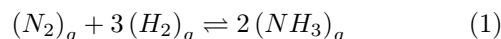


## Zusammenfassung

Im folgenden Versuch soll die Gleichgewichtskonstante der Ammoniaksynthese nach HABER-BOSCH unter verschiedenen Temperaturen ermittelt und damit die Standardbildungsenthalpie des Ammoniaks berechnet werden.

## 1 Chemische Grundlagen

Beim HABER-BOSCH-Verfahren wird Ammoniak direkt aus den Elementen, also Stickstoff und Wasserstoff unter hohen Temperaturen synthetisiert. Dabei läuft folgende Gleichgewichtsreaktion ab:



Diese wird im konkreten Fall mit einem industriellen Eisen-Katalysator beschleunigt (nicht verschoben!). Um die Gleichgewichtskonstante zu berechnen wird diese in Partialdrücken ausgedrückt. Dies ist legitim, da bei konstanten Temperaturen, Volumina und idealen Gasen aus der idealen Gasgleichung

$$pV = nRT \quad (2)$$

die Proportionalität von Druck und Stoffmenge folgt. Über das Gesetz von DALTON lässt sich nun der entsprechenden Partialdruck als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit schreiben. Letztendlich folgt der Zusammenhang

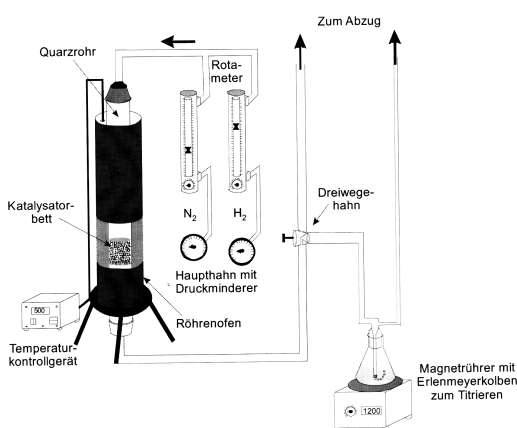


Abbildung 1: Versuchsaufbau

$$K_p (\bar{V}_{N_2}, \bar{V}_{H_2}, t, p, n_{NH_3}) = \frac{24,391 \frac{l}{mol} n_{NH_3} (\bar{V}_{N_2} + \bar{V}_{H_2})}{\bar{V}_{N_2}^{\frac{1}{2}} \bar{V}_{H_2}^{\frac{3}{2}} t p} \quad (3)$$

Nun folgt aus der VAN'T HOFFSchen Gleichung

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + c \quad (4)$$

Damit lässt sich die Standardbildungsenthalpie aus einer Messreihe berechnen, welche  $\ln K_p$  gegen  $\frac{1}{T}$  aufträgt. Gilt für die Regressionsgerade  $f(x) = mx + c$ , so folgt für die Standardbildungsenthalpie

$$\Delta_r H^0 = -Rm \cdot K \quad (5)$$

## 2 Versuch

### 2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau entsprach Abb. 1.

### 2.2 Versuchsdurchführung

Vor jeder Versuchsreihe wird die Temperatur am Ofen auf den gewünschten Wert (bei uns 500, 525, 550 und 575°C) eingestellt und einige Zeit gewartet, bis diese erreicht wurde. Dann werden die 4 Erlenmeyerkolben mit jeweils 50 ml 0,0005-normaler Schwefelsäure gefüllt und mit 5 Tropfen Methylrot-Lösung versetzt. Daraufhin wird der gewünschte Gasfluss an den Rotametern eingestellt, ein Erlenmeyer in die Apparatur eingespannt und der Dreiweghahn umgestellt. Die Zeit bis zum Umschlag des Indikators von Rot nach Zitronengelb wird gemessen. Als Farbreferenz dient hierbei eine Probe der Schwefelsäure, welche im Vorraus mit 2,5 ml Natronlauge titriert wurde. Auf diese Weise werden bei 4 Temperaturen jeweils 4 Messungen bei unterschiedlichen Gasflüssen durchgeführt.

## 3 Auswertung

### 3.1 Daten

Siehe Anhang.

### 3.2 Rechnungen

1. Da der Messwert bei einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  offenbar inkonsistent zur erwarteten Geraden ist, werden nur die Werte der restlichen drei Temperaturen zur Regression benutzt. Deren Steigung wird zu  $m \approx 1929$  bestimmt. Es folgt mit Gleichung (5)

$$\Delta_r H^0 = -Rm \cdot K \approx -8,314472 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1929 \cdot \text{K} \approx -16039 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx -16,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (6)$$

Der Literaturwert der Standardbildungsenthalpie des Ammoniaks ist  $\Delta_r H_L^0 = -46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Damit ergibt sich ein relativer Fehler von  $\delta = \frac{-46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 16,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \approx 0,652 = 65,2\%$ .

Dieser Fehler kann kaum durch Akkumulation von Messfehlern erklärt werden. Es scheint also ein Problem systematischer oder methodologischer Natur vorzuliegen. Da die Messungen bei Temperaturen um  $500^{\circ}\text{C}$  anscheinend durch einen unbekanntem Effekt stark beeinflusst werden, liegt die Vermutung nahe, dass die zu erwartende Gerade durch diesen Einbruch bei  $500^{\circ}\text{C}$  "nach unten gezogen" wird (auch zu erkennen am Messwert bei  $525^{\circ}\text{C}$ , der ebenfalls unter der erwarteten Geraden liegt).

2. Wir berechnen daher eine weitere Regressionsgerade auf Basis der beiden Messwerte bei  $550^{\circ}\text{C}$  und  $575^{\circ}\text{C}$ . Hier ergibt sich eine Steigung von  $m \approx 3231$  und folglich

$$\Delta_r H^0 = -Rm \cdot K \approx -8,314472 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 3231 \cdot \text{K} \approx -26864 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx -26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (7)$$

Schließlich ergibt sich ein relativer Fehler von  $\delta = \frac{-46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \approx 0,417 = 41,7\%$ .

Dieses Ergebnis unterstützt unsere Vermutung, dass eine Störung bei  $500^{\circ}\text{C}$  (Verunreinigter Katalysator verschiebt das Gleichgewicht?) die erwartete Gerade in dieser Umgebung nach unten krümmt und daher falsche Bildungsenthalpien berechnet werden. Hätte man weitere Messpunkte bei höheren Temperaturen durchgeführt wäre die Störung der Geraden vermutlich weiter zurückgegangen, sodass sich letztendlich die richtige Steigung eingestellt hätte.

### 3.3 Fehlerdiskussion

Folgende Effekte können das Ergebnis zusätzlich verfälscht haben:

- Die Maßlösung wurde während des Versuches neu angesetzt. Daher können minimale Unterschiede in der Konzentration Fehler bei der Titration nach sich ziehen.
- Bei der Titration mit visueller Endpunkterkennung (Farbumschlag) lassen sich Ungenauigkeiten nicht vermeiden.
- Die vom Ammoniak durchströmte Strecke ist relativ kurz. Daher besteht die Möglichkeit, dass nicht der gesamte Ammoniak mit Wasser zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen reagiert hat.
- Bei der Abmessung des Volumens der Maßlösung können Messfehler auftreten.
- Die Rotameter sind vor allem bei niedrigen Flussgeschwindigkeiten äußerst unpräzise (starkes Schwanken). Daher rührt vermutlich auch die generelle Abweichung des Messwertes beim niedrigsten Fluss der beiden Gase.
- Der Ausschlag der Messung bei  $500^{\circ}\text{C}$  kann nicht durch die Akkumulation von Messfehlern erklärt werden. Es handelt sich also entweder um einen methodologischen Fehler, oder aber um einen Effekt, der die Interaktion des Katalysators mit dem Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur betrifft. *Dieser Ausschlag wurde auch von anderen Gruppen beobachtet.*
- Die Temperaturschritte hätten auf größere Werte festgelegt werden müssen, um eine höhere Abdeckung des Temperaturbereiches zu erzielen und damit die Messfehler zu verringern.
- Die Genauigkeit einer Regression durch drei bzw. zwei Punkte ist a priori nicht besonders hoch.