

氨基甲酸铵分解平衡常数的测定

班级：化工224

姓名：陈祎洋

学号：

实验时间：2024/03/25

实验地点：实验四楼305

指导老师：赵梅欣

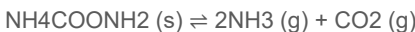
批阅人：赵梅欣

实验目的

- 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。
- 掌握空气恒温箱的结构原理及其使用。

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

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$
$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} p, \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} p$$
$$K^\ominus = \left(\frac{2}{3} \frac{p}{p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{1}{3} \frac{p}{p^\ominus} \right) = \frac{4}{27} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^3$$

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：

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + C$$

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 $\Delta_r H_m^\ominus$

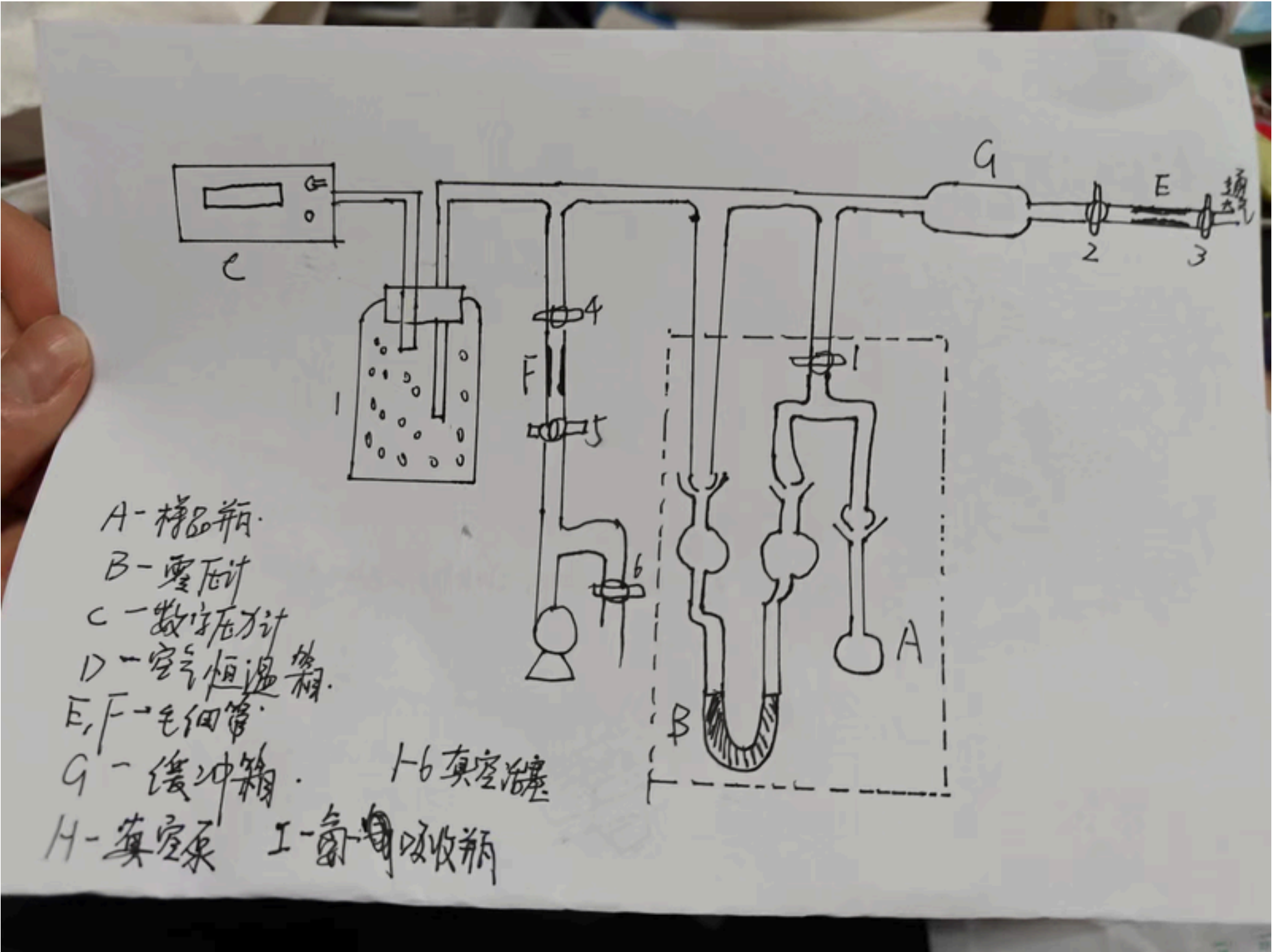
之后可以利用如下方法算出反应的相关热力学函数：

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

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。

仪器设备装置图

(上传清晰的仪器设备装置图)



实验步骤和原始数据记录

预习及原始数据记录

实验名称 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定

班级 102224 姓名 陈祎洋 学号 22010731

实验时间 2024.3.18 实验地点 实验四楼303 指导教师 赵梅欣

在A瓶放入少量粉末, 打开活塞1, 启动机械真空泵, 调温度(25±0.3℃)
通大气状态, 调节压力计零点, 关闭活塞1, 缓慢开J.4, 5min后关闭
2024年 03月 25日

出现压差, 先打开活塞3,
打开后关闭, 再打开活塞2,
毛细管中空气经过G, 降压后进入零压计左管上方
关闭活塞2,
打开活塞3,
测得平衡压差DP. →

恒温箱分别调至 30℃ 35℃ 40℃
测得各温度下平衡压差
打开活塞6. → 打开活塞1, 2, 通大气.
关闭真空泵, 关闭活塞2, 3, 防止受潮

室温: $t = 19.12^\circ\text{C}$	大气压 $P_t = 101.28 \text{ kPa}$		
$t/^\circ\text{C}$	25.00	30.06	35.06
$\Delta P/\text{kPa}$	90.30	83.97	77.54

2024年 03月 25日

赵梅欣

数据处理

含图表制作、计算示例及实验结论。(可以使用下面的表格制作表, 使用坐标系制图)

利用Excel表格, 制作表1: 氨基甲酸铵分解实验数据处理表:

实验数据处理示例如下 (以25℃数据为例)。

1. 大气压校正 读取气压计上大气压 $P_t = 101.28 \text{ kPa}$, 温度 $t = 19.1^\circ\text{C}$

① 温度校正 $\Delta_t = \frac{(P - P_t) \cdot t}{1 + P \cdot t}$, $P_t = \frac{0.0001631 \cdot t}{1 + 0.0001631 \cdot t}$, $P_t = \frac{0.0001631 \times 19.1^\circ\text{C}}{1 + 0.0001631 \times 19.1^\circ\text{C}} \times 101.28 \text{ kPa} = 0.314 \cdot \text{kPa}$

② 重力加速度及本身误差校正: $\Delta = 0.0 \text{ kPa}$

$$P_{\text{大气}} = P_t - \Delta_t - \Delta = (101.28 - 0.314 - 0.0) \text{ kPa} = 100.96 \text{ kPa}$$

2. 数据处理 (以25℃数据为例) $\Delta P = -90.30$ $t = 25.00^\circ\text{C} = (25.00 + 273.15) \text{ K} = 298.15 \text{ K}$

$$P = P_{\text{大气}} + \Delta P = (100.96 - 90.30) \text{ kPa} = 10.66 \text{ kPa}$$

$$K^0 = \frac{4}{27} \left(\frac{P}{P^0} \right)^3 = \frac{4}{27} \left(\frac{10.66}{100} \right)^3 = 1.795 \times 10^{-4}$$

$$\ln K^0 = \ln (1.795 \times 10^{-4}) = -8.626$$

3. 热力学常数计算

$$\Delta_r G_m^0 = -RT / \ln K^0 = -8.3145 \times 298.15 \times (-8.626) \text{ J/mol}$$

$$= 21.38 \times 10^3 \text{ J/mol} = 21.38 \text{ kJ/mol}$$

以 $\ln K^0$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 由直线斜率可求得焓变

$$\text{斜率 } k = -19436.7$$

$$\Delta_r H_m^0 = -kR = 19436.7 \times 8.314 \text{ J/mol} = 161.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{再由 } \Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0$$

$$\text{有: } \Delta_r S_m^0 = \frac{\Delta_r H_m^0 - \Delta_r G_m^0}{T} = \frac{161.6 \text{ kJ/mol} - 21.38 \text{ kJ/mol}}{298.15 \text{ K}} = 470.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$
$$= 0.4703 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$$

表格

自定义列名

自定义列名

分析讨论

含数据分析讨论和实验思考题。

数据分析与讨论:

1. origin作图的讨论:

根据上学期学习的概率论与数理统计知识, 残差平方和 (RSS) 表示模型预测值与实际观测值之间的差异的平方和。残差即测量值与观测值的差。虽然图中看起来四个散点并不完美在拟合的直线上, 但残差平方和仅仅只有0.07271, 因此我们可以认为拟合效果好。同样的, 可决系数 R^2 用来说明回归方程对观测数据拟合程度的一个度量值。判定系数越接近1, 说明回归模型对数据的拟合程度越好, 图中 R^2 达到了0.9866, 也一样说明模型拟合效果好。

2. 实验结果:

本实验通过在不同温度下对氨基甲酸铵的分解压的测定, 测得实验平衡常数, 并且通过数据处理, 拟合出相应的直线并求出观测值, 求出氨基甲酸铵在不同温度下, 热力学常数的实验值。

3. 误差分析:

经过查阅相应文献 (兰氏化学手册)¹后, 得到不同温度下的分解压与平衡常数理论值, 并与实验值比较, 输入Excel软件中并输出表格如表2, 表3:

表 2 不同温度下的分解压与平衡常数理论值与实际值比较					
温度/℃	分解压实验值	理论值/kPa	误差%	平衡常数实验值	理论值
25	10.66	11.73	9.12%	0.0001795	0.0002400
30	16.99	17.07	0.47%	0.0007266	0.0003616
35	23.42	23.8	1.60%	0.001903	0.001997
40	30.15	32.93	8.44%	0.004060	0.01380

由于该反应为吸热反应,会随着温度的升高,反应速率变快，所以在 25℃和 30℃的时候，平衡需要的时间很长，由于过早地判定平衡，导致实验得到的分解压小于理论分解压，同时由于此时的分解压较小，所以分解压较小的误差会导致平衡常数较大的误差。

表3 25℃时氨基甲酸铵分解反应的热力学函数理论值与实际值的比较			
热力学函数	$\Delta_r G_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
理论值	19.70	0.4398	159.32
实验值	21.38	0.4703	161.6
误差%	8.54%	6.93%	1.43%

在表格中可见，热力学函数理论值的误差有两个在5%以上，原因是在数据处理过程中拟合部分就有一定的误差，再叠加实验时读取数据方面的误差，最后造成了较大误差的结果。

·引起误差的主要原因来自：（1）系统温度的波动；（2）反应没有平衡就测数据：（3）系统漏气；（4）U 形管两臂硅油面不平齐就du'shu（5）开始抽真空时，留有残余空气；

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.为何对汞压力计读数进行温度校正？若不进行此项校正,对平衡总压的值会引入多少误差？

答：因为温度变化时，水银热胀冷缩，体积会有所变化，压力值会不准确。根据之前的计算，会引入0.3140kPa误差。

3、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 通过减少单次充入或抽出空气的量，防止一次抽出或充入的空气过多，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。

4. 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，蒸汽压低，且不与实验药品发生反应。

感想感悟

针对此实验的研究背景、应用状况、思维方法、相关科学家的感想，或者通过文献学习对于实验方法的改进的设想等等。

1.U型等压计两臂的液面无论是否等高，在1min内，液面不再变化即可认为反应体系已达平衡。

2.这个实验的关键是气压计和温度的控制。首先由于反应对温度十分敏感，温度必须控制在 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 的区间内。其次在抽真空时，一定要把反应体系内的空气抽干净，从而模拟理想情况。在随后的气压计调节过程中，一定要小心，不能让空气进入反应体系，最后，必须耐心地等待平衡再读数，尤其是在温度较低时。

3相比前几次实验，这一次的实验报告写作练习中，我撰写实验报告的技能不断提升、规范性不断加强，在速度上也有了显著的提升，使用Origin进行辅助作图²，使用excel制作图表，从而充分熟悉了这些重要软件和工具的使用。对自己是希望下次可以使用LaTeX撰写实验报告。查阅资料发现，python SciPy interpolate插件模块可以替代origin的作用

4.本实验的装置与测定液体饱和和蒸汽压的装置相似，故本装置也可以用来测定液体的饱和蒸汽压。

参考文献：1.Haynes, William M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2016.

2.谭江成,杨欣,刘瞻,等.物理化学实验数据处理中Origin软件的应用[J].广州化工,2016,44(09):177-179.

3.杨晓梅，周利鹏.氨基甲酸铵平衡分解实验教学研究[J]实验室科学，2023, 26(04):31.34

4.颜美,丰日达,叶尔多斯·托合塔尔汗,等.液体饱和和蒸汽压测定实验的拓展与延伸[J/OL].大学化学,1-8[2024-03-28].

