

# 学生实验报告

实验名称： 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定

班级： 应化 180      姓名： 刘照清      学号： 10183791

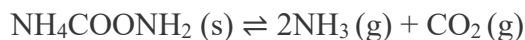
实验时间： 2020 年 3 月 20 日

## 一. 实验目的：

1. 测定氨基甲酸铵的分解压力，并求得反应的标准平衡常数和有关热力学函数
2. 掌握空气恒温箱的结构原理及其使用

## 二. 实验原理：

氨基甲酸铵极易分解，其分解过程可表示为：



设反应中产生的气体为理想气体，则其标准平衡常数  $K^\ominus$  可表达为

$$K^\ominus = \left(\frac{2}{3} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{1}{3} \frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{4}{27} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^3$$

式中  $p$  为平衡总压

因此，测得一定温度下的平衡总压后，即可根据上式算出此温度下反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。氨基甲酸铵分解是一个热效应很大的吸热反应，温度对平衡常数的影响比较灵敏。但当温度的变化范围不大时，按平衡常数与温度的关系式，可得：

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

因此，只要测出几个不同温度下的  $K^\ominus$ ，以  $\ln K^\ominus$  对  $1/T$  作图，由所得直线的斜率即可求得实验温度范围内的  $\Delta_r H_m^\ominus$

之后可以利用如下方法算出反应的相关热力学函数：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

本实验用空气恒温箱来设定温度，用静态法测定平衡总压力。实验时先将系统抽空，然后让样品在恒温箱的温度下分解，此时零压计右管上方为样品分解得到的气体。通过活塞 2、3 不断放入适量空气于零压计左管上方，使零压计中的液面始终保持相平。待分解反应达到平衡后，从外接的数字压力计测出零压计左管上方的气体压力，即为该温度下氨基甲酸铵的分解压力

## 三. 仪器和试剂：

试剂：氨基甲酸铵（固体粉末）

仪器：空气恒温箱，样品瓶，数字式低真空压差计，硅油零压计，真空泵等

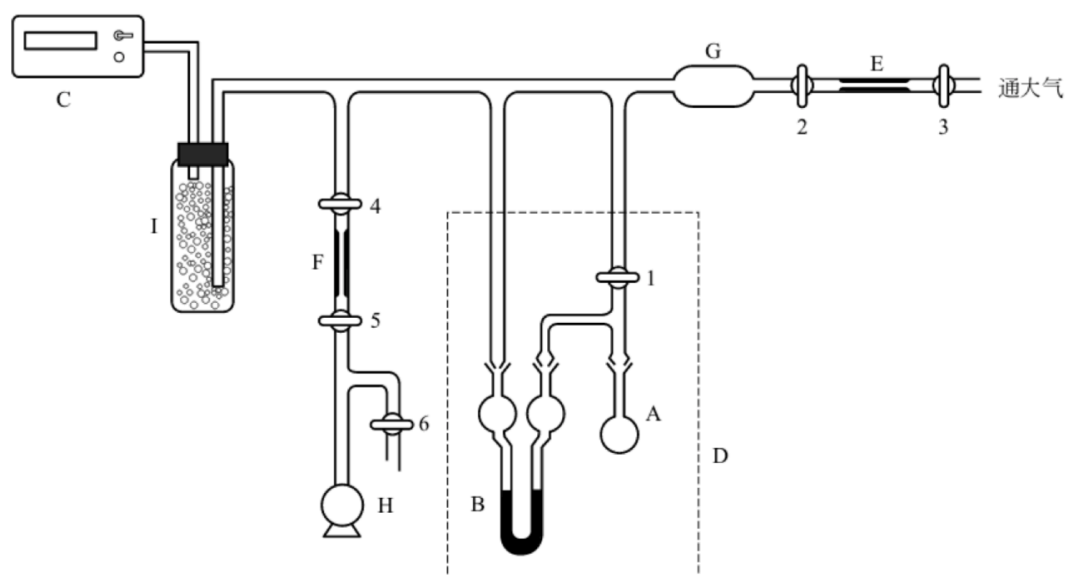


图 4-25 分解压测定装置

A—样品瓶；B—零压计；C—数字压力计；D—空气恒温箱；E、F—毛细管；G—缓冲管；  
H—真空泵；I—氨吸收瓶；1~6—真空活塞

#### 四. 实验步骤:

1. 将三通活塞旋至两通位置，使数字式低真空测压仪与大气相通，预热 10 分钟后按置零键，使测压仪示值为零，将单位转换开关打到 kPa。

2. 打开活塞 1，关闭其余所有活塞；启动真空泵，再缓缓打开活塞 4、5，并将三通活塞缓缓旋至测压仪仅与测压系统相通而与大气不通，使系统逐步抽真空；约 5 分钟后，关闭活塞 5、4。

3. 关闭活塞 1，氨基甲酸铵分解速度加快，零压计右液面开始下降，出现了压差。为了消除零压计中的压差，维持零压，先将活塞 3 旋转 180 度，使空气进入毛细管 E，再将活塞 2 旋转 180 度，此时毛细管 E 中的空气经过缓冲管 G 降压后进入零压计左管上方。如此反复操作，直至零压计中液面基本相平。

4. 调节空气恒温箱温度为  $25.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ （系统加热前应先打开恒温箱内的风机。升温时加热电压为 180V 左右，恒温时电压为 50~100V 左右。因为空气热容较小，所以恒温精度要求为  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。）

5. 随着温度升高，零压计中右液面不断降低。按照步骤 3 所述方法反复操作活塞 2、3（若空气放入过多导致左液面低时亦可按照同样方法操作活塞 4、5），最终使零压计中左右液面完全相平，且在所设定温度下不随时间而改变，则证明氨基甲酸铵分解已达平衡，记录下测压仪所显示的平衡总压差  $\Delta p$ 。

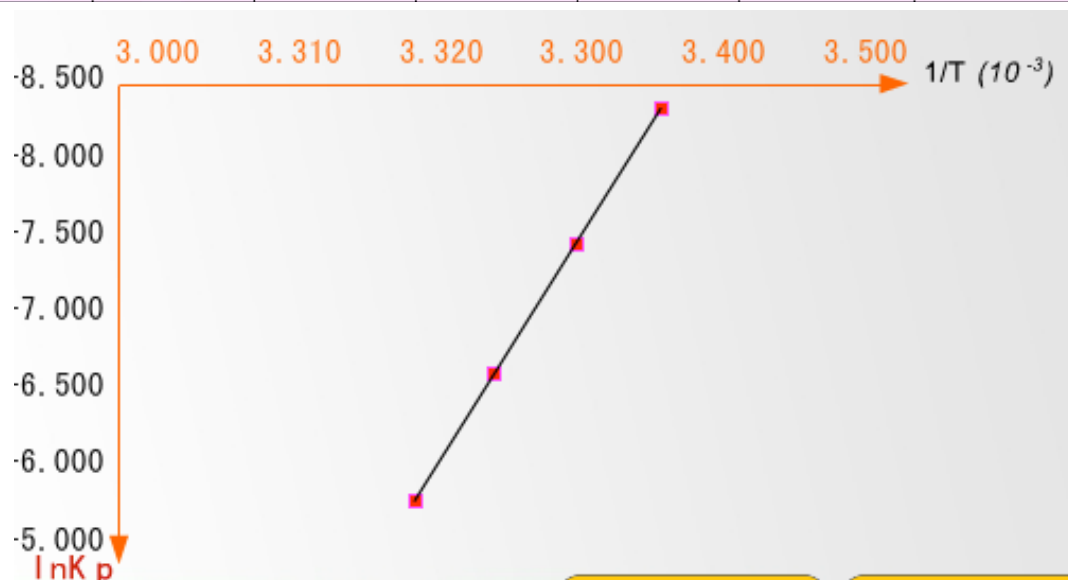
6. 将空气恒温箱分别调到  $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ ，同上述实验步骤操作，记录各温度下平衡总压差。

7. 先打开活塞 6 通大气，然后关闭真空泵。记录实验室当前大气压。

## 五. 数据记录与处理

室温  $t_{\text{室}} = 21^\circ\text{C}$  大气压读数  $p_{\text{读}} = 101.42 \text{ kPa}$  经校正大气压  $p_{\text{正}} = 101.63 \text{ kPa}$

温度 $t/^\circ\text{C}$	$\Delta p/\text{kPa}$	$K_p (10^{-4})$	$1/T (10^{-3})$	$\ln K_p$	$\Delta_r G_m (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
25	-89.79	2.459	3.354	-8.311	20.602	0.459
30	-84.85	7	3.299	-7.264	18.31	0.459
35	-78.11	19.276	3.245	-6.251	16.017	0.459
40	-68.99	51.517	3.193	-5.268	13.717	0.459



计算示例:

例:  $25^\circ\text{C}$  时,  $p = p_{\text{正}} + \Delta p = 101.63 - 89.79 = 11.84 (\text{kPa})$

$$K_p = \frac{4}{27} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^3 = \frac{4}{27} \left( \frac{11.84}{100} \right)^3 = 2.459 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -RT \ln K_p = -8.3145 \times (273.15 + 25) \times \ln(2.459 \times 10^{-4}) \\ &= 2.06 \times 10^4 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 20.6 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

以  $\ln K_p$  对  $1/T$  作图, 由直线斜率求出  $25 \sim 40^\circ\text{C}$  氨基甲酸铵分解反应的焓变

$$\Delta_r H_m = 157.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

$$\text{所以: } \Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = 0.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

## 六. 思考题:

1. 在一定温度下, 氨基甲酸铵的用量多少对分解压力有什么影响?

答: 固体数量多少对平衡分解压力没有影响, 因为氨基甲酸铵固体的量不影响化学反应的平衡, 并且其体积相比容器体积可以忽略不计。

2. 装置中毛细管 E 和 F 各起什么作用？为什么在系统抽真空时必须将活塞 1 打开？否则会引起什么后果？

答：E 和 F 用于减少单次充入或抽出空气的量，防止一次充入或抽出的空气过多导致硅油脱离零压计。若不打开活塞 1，会使零压计中硅油冲出零压计污染系统。

3. 本实验为什么要用零压计？零压计中液体为什么选用硅油？

答：零压计用以传递压力，然后可在系统外用 U 型汞压计测量压强。选用硅油是因为它密度小，蒸气压低，且不与实验药品发生反应。

## 七. 分析与讨论

1. 由于  $\text{NH}_4\text{COONH}_2$  易吸水,故在制备及保存时使用的容器都应保持干燥。若  $\text{NH}_4\text{COONH}_2$  吸水，则生成  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，就会给实验结果带来误差。

2. 本实验的装置与测定液体饱和蒸气压的装置相似，故本装置也可以用来测定液体的饱和蒸气压

3. 氨基甲酸铵极易分解，所以无商品销售，需要在实验前制备。方法如下：在通风柜内将钢瓶中的氨合二氧化碳在常温下同时插入一塑料袋中，一段时间后在塑料袋内壁上即附着有氨基甲酸铵的白色结晶