

Aufgaben vor dem Versuchstermin.— Bei $\vartheta = 273,1 \text{ °C}$ beträgt die reduzierte Gleichgewichtskonstante $\{K_p\}$ für die Dissoziation von Distickstofftetroxid nach Ref. [1]:

$\{K_p\} = 0,017$. Berechnen Sie bei einem Gesamtdruck von $p^\Sigma = 100 \text{ mbar}$:

1. den Gleichgewichtspartialdruck an NO_2 ,
2. den Gleichgewichtsmolenbruch $X_{\text{N}_2\text{O}_4}$,
3. den Druck, der gemessen würde, wenn alles Gas als N_2O_4 vorliegen würde.

Nutzen Sie zur Berechnung die Gleichungen 3 und 4 sowie das Mathematikprogramm XCAS (siehe Abschn. 8.1).

1 Grundlagen

1. Das Gleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstofftetroxid (N_2O_4) ist eingehend studiert worden, weil es u.a. eine zentrale Rolle in der Atmosphärenchemie spielt [1]. Die beiden Stoffe stehen in einem reversiblen, sich schnell einstellenden chemischen Gleichgewicht:



Die Reaktion ist endotherm. Bei Raumtemperatur können beide Substanzen als ideale Gase betrachtet werden.

Die in Partialdrücken ausgedrückte Gleichgewichtskonstante K_p ist gegeben

zu

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}. \quad (2)$$

Die Partialdrücke p_{NO_2} und $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ in Gl. 1 beziehen sich auf das *eingestellte Gleichgewicht*.

2. Wenn das Gas zunächst vollständig als N_2O_4 mit dem Druck $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ vorliegt, so nimmt im eingestellten Gleichgewicht dieser Ausgangsdruck an N_2O_4 durch Dissoziation um einen gewissen Betrag p_x ab; entsprechend der Reaktionsgleichung beträgt der Druck p_{NO_2} dann $2p_x$.

Daher lässt sich Gl. 2 formulieren als:

$$K_p = \frac{4p_x^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - p_x}. \quad (3)$$

Der gemessene Gesamtdruck p^Σ setzt sich zusammen wie folgt:

$$p^\Sigma = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} = p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - p_x + 2p_x,$$

also

$$p^\Sigma = p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + p_x. \quad (4)$$

Die Gl. 3 und 4 stellen zwei Gleichungen mit den zwei Unbekannten K_p und p_x dar. Sie können am einfachsten mit Hilfe eines Computer-Algebra-Systems (CAS) numerisch gelöst werden (siehe Abschnitt 8.1, S. 6). Dies wird von den Studenten erwartet.

Wir kennen jetzt also K_p , p^Σ , $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$, p_{NO_2} und $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$.

Ist p_x bekannt, dann können die Gleichgewichts-Partialdrücke p_{NO_2} und $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ermittelt werden.

3. Teilen wir die Gleichgewichtskonstante K_p durch den Standarddruck $p^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, so erhalten wir die *reduzierte Gleichgewichtskonstante* $\{K_p\}$; sie ist dimensionslos und steht mit der Freien Standard-Gibbs-Energie $\Delta_R G^0$ in fol-

gender Beziehung:

$$\ln\{K_p\} = -\frac{\Delta_R G^0}{RT}. \quad (5)$$

Die mit Hilfe von Molenbrüchen der Reaktanden ausgedrückte Gleichgewichtskonstante K_X steht mit K_p für die Dissoziation von N_2O_4 in folgender Beziehung:

$$K_X = \frac{K_p}{p^\Sigma}. \quad (6)$$

Zwischen K_X und dem Dissoziationsgrad α besteht für das Gleichgewicht die Beziehung:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = K_X. \quad (7)$$

Daher kann α aus K_X ermittelt werden.

Der Gleichgewichts-Molenbruch an NO_2 kann aus dem Gesamtdruck p^Σ und dem Gleichgewichts-Partialdruck p_{NO_2} ermittelt werden:

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\Sigma}. \quad (8)$$

4. Erhöhen wir die Temperatur des Systems von $T_0 = 298 \text{ K}$ auf T_1 , so wird sich der Druck im System aus zwei Gründen erhöhen:
- a) aufgrund der Temperaturerhöhung (ideales Gasgesetz);
 - b) aufgrund der Zunahme der Teilchenzahl (Dissoziation).

Da wir $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ bei $T_0 = 298 \text{ K}$ kennen, können wir $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ bei T_1 ermitteln:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0(T_1) = p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0(T_0) \cdot \frac{T_1}{T_0}. \quad (9)$$

Am Druckmessgerät lesen wir bei der Temperatur T_1 den Gesamtdruck $p_{T_1}^\Sigma$ ab. Wir kennen $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0(T_1)$ und p^Σ und suchen K_p und die Hilfsgröße p_x , aus welcher Größe sich alles übrige ergibt. Wir nutzen wiederum die Gleichungen 3 und 4 und setzen den Wert für $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0(T_1)$ ein. Das Gleichungssystem wird wiederum mit dem CAS-Programm gelöst.

5. Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion kann mittels der van't

Hoff-Gleichung ermittelt werden, die wir in der folgenden Form nutzen:

$$\frac{d \ln\{K\}}{d\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta_R H^0}{R}. \quad (10)$$

Trägt man $\ln\{K\}$ über $1/T$ auf, so liegen in vielen Fällen die Werte auf einer Geraden, deren Steigung $\Delta_R H^0$ enthält.

2 Experimenteller Aufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem doppelwandigen, thermostatisierten Metallgefäß ($V = 123,8 \text{ mL}$), das mit einer gasartunabhängigen Absolutdruck-Messstelle (Vacom Piezosens) und einem Thermistor (NTC833) zur Temperaturmessung ausgerüstet ist.

Die Piezosens-Druckmessstelle wird mit einer Versorgungsspannung von $U_V = 5 \text{ V}$ betrieben. Das Gerät weist einen Analogausgang aus, dessen Spannung U_A zur Berechnung des Druckes mit folgender Gleichung genutzt wird:

$$\frac{p}{\text{Millibar}} = \left(\frac{U_V}{U_A} - 0,1 \right) \cdot 1266. \quad (11)$$

Die Temperatur kann durch Messung des Widerstandes des Thermistors gemessen werden. Die Funktionsweise des Thermistors wird im Anhang 8.2 auf S. 7 erklärt.

3 Verwendete Geräte

1. Thermostatisierte Messzelle mit Drucksensor und Thermometer;
2. Thermostat;
3. Membranpumpe;
4. 2 Multimeter.

4 Verwendete Chemikalien

Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid (Druckstahlflasche mit Druckminderer).

5 Durchführung

1. Schalten Sie den Thermostaten ein und regeln Sie die Temperatur auf 25 °C.
2. Evakuieren Sie die Messzelle mittels der bereitgestellten Membranpumpe. Als Restdruck nehmen wir 10 mbar an.
3. Füllen Sie die Messzelle mit NO₂ bis ca. 300 mbar und evakuieren Sie erneut. Wir nehmen an, dass nunmehr 10 mbar NO₂ vorliegen.
4. Füllen Sie die Messzelle erneut bis zu einem Enddruck von 500 mbar.
5. Warten Sie, bis das Gas in der Zelle die Temperatur von 25 °C angenommen hat, und messen Sie nun den genauen Druck. Dies ist Ihr erster Datenpunkt.
6. Erhöhen Sie die Temperatur des Thermostaten um jeweils 10 °C und warten Sie jeweils ab, bis die Gastemperatur in der Zelle sich nicht mehr ändert. Messen Sie dann den Gasdruck. Als höchste Temperatur verwenden Sie bitte 85 °C. Eine höhere Temperatur sollten Sie **nicht** einstellen, um einen Überdruck in der Zelle zu vermeiden.

6 Auswertung und Diskussion

1. Fertigen Sie eine Tabelle mit der folgenden Struktur an (alle Druckangaben in Pa): Ermitteln Sie unter Nutzung der in dieser Skripte angegebenen Gleichungen

Tabelle 1: Messdaten und Auswertung zum Versuch T8 (Gasgleichgewicht)

$\frac{\theta}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	p^{Σ}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$	p_x	p_{NO_2}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	K_p	$\{K_p\}$	α	X_{NO_2}
-----------------------------------	----------------------	--------------	------------------------------	-------	-------------------	----------------------------	-------	-----------	----------	-------------------

chungen und mit Hilfe des CAS-Systems XCAS für alle Temperaturen die in die Tabelle einzutragenden Werte.

2. Tragen Sie die Größen p^{Σ} , $\{K_p\}$, α , X_{NO_2} und p_{NO_2} jeweils als Funktion der absoluten Temperatur graphisch auf.
3. Tragen Sie $\ln\{K_p\}$ über der reziproken absoluten Temperatur auf.

4. Ermitteln Sie die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ der Dissoziation von N_2O_4 unter Nutzung der van't Hoff-Gleichung.

7 Literatur

1. H. K. Roscoe und A. K. Hind, „The Equilibrium Constant of NO_2 with N_2O_4 and the Temperature Dependence of the Visible Spectrum of NO_2 : A Critical Review and the Implications for Measurements of NO_2 in the Polar Stratosphere“, *J. Atm. Chem.* **16**, 257-276, 1993.
2. J. S. Steinhart und S. R. Hart, „Calibration curves for thermistors“, *Deep-Sea Res.: Oceanogr. Abstr.*, **15**, 497-503, 1968.

8 Anhang

8.1 Das CAS-Programm XCAS

XCAS ist ein Computeralgebra-System (ähnlich Mathematica oder Maple) und frei erhältlich für alle gängigen Betriebssysteme unter folgender URL (anklickbarer Link):

<https://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~parisse/giac.html>.

1. Tragen Sie in die Befehlszeile von XCAS folgenden Text ein und bestätigen Sie mit Return:

```
solve(3*x - 4 = 9, x)
```

Sie erhalten als Antwort die exakte Lösung $\frac{13}{3}$. XCAS hat intern die Gleichung nach x aufgelöst und den exakten Wert berechnet.

2. Zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

```
solve([x+y=20, x-y=10], [x, y])
```

Sie erhalten als Antwort: $[x = 15, y = 5]$.

3. Viele Gleichungen lassen sich nicht exakt lösen. Beispiel:

```
solve(x * exp(x) = 1, x)
```

Sie erhalten als Antwort:

```
Unable to isolate x in x*exp(x)-1
```

In solchen Fällen kann XCAS eine näherungsweise Lösung mit dem Befehl `fsolve` („floating point solve,“) finden (die näherungsweise Lösung ist *beliebig* exakt):

```
fsolve(x * exp(x) = 1, x)
```

Sie erhalten als Antwort:

```
0.5671...
```

4. Sei $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 7725$ und $p^\Sigma = 11726$ (die Einheiten werden fortgelassen), dann finden wir p_x und K_p mit dem Befehl `fsolve` in folgendem simultanen Gleichungssystem:

```
{fsolve([4*px^2/(7725-px)=K_p, 7725+px=11726], [px, K_p]) }
```

Dann liefert XCAS:

```
[4001.0 17194.4]
```

als Lösungen für p_x und K_p (in dieser Reihenfolge).

8.2 Der Temperatursensor NTC-833

Der Sensor NTC-833 ist ein halbleiterbasierter Heißleiter (*Thermistor*) mit einem stark nicht-linearen Temperaturkoeffizienten. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem elektrischen Widerstand lässt sich geeignet durch die *Steinhart-Hart-Gleichung* wiedergeben [2]:

$$\frac{1}{T} = C_1 + C_2 \cdot \ln R + C_3 \cdot (\ln R)^3. \quad (12)$$

Der Verlauf der Funktion ist in der Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Die Koeffizienten sind in die Abbildung eingetragen.

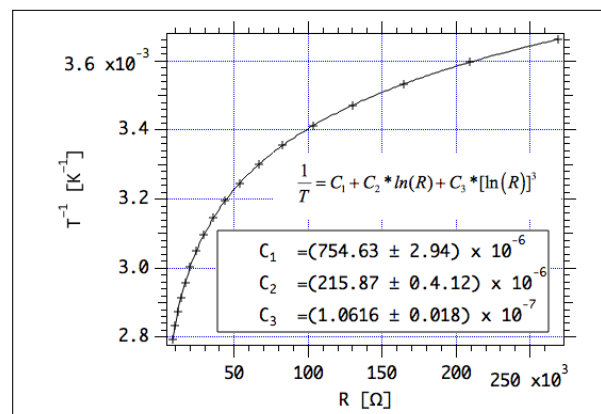


Abbildung 1: Steinhart-Hart-Gleichung für den Thermistor NTC833. Beachten Sie, dass die *reziproke* Kelvin-Temperatur über dem Widerstand in Ω aufgetragen ist (nicht $\text{k}\Omega$!)