



氨基甲酸銨分解平衡常數測定

物理化學實驗室



本实验是化学平衡研究中的一个经典实验。通常化学平衡实验的基本原则是：在一定条件下，当系统达到化学平衡时，存在一个平衡常数。因而，只要在系统达到化学平衡后，对平衡系统的温度、压力、组成进行测量，则由测量结果可计算反应的表现平衡常数。根据热力学原理可以导出平衡系统的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等与标准平衡常数之间的关系，即

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



一、实验目的

- 1. 了解化学反应中存在一个平衡常数，它决定于反应本性和温度。
- 2. 理解本实验设计的思路和物理化学实验中气体压力的测定方法。
- 3. 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的热力学函数。
- 4. 掌握空气恒温箱的结构原理和使用方法。



二、实验原理

氨基甲酸铵极易分解，其分解过程可表示为：

$$\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

设反应中产生的气体为理想气体，则其标准平衡常数可表达为：

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}\right)$$

$$p \quad p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} p; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} p$$

设平衡总压力为 p ，则

代入到上式中可得到

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



由上面的式子我们可以看出，只要测得一定温度下的平衡总压，即可算出此温度的反应平衡常数 K^\ominus 进而求得其他相关的热力学函数。

当温度变化不大时，我们可以把平衡常数与温度的关系式整理为

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

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 $\Delta_r H_m^\ominus$ 这种处理方法就是我们在实验数据处理中常常要用到的作图法。



有了上面这些数据，我们就可根据

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

算出反应的所有相关热力学函数了。

由上述实验原理我们知道，本实验最重要的就是要测出特定温度下氨基甲酸铵分解反应的平衡总压力。在实验中，我们通过空气恒温箱来设定温度，用静态法测定平衡总压力。在实验设计思路，我们应着重了解通过零压计对压力进行传导以方便测量这一重要实验手段。



三、试剂与仪器

- 试剂：氨基甲酸铵（实验前制备，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。





根据上图所示的实验装置，样品瓶A和零压计B均装在空气恒温箱D中。实验时先将系统抽空（零压计两液面相平），然后关闭活塞1，让样品在恒温箱的设定温度下分解，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，从外接的数字式低真空压差计测出左管上方的气体压力，即为设定温度下氨基甲酸铵分解的平衡总压力。



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 Δp 。
6. 将空气恒温箱分别调到 30°C 、 35°C 、 40°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、数据处理

- 1. 求不同温度下系统的平衡总压 p 。
- 2. 计算各分解温度下 K^Θ 和 $\Delta_r G_m^\Theta$ 。
- 3. 以 $\ln K^\Theta$ 对 $1/T$ 作图，由所得直线的斜率求得实验温度范围内的 $\Delta_r H_m^\Theta$ 。
- 4. 按照公式 $\Delta_r G_m^\Theta = \Delta_r H_m^\Theta - T\Delta_r S_m^\Theta = -RT \ln K^\Theta$ 计算 $\Delta_r S_m^\Theta$ 。

谢谢!

