung (12) folgt daraus:

$$\ln K = -\frac{\Delta_R U^\theta}{RT_0} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R} - \frac{\Delta_R U^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (15)$$

und

$$\ln K = -\frac{\Delta_R U^\theta}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R} \quad (16)$$

In kleinen Temperaturintervallen hängen die Standardreaktionsenergie $\Delta_R U^\theta$ und die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\theta$ praktisch nicht von der Temperatur ab. Wenn man also die Gleichgewichtskonstante K als Funktion der absoluten Temperatur T misst und $\ln K$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch darstellt, ergibt sich nach Gl.(5) eine Gerade, deren Anstieg

$$-\frac{\Delta_R U^\theta}{R} \quad \text{und deren Ordinatenabschnitt} \quad \frac{\Delta_R S^\theta}{R} \quad \text{ist.}$$

Versuchsdurchführung

Der Dissoziationsgrad kann spektralphotometrisch bestimmt werden, da NO_2 unterhalb von 500 nm stark absorbiert. Im Versuch wird bei $\lambda = 480 \text{ nm}$ gemessen. Die Intensität I_0 des einfallenden Lichtes sinkt beim Durchlaufen der NO_2 -gefüllten Küvette auf den Wert I ab.

Die Absorbanz, das ist der Logarithmus des Intensitätsverhältnisse $A = \log \frac{I_0}{I}$, kann am Spektralphotometer direkt abgelesen werden. Sie ist zur NO_2 -Konzentration proportional.

Die leere Küvette wird zunächst im Spektralphotometer auf $T_{\text{füll}} = 120 \text{ °C}$ aufgeheizt, die Absorbanz wird auf 0 eingestellt. Sodann wird die Küvette mit der $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ -Mischung gefüllt und mit dem Teflonhahn verschlossen. Der Fülldruck $p_{\text{füll}}$ sollte im Bereich 150 bis 300 mbar liegen. Da bei 120 °C das N_2O_4 praktisch vollständig dissoziiert ist, kann die fiktive Anfangskonzentration des undissoziierten N_2O_4 mit der Zustandsgleichung idealer Gase berechnet werden:

$$c_{\text{N}_2\text{O}_4,0} = \frac{c_{\text{NO}_2}}{2} = \frac{p_{\text{füll}}}{2RT_{\text{füll}}} \quad (17)$$

Die Küvette wird nun auf $25 \dots 30 \text{ °C}$ heruntergekühlt. Nun wird die Absorbanz $A(T)$ bei Solltemperaturen zwischen 40 und 90 °C in 10 K -Schritten und zusätzlich bei der Fülltemperatur $T_{\text{füll}} = 120 \text{ °C}$ gemessen. (wichtig: bei jeder neuen Solltemperatur ist mindestens 5 min lang die Einstellung des Temperatur- und Dissoziationsgleichgewichtes abzuwarten!)

Der Dissoziationsgrad bei der Temperatur T ist:
$$\alpha = \frac{A(T)}{A(T_{\text{füll}})} \quad (18)$$

Aus (6), (17) und (18) folgt:
$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{p_{\text{füll}}}{2p^\theta} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{füll}}} \quad (19)$$

Berechnung des Dissoziationsgrades und der Gleichgewichtskonstanten:

Für temperaturunabhängigen Extinktionskoeffizienten ε ist der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{A(T)}{A(T_{\text{füll}})}, \text{ wobei bei } T_{\text{füll}} \text{ das } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ „praktisch“ vollständig dissoziiert sein muss.}$$

Tatsächlich steigt ε aber schwach mit T nach folgender Beziehung:

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} (1 + \beta \cdot T) \text{ mit } \beta = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (\text{L. Harris et al. J. Chem. Phys. } \underline{47}, 1703, (1967)).$$

Der korrigierte Dissoziationsgrad α' ist deshalb

$$\alpha' = \frac{A(T)}{A(T_{\text{füll}})} \cdot \frac{1 + \beta \cdot T_{\text{füll}}}{1 + \beta \cdot T}, \quad \text{woraus} \quad K = \frac{4\alpha'^2}{1-\alpha'} \cdot \frac{p_{\text{füll}}}{2p^\theta} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{füll}}} \text{ folgt.}$$

$$(p^\theta = 1000 \text{ mbar}, T_0 = 298.15 \text{ K})$$

Aufgaben

1. Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorbanz bei zwei Fülldrücken im Bereich 150 bis 300 mbar. Fülltemperatur 120 °C, Messtemperaturen 40 ... 90 °C und 120 °C. Wellenlänge 480 nm.
2. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ für beide Drücke
3. Graphische Darstellung $\ln K = f(\frac{1}{T})$, Berechnung der Ausgleichsgeraden und Bestimmung von $\Delta_R U^\theta$, $\Delta_R S^\theta$ einschließlich der Streuungen.
4. Berechnung von $\Delta_R U^\theta$, $\Delta_R S^\theta$ aus Tabellenwerten (siehe Hinweis 3), Diskussion eventueller Abweichungen.

Anhang

Hinweis 1:

Der „Standardzustand“ (für den die Standardwerte $\Delta_R F^\theta$, $\Delta_R U^\theta$, $\Delta_R S^\theta$ gelten), ist der Zustand des Systems, in dem die Aktivitäten aller beteiligten Stoffe gleich 1 sind

(d.h. $f_{NO_2} \cdot c_{NO_2} = f_{N_2O_4} \cdot c_{N_2O_4} = c^\theta$).

Hinweis 2:

Würde die Reaktion bei konstantem Druck (und nicht bei konstantem Volumen) ablaufen, ist $\Delta_R F^\theta$ durch die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\theta = \Delta_R F^\theta + p \cdot \Delta_R V^\theta$ und $\Delta_R U^\theta$ durch die Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R H^\theta = \Delta_R U^\theta + p \cdot \Delta_R V^\theta \text{ zu ersetzen.}$$

Hinweis 3:

Die Größen $\Delta_R F^\theta$, $\Delta_R U^\theta$, $\Delta_R S^\theta$ bzw. $\Delta_R G^\theta$, $\Delta_R H^\theta$, $\Delta_R S^\theta$ können auch aus tabellierten Werten der Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\theta$ und der Standardentropien S^θ aller beteiligten Stoffe berechnet werden, z. B.

$$\Delta_R H^\theta = 2\Delta_B H^\theta_{NO_2} - \Delta_B H^\theta_{N_2O_4}$$

$$\Delta_R S^\theta = 2S^\theta_{NO_2} - S^\theta_{N_2O_4} \tag{10}$$

$$\Delta_R U^\theta = \Delta_R H^\theta - p(2V^\theta_{NO_2} - V^\theta_{N_2O_4}) = \Delta_R H^\theta - R \cdot T$$

wobei in der letzten Gleichung die Molvolumina aus der Zustandsgleichung idealer Gase berechnet wurden.

Tabellenwerte für $p^\theta = 1000 \text{ mbar}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ (Atkins)

Gas	$\Delta_B H^\theta$ in kJ/mol	$\Delta_B G^\theta$ in kJ/mol	S^θ in J/mol K
NO_2	33.18	51.31	240.06
N_2O_4	9.16	97.89	304.29

