

Knoch, Anastasiya

Petri, Guido

(Gruppe 11)

Datum der Durchführung:

08.12.2015

Datum der Korrektur:

02.02.2016

Praktikum „Physikalische Chemie“

I. Thermodynamik

„Homogenes Gleichgewicht“

## 1. Aufgabenstellung

Es soll die charakteristischen thermodynamischen Größen ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) bei Normalbedingungen ( $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ) für das Gleichgewicht zwischen der Lacton- und der Zwitterionen-Struktur des Farbstoffes Rhodamin B in Ethanol und Butanol als Lösungsmitteln bestimmt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Gleichgewicht ist die freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) gleich 0. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  steht in folgender Beziehung zur freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K . \quad (1)$$

Wobei ist  $R$  – universelle Gaskonstante ( $8,31447 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ );  $T$  – absolute Temperatur, K.

Mit der Gleichung 1 kann aus der freien Standardreaktionsenthalpie die Lage des Gleichgewichts geschlossen werden. Außerdem kann  $\Delta G^\circ$  nach Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  über das Massenwirkungsgesetz berechnet werden.

Die Zusammenhang zwischen den freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$ , die Entropieänderung des Systems  $\Delta S^\circ$  und der Umgebung  $\Delta H^\circ/T$  unter Standardbedingungen liefert die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ . \quad (2)$$

Das Minuszeichen drückt das Gegeneinanderwirken von Enthalpie und Entropie aus.

Der Zustand der reinen Stoffe bei dem Druck 1 bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ) und beliebigen Temperaturen wird Standardzustand genannt. Der Zustand der reinen Stoffe unter den Normalbedingungen (bei  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  und  $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ ) wird für die Tabellierung genommen.

Die Reaktionen, bei denen bei konstantem Druck die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ < 0$  ist, werden als exotherme Reaktionen bezeichnet. Die Reaktionen, bei denen  $\Delta H^\circ > 0$ , sind endotherm. Die Reaktionsenthalpie entspricht der ausgetauschten Wärmemenge. Im ersten Fall wird die Wärme an der Umgebung abgegeben, im zweiten – aus der Umgebung aufgenommen.

Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion zugunsten der Ausgangsstoffe. Bei einer endothermen Reaktion verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Produkte.

Reaktionen mit  $\Delta G^\circ < 0$  sind exergonisch und laufen freiwillig ab. Solche Reaktionen können die Triebkraft für andere Prozesse liefern oder Arbeit verrichten. Reaktionen mit  $\Delta G^\circ > 0$  sind endergonisch und können nur ablaufen, wenn Arbeit verrichtet wird. Falls sich eine Reaktion im Gleichgewicht befindet, ist sie weder exergonisch noch endergonisch. Sie läuft in keine Richtung von selbst weiter.

Um die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante graphisch darzustellen, wird die Gleichung 1 in die Gleichung 2 eingesetzt. Wir erhalten

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (3)$$

Dann wird  $1/T$  gegen  $\ln K$  graphisch aufgetragen. Sind bei der untersuchten Temperatur die Reaktionsenthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) und die Reaktionsentropie ( $\Delta S^\circ$ ) konstant, ist der Graph eine Gerade. Dann kann der Wert von  $\Delta H^\circ$  aus der Steigung und der Wert von  $\Delta S^\circ$  aus dem Achsenabschnitt ermittelt werden.

In dem Versuch für die photometrische Bestimmung von  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  wird der Laserfarbstoff Rhodamin B benutzt. In der Lösung liegt er in der farblosen Form (Lacton  $L$ ) und in der farbigen Form (polare Zwitterion  $Z^\pm$ ). Die beide Formen befinden sich im Gleichgewicht:  $Z \leftrightarrow L$  und bei der Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht, da die Konzentrationen von Ionen sich ändern werden. Das Adsorptionsspektrum von Rhodamin B ist in der Abbildung 1(Quelle: [2]) angezeigt.

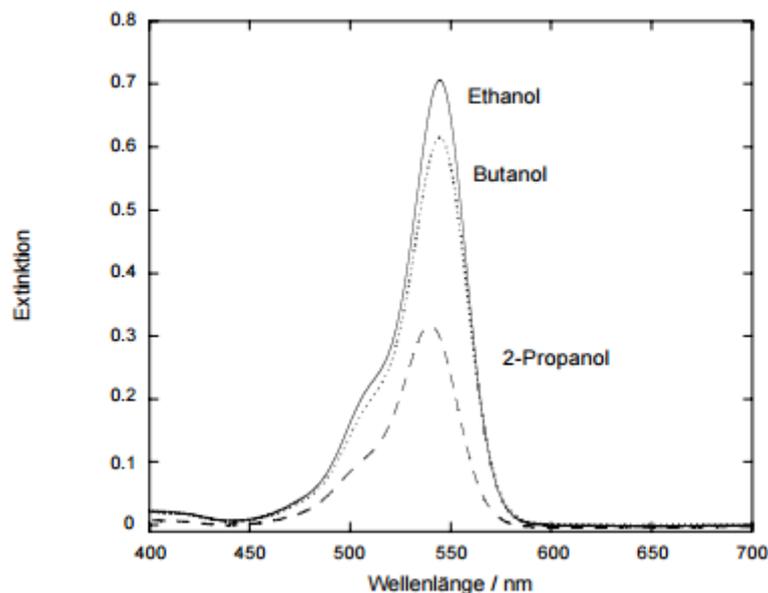


Abbildung 1(Quelle: [2]): Absorptionsspektrum von Rhodamin B in unterschiedlichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur.

### 3. Versuchsdurchführung

Vor Beginn des Versuchs wird der Spektrometer eingeschaltet, damit er sich aufwärmen kann. Dann sollen die Handschuhe angezogen werden, da das Rhodamin-B ein gesundheitsschädlicher Farbstoff ist. Es soll auch beachtet werden, dass zur Entsorgung ein spezielles Abfallgefäß benutzt wird. Zuerst wird die Küvette auf drei viertel mit Hilfe der Pasteur Pipette mit der Rhodamit B in Ethanol aufgefüllt. Dann wird der Rührfisch

reingeworfen und die Deckel mit dem Thermoelement eingesetzt. Zunächst wird der Spektrometer kalibriert. Dafür wird die Küvette mit dem reinen Ethanol auf drei viertel aufgefüllt, mit der Deckel verschlossen und in den Strahlengang eingestellt. Der sichtbare Lichtfleck auf der Skala soll so eingestellt werden, dass beim geschlossenen Strahlengang die Transmission gleich 0 ist (Extinktion ist dann unendlich) und beim geöffneten Strahlengang die Transmission gleich 100% ist (in diesem Fall ist die Extinktion gleich 0). Nach der Kalibrierung wird die Küvette mit dem Rhodamin B in Ethanol in den Strahlengang eingestellt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wird der Strahlengang geöffnet und die Werte für die Transmission und die Extinktion notiert. Dann werden der Thermostat und der Rührfisch eingeschaltet und die Transmission (bzw. Extinktion) im Temperaturbereich von 22 °C bis 50 °C alle 2 Grad nach der Gleichgewichtseinstellung abgelesen. Der Versuch wird danach mit dem Rhodamin B in Butanol wiederholt.

Die schematische Darstellung des Spektrometers ist in der Abbildung 2 (Quelle: [2]) dargestellt.

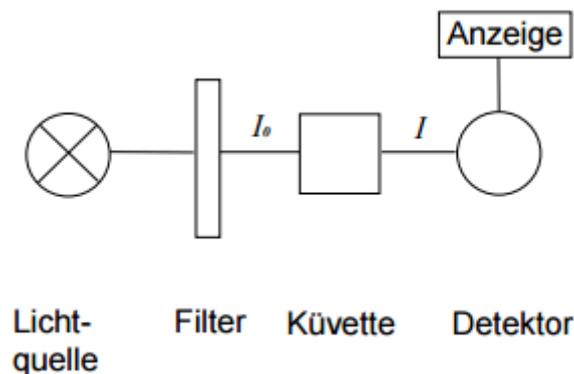


Abbildung 2(Quelle: [2]): Die schematische Darstellung des Spektrometers. Die Probe befindet sich in der Küvette.  $I$  und  $I_0$  sind die Intensitäten des Lichtes vor dem Hindernis und nach dem Hindernis.

Die Durchlässigkeit eines Stoffes für einfallendes Licht bezeichnet sich als Transmission  $T$ :

$$T = \frac{I}{I_0} . \quad (4)$$

Hier ist  $I$  – Intensität des Lichtes vor dem Hindernis und  $I_0$  – Intensität des Lichtes nach dem Hindernis.

Dabei ist  $(1 - T)$  die Absorption. Die Extinktion kann aus dem Wert für Transmission nach der Gleichung 5 ausgerechnet werden:

$$E = - \lg T . \quad (5)$$

#### 4. Auswertung der Messergebnisse

##### Messung mit Rhodamin B in Ethanol

Zuerst wird die Extinktion reiner Zwitterionen ( $E(100\%)$ ) in Ethanol nach der Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d. \quad (6)$$

Hier ist  $\varepsilon$  - der molare Absorptionskoeffizient ( $13 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ),  $c$  – die Konzentration des Farbstoffs ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) und  $d$  – die optische Schichtdicke (0,01 m).

$$E(100\%) = 13 \cdot 10^6 \text{ l/(mol}\cdot\text{m)} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1,07}{0,7} \text{ mol/l} \cdot 0,01 \text{ m} = 1,590$$

Es wurde der Faktor  $\frac{1,07}{0,7}$  bei Konzentration des Farbstoffs berücksichtigt, da der Wert für die Extinktion bei  $25^\circ\text{C}$   $E = 1,07$  (wird über den gemessenen Werte durch Interpolation bestimmt) etwas größer ist als der Literaturwert  $E_{Lit} = 0,7$  (wird durch die Abbildung 1 bestimmt). Die Anfangskonzentration von Rhodamin B in Ethanol war also höher als es zu erwarten war.

Der relative Anteil der Zwitterionen bei verschiedenen Temperaturen wird nach der Gleichung 7 ausgerechnet:

$$\frac{[Z]}{[Z] + [L]} = \frac{E(T) \cdot \rho(25^\circ\text{C})}{E(100\%) \cdot \rho(T)} \quad (7)$$

Hier ist  $\rho(T)$  – der Dichte des Lösungsmittels bei bestimmten Temperaturen,  $\text{g/cm}^3$ ,  $\rho(25^\circ\text{C})$  – der Dichte des Lösungsmittels bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{g/cm}^3$ ,  $E(T)$  – die bei der Messung abgelesenen Werte von Extinktion bei bestimmten Temperaturen.

$$\text{Beispielrechnung für } T = 22^\circ\text{C}: \frac{[Z]}{[Z] + [L]} = \frac{E(22^\circ\text{C}) \cdot \rho(25^\circ\text{C})}{E(100\%) \cdot \rho(22^\circ\text{C})} = \frac{1,1 \cdot 0,7851 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{1,590 \cdot 0,7877 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,690$$

Anteil von Rhodamin B in L-Form:  $1 - 0,690 = 0,31$

Die ausgerechneten Werte von relativen Anteil der Zwitterionen und der Lactonen in Ethanol als Lösungsmittel sind in der Tabelle 1 im Anhang gesammelt.

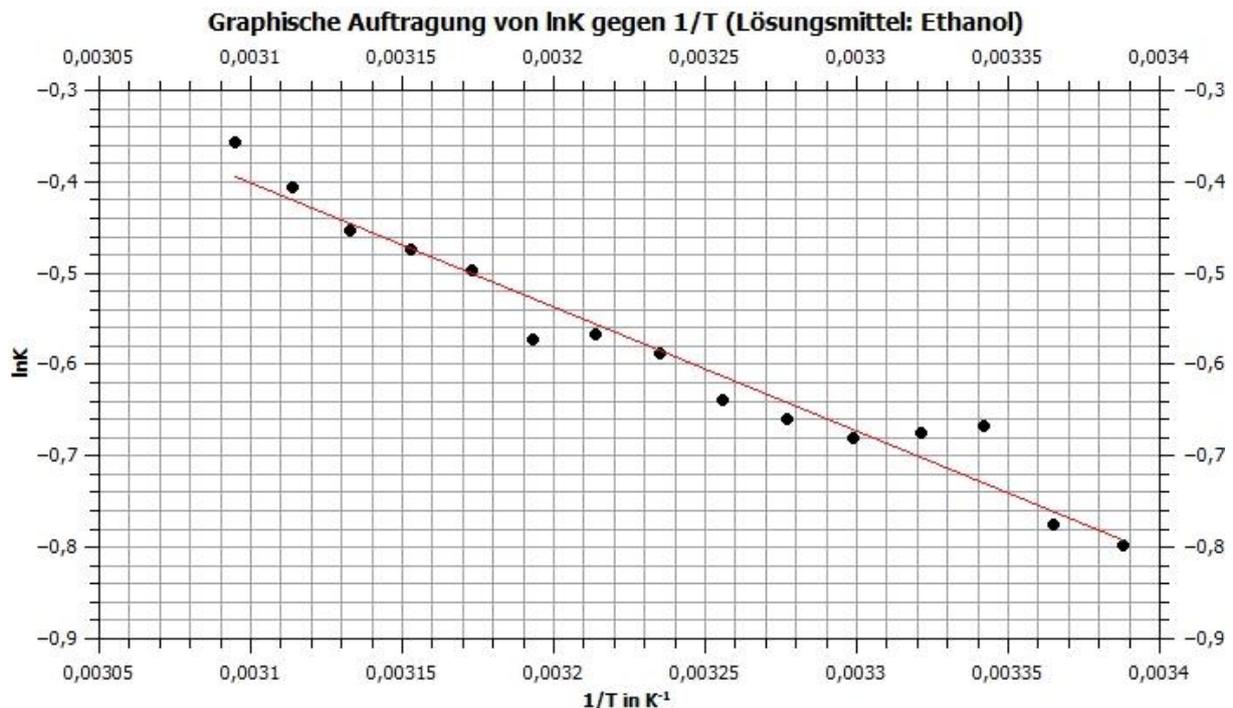
$$\begin{aligned} \text{Die Gleichgewichtskonstante } K \text{ ist dann: } K &= \frac{[L]}{[Z]} = \frac{c(\text{Rhodamin B}) \cdot \frac{1,07}{0,7} \cdot (\text{rel. Anteil der Zwitterionen})}{c(\text{Rhodamin B}) \cdot \frac{1,07}{0,7} \cdot (\text{rel. Anteil der Lactonen})} \\ &= \frac{(\text{rel. Anteil der Zwitterionen})}{(\text{rel. Anteil der Lactonen})} \end{aligned}$$

Beispielrechnung der Gleichgewichtskonstante bei  $22^\circ\text{C}$ :

$$K(22^\circ\text{C}) = \frac{0,310}{0,690} = 0,450$$

Die Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei den gemessenen Temperaturen sind in der Tabelle 2 im Anhang dargestellt.

Dann wird  $1/T$  gegen  $\ln K$  graphisch aufgetragen (Graph 1):



Graph 1: Graphische Darstellung von  $\ln K$  als Funktion der Temperatur

Laut der Gleichung 3 werden  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  jeweils von der Steigung und dem Achsenabschnitt der erhaltenen Gerade bestimmt:

$$-\frac{\Delta H^\circ}{R} = -1,357 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 11,28 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} = 3,806$$

$$\Delta S^\circ = 31,65 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  bei 298,15 K lässt sich aus der Gleichung 1 berechnen:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31447 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln(0,486) = 1788,68 \text{ J/mol}$

Der Wert für die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei 298,15 K (25°C) wurde aus der Tabelle 2 im Anhang mit Hilfe der Interpolation bestimmt.

#### Messung mit Rhodamin B in Butanol

Nach der Gleichung 6 (Lambert-Beerschen Gesetzes) ist die Extinktion reiner Zwitterionen in Butanol:  $E(100\%) = 13 \cdot 10^6 \text{ l/(mol}\cdot\text{m)} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,595}{0,62} \text{ mol/l} \cdot 0,01 \text{ m} = 0,998$

Der relative Anteil der Z-Form von Rhodamin B bei jeder Temperatur wird nach der Gleichung 7 bestimmt und in die Tabelle 3 im Anhang eingetragen.

$$\text{Beispielrechnung für } T = 22 \text{ }^\circ\text{C: } \frac{[Z]}{[Z] + [L]} = \frac{E(22^\circ\text{C}) \cdot \rho(25^\circ\text{C})}{E(100\%) \cdot \rho(22^\circ\text{C})} = \frac{0,61 \cdot 0,8060 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{0,998 \cdot 0,8082 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,610$$

Anteil von Rhodamin B in L-Form:  $1 - 0,610 = 0,39$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist dann: 
$$K = \frac{[L]}{[Z]} = \frac{c(\text{Rhodamin B}) \cdot \frac{1,07}{0,7} \cdot (\text{rel. Anteil der Zwitterionen})}{c(\text{Rhodamin B}) \cdot \frac{1,07}{0,7} \cdot (\text{rel. Anteil der Lactonen})}$$

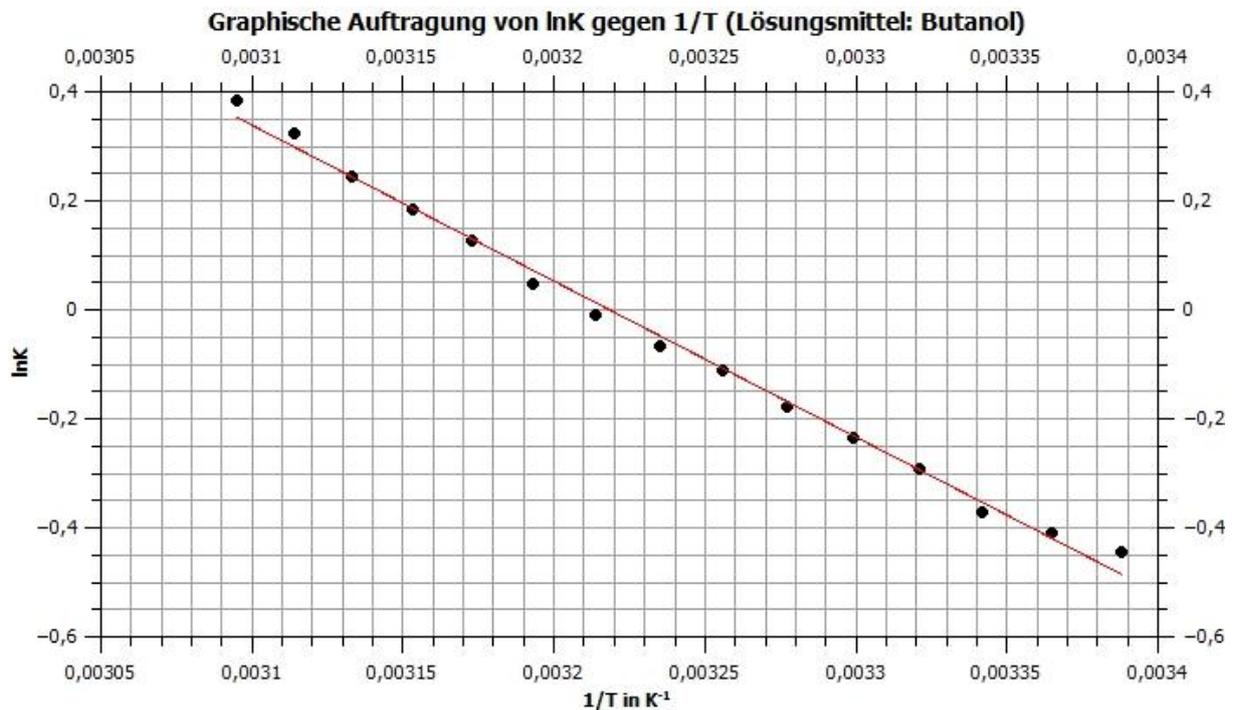
$$= \frac{(\text{rel. Anteil der Zwitterionen})}{(\text{rel. Anteil der Lactonen})}$$

Beispielrechnung der Gleichgewichtskonstante bei 22 °C:

$$K(22^\circ\text{C}) = \frac{0,390}{0,610} = 0,640$$

Die Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei jeder Temperatur sind in der Tabelle 4 im Anhang gesammelt.

Auf dem Graph 2 wird die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur dargestellt.



Graph 2: Graphische Darstellung von  $\ln K$  als Funktion der Temperatur

Laut der Gleichung 3 werden  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  ermittelt:

$$-\frac{\Delta H^\circ}{R} = -2,862 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 23,80 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} = 9,21$$

$$\Delta S^\circ = 76,58 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Aus der Gleichung 1 ist die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  bei 298,15 K:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,31447 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 298,15\text{K} \cdot \ln(0,678) = 963,34 \text{ J/mol}$$

## 5. Fehlerbetrachtung

Zu möglichen quantitativen Fehler zählt falsche Anfangskonzentration von Rhodamin B Lösung, der Ablesefehler, nicht genug große Geschwindigkeit der Rührfisch. Die

Temperierung der Küvette kann trotz der Deckel zur Verdunstung der Lösung bringen, was die Konzentration beeinflussen kann. Schnelle Heizung der Lösung durch Thermostat kann auch zum Fehler führen, da das Gleichgewicht sich noch nicht vollständig eingestellt hat.

Die quantitativen Fehler können auch ausgerechnet werden:

Bei der Messung in Ethanol als Lösungsmittel:

$$\text{Der relative Fehler } \delta H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{H^\circ} = \left| \frac{77,984}{-1357} \right| \cdot 100\% = 5,75 \%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta(\Delta H^\circ) = \Delta H^\circ \cdot \delta H^\circ = \pm 0,649 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Der relative Fehler } \delta S^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{S^\circ} = \left| \frac{0,253}{3,806} \right| \cdot 100\% = 6,65 \%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta(\Delta S^\circ) = \Delta S^\circ \cdot \delta S^\circ = \pm 2,105 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Bei der Messung in Butanol als Lösungsmittel:

$$\text{Der relative Fehler } \delta H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{H^\circ} = \left| \frac{56,510}{-2862} \right| \cdot 100\% = 1,97 \%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta(\Delta H^\circ) = \Delta H^\circ \cdot \delta H^\circ = \pm 0,469 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Der relative Fehler } \delta S^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{S^\circ} = \left| \frac{0,183}{9,210} \right| \cdot 100\% = 1,99 \%$$

$$\text{Absoluter Fehler: } \Delta(\Delta S^\circ) = \Delta S^\circ \cdot \delta S^\circ = \pm 1,524 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Die Fehler bei der Messung mit Rhodamin B in Butanol sind viel kleiner als die Fehler bei der Messung in Ethanol als Lösungsmittel.

Die freie Reaktionsenthalpie kann auch nach der Gleichung 2 (Gibbs-Helmholz-Gleichung) berechnet werden:

$$\text{Für die erste Messungsreihe (Ethanol als Lösungsmittel): } \Delta G^\circ = 11,28 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot 31,65 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 967,67 \text{ J/mol}$$

$$\text{Für die zweite Messungsreihe (Butanol als Lösungsmittel): } \Delta G^\circ = 23,80 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot 76,58 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 1843,55 \text{ J/mol}$$

Die Abweichung von  $\Delta G^\circ$  für die erste Messung ist ziemlich klein. Für die zweite Messreihe tritt eine große Abweichung auf, da bei der Benutzung der Gibbs-Helmholz-Gleichung findet die Fehlerfortpflanzung für  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  statt.

## 6. Zusammenfassung

Bei dem Versuch wurden die thermodynamische Größe  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  bei einer Temperatur von 298,15 K für das Gleichgewicht zwischen den zwei Strukturen der Rhodamin B in der Lösung (Lacton L und Zwitterion  $Z^\pm$ ) bestimmt. Als Lösungsmittel wurden Ethanol und Butanol ausgewählt. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 5 gesammelt.

Lösungsmittel	von	$\Delta H^\circ \pm \Delta(\Delta H^\circ)$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ \pm \Delta(\Delta S^\circ)$ , J/(mol·K)	$\Delta G^\circ$ , J/mol
Rhodamin B				
Ethanol		$11,28 \pm 0,649$	$31,65 \pm 2,105$	1788,68
Butanol		$23,80 \pm 0,469$	$76,58 \pm 1,524$	963,34

Tabelle 5: Die ermittelten Werte

Die Messung wurde bei konstantem Druck durchgeführt. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ > 0$  ist, deswegen wird die Reaktion  $Z \leftrightarrow L$  als endotherme Reaktionen bezeichnet (die Wärme wurde aus der Umgebung ausgenommen). Da die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ > 0$  ist, handelt es sich um eine endergonische Reaktion. An solchen Reaktionen muss die Nutzarbeit verrichtet werden (in unserem Fall – Lichtenergie).

### Quellen

- [1] P. W. Atkins: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Wiley-VCH 1996. Kapitel 3 „Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik“, Abschnitt 2
- [2] Praktikumsskript; Versuch Homogenes Gleichgewicht; **WS 2014**; *TU-Berlin*, S. 31-36

## Anhang

T, °C	Lösungsmittel: Ethanol	
	Relativer Anteil der Z-Form	Relativer Anteil der L-Form
22	0,690	0,310
24	0,685	0,315
26	0,661	0,339
28	0,663	0,337
30	0,664	0,336
32	0,659	0,341
34	0,654	0,346
36	0,643	0,357
38	0,638	0,362
40	0,640	0,360
42	0,622	0,378
44	0,617	0,383
46	0,612	0,388
48	0,600	0,400
50	0,588	0,412

Tabelle 1: Relativer Anteil von Rhodamin B in Z- und L-Form in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen

T, °C	Gleichgewichtskonstante K	lnK
22	0,450	-0,798
24	0,460	-0,776
26	0,513	-0,668
28	0,509	-0,675
30	0,501	-0,681
32	0,517	-0,660
34	0,528	-0,638
36	0,555	-0,588
38	0,567	-0,567
40	0,564	-0,573
42	0,609	-0,497
44	0,622	-0,475
46	0,635	-0,454
48	0,667	-0,406
50	0,699	-0,357

Tabelle 2: Die Gleichgewichtskonstante K und lnK bei den gemessenen Temperaturen (Ethanol als Lösungsmittel)

T, °C	Lösungsmittel: Butanol	
	Relativer Anteil der Z-Form	Relativer Anteil der L-Form
22	0,610	0,390
24	0,600	0,400
26	0,592	0,408
28	0,573	0,427
30	0,559	0,441
32	0,545	0,455
34	0,528	0,472
36	0,516	0,484
38	0,502	0,498
40	0,488	0,512
42	0,468	0,532
44	0,454	0,546
46	0,440	0,560
48	0,420	0,580
50	0,410	0,595

Tabelle 3: Relativer Anteil von Rhodamin B in Z- und L-Form in Butanol bei verschiedenen Temperaturen

T, °C	Gleichgewichtskonstante K	lnK
22	0,640	-0,445
24	0,665	-0,408
26	0,690	-0,371
28	0,746	-0,293
30	0,790	-0,236
32	0,836	-0,179
34	0,896	-0,110
36	0,937	-0,066
38	0,991	-0,009
40	1,05	0,049
42	1,135	0,126
44	1,202	0,184
46	1,274	0,243
48	1,381	0,323
50	1,466	0,383

Tabelle 4: Die Gleichgewichtskonstante bei den gemessenen Temperaturen (Butanol als Lösungsmittel)