МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Московский физико-технический институт

(государственный университет)

Кафедра молекулярной физики

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

ДИССОЦИАЦИИ N2O4 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лабораторная работа № 29

по курсу: Химическая термодинамика

Выполнили

студенты 2 курса ФБМФ

Дробязко Алёна и Константинов Даниил

Г. Долгопрудный

2015г.

**Аннотация:**

В данной работе было проведено несколько исследований:

1. Измерили степень диссоциации N2O4, используя интенсивное поглощение молекулами NO2 света в видимой области спектра.

 (1)

1. Провели измерения на различных температурах и получили температурную зависимость констан­ты равновесия

**Теоретическая справка.**

Условие химического равновесия

. (2)

Согласно определению

, (3)

где *n*i, — число молей *i*-го компонента системы 1, а *μ*i, — его химический потенциал. Уравне­ние (3) записано при условии постоянства концентраций всех компонентов системы, кроме *i*-го*.* Зависимость химического потенциала идеального газа от давления дается формулой

 (4)

в которой *μ*0i, - стандартный химический потенциал *i*-го ком­понента при 1 атм.

Если исключительно для простоты записи последующих уравнений представить равновесие (1) в форме

, (la)

то на основании приведенных выше соотношений условие равновесия реакции (1а) можно записать в виде

,

и после несложного преобразования получим выражение

, (5)

в котором комбинация давлений газов в равновесной систе­ме, стоящая в скобках, соответствует константе равновесия

. (6)

Подставляя (6) в (5), получим выражение

, (7)

являющееся условием химического равновесия. В нем скрыта размерность константы равновесия, которая связана с выбором стандартного состояния. Согласно [2] более корректно следует записать

, (8)

причем в стандартном состоянии *K0p* в скобке равно единице в размерности этого состояния в соответствующей степени. В рассматри­ваемом равновесии *Kp* и *K0p* выражены в атм.

, (12)

, (13)

Предположим, что в замкнутую сис­тему объемом *V*0 введено *n0* молей газа *А*, так что суммарная концентрация обоих газов, выраженная в молях *А* и незави­сящая от Т, составляет

*,* (14)

а их полное давление:

.(15)

Такое давление имела бы система при температуре Т в усло­виях полной диссоциации. В иных условиях парциальные давления газов будут определяться уравнением материально­го баланса:

, (16)

поскольку каждая молекула *В* содержит две молекулы *А.*

Если степень диссоциации определить как

 (17)

то с учетом (16) получим для давлений газов

,(17а)

.(176)

Полное давление равновесной системы будет функцией положения равновесия, т. е. 0 ≤ α ≤ 1, и составит

, (18)

достигая *р0* при полной диссоциации и *р0*/2— в ее отсутст­вие, когда в системе присутствует только *В.*

Подставляя (17а) и (176) в (6), получим выражение для константы равновесия диссоциации:

. (19)

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрация или давление NO2 в равновесной системе могут быть измерены непосредственно по поглощению света в интервале длин волн 400-600 нм, поскольку N2O4 в види­мой области не поглощает.

Для измерений используют фотоэлектрические колори­метры типов ФЭК-56М и КФК-2. В этих приборах дли­ны волн, при которых производятся измерения, определяются выбором соответствующего светофильтра. Прибор характе­ризует поглощение света образцом двумя величинами — ко­эффициента пропускания *Е* 2, лежащего в пределах от 0 до 1 (в некоторых приборах — от 0 до 100%), или оптической плотности *D,* связанной с *Е* соотношением



и изменяющейся от 0 до ∞.

*Е* = *I*/*I*0, где *I*0 и *I* — интенсивности света до ипосле про­хождения через образец соответственно.

Поглощение монохроматического пучка света однородной средой подчиняется закону Ламберта-Бера: , где k- коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя, с – молярная концентрация вещества.

В логарифмическом виде:

Оптическую плотность более удобно использовать в расчетах, поскольку она линейно свя­зана с концентрацией поглощающего вещества, т. е. в данном случае

[NO2], закон Бугера-Ламберта-Бера. (20)

где *l* — оптическая длина ячейки (см), ελ— молярный коэф­фициент поглощения (л⋅моль-1⋅см-1).

**Ход работы.**

В процессе работы мы измеряли оптические плотности ячей­ки в 8 точках в интервале от 27 до 65 °С, в каждой из которых измеряли *D*. Для проверки обратимости реакции (1) провели измерения оптической плотности при повышении, а затем при понижении температуры.

Измерения провели с двумя светофильтрами, т.е. при разных длинах волн λ*,* получая для каждого из них функцию *D*λ(T). Используя величины ελ и *l*, ее преобразовали по урав­нению (20) в функцию [NO2] = *f*(T), а затем — в зависимость давления NO2 от температуры. Заметим, что вид этой функции не зависит от используемого светофильтра.

Окончательным результатом эксперимента является функция α(Т), которую получили по формулам (15) и (17).

Все необходимые для указанных расчетов постоянные параметры системы (Δ*D*, ελ ,*l* , *С0)* приведены в таблице 1.

Таблица 1. Постоянные параметры системы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ελ, л/(моль\*см) | 116 | С0, моль/л | 0,0058 |
| l, см | 25 | ΔС0, моль/л | 0,0001 |
| ΔD | 0,2 | R, Дж/(моль\*К) | 8,31446 |
| Δλ, | 0,1 | μ(NO2), г/моль | 46,01 |
| Δt, °C | 0,1 | μ(N2O4), г/моль | 92,01 |
| Δελ, л/(моль\*см) | 5 |  | 0,0058 |

**Обработка данных и анализ результатов.**

Таблицы 2-3. Ре­зультаты измерений и расчетов

Таблица 2.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| λ = 490нм | T, K | D(T) | [NO2], моль/л | P0, кПа | P, кПа | α | Кр, атм | ln(Kp) | 1/Т, 1/К |
| при повышении T | 303,25 | 0,011 | 0,00003 | 0,1462 | 0,0008 | 0,0055 | 0,0000 | -11,6317 | 0,0033 |
| 308,05 | 0,118 | 0,0003 | 0,1486 | 0,0087 | 0,0589 | 0,0011 | -6,8185 | 0,0032 |
| 313,15 | 0,228 | 0,0007 | 0,1510 | 0,0172 | 0,1141 | 0,0044 | -5,4182 | 0,0032 |
| 318,05 | 0,33 | 0,0010 | 0,1534 | 0,0253 | 0,1650 | 0,0100 | -4,6047 | 0,0031 |
| 323,05 | 0,426 | 0,0012 | 0,1558 | 0,0332 | 0,2129 | 0,0179 | -4,0208 | 0,0031 |
| 328,05 | 0,512 | 0,0015 | 0,1582 | 0,0405 | 0,2559 | 0,0279 | -3,5807 | 0,0030 |
| 333,05 | 0,587 | 0,0017 | 0,1606 | 0,0471 | 0,2934 | 0,0391 | -3,2407 | 0,0030 |
| 338,15 | 0,655 | 0,0019 | 0,1631 | 0,0534 | 0,3274 | 0,0520 | -2,9570 | 0,0030 |
| при понижении T | 335,45 | 0,624 | 0,0018 | 0,1618 | 0,0505 | 0,3120 | 0,0458 | -3,0839 | 0,0030 |
| 331,35 | 0,567 | 0,0016 | 0,1598 | 0,0452 | 0,2832 | 0,0357 | -3,3312 | 0,0030 |
| 326,75 | 0,493 | 0,0014 | 0,1576 | 0,0388 | 0,2465 | 0,0254 | -3,6729 | 0,0031 |
| 320,95 | 0,389 | 0,0011 | 0,1548 | 0,0301 | 0,1942 | 0,0145 | -4,2348 | 0,0031 |
| 316,85 | 0,309 | 0,0009 | 0,1528 | 0,0236 | 0,1543 | 0,0086 | -4,7560 | 0,0032 |
| 311,75 | 0,198 | 0,0006 | 0,1503 | 0,0149 | 0,0990 | 0,0033 | -5,7229 | 0,0032 |
| 306,15 | 0,074 | 0,0002 | 0,1476 | 0,0054 | 0,0369 | 0,0004 | -7,7827 | 0,0033 |
| 301,85 | -0,024 | -0,0001 | 0,1456 | -0,0018 | -0,0121 | 0,00004 | -10,0695 | 0,0033 |

Таблица 3.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| λ = 540нм | T, K | D(T) | [NO2], моль/л | P0, кПа | P, кПа | α | Кр, атм | ln(Kp) | 1/Т, 1/К |
| при повышении T | 303,25 | 0,007 | 0,0001 | 0,1462 | 0,0016 | 0,0110 | 0,00004 | -10,2446 | 0,0033 |
| 308,05 | 0,043 | 0,0004 | 0,1486 | 0,0095 | 0,0642 | 0,0013 | -6,6373 | 0,0032 |
| 313,15 | 0,079 | 0,0007 | 0,1510 | 0,0177 | 0,1174 | 0,0047 | -5,3564 | 0,0032 |
| 318,05 | 0,113 | 0,0010 | 0,1534 | 0,0258 | 0,1683 | 0,0104 | -4,5618 | 0,0031 |
| 323,05 | 0,146 | 0,0013 | 0,1558 | 0,0338 | 0,2168 | 0,0187 | -3,9795 | 0,0031 |
| 328,05 | 0,176 | 0,0015 | 0,1582 | 0,0415 | 0,2621 | 0,0294 | -3,5251 | 0,0030 |
| 333,05 | 0,203 | 0,0018 | 0,1606 | 0,0485 | 0,3020 | 0,0420 | -3,1705 | 0,0030 |
| 338,15 | 0,229 | 0,0020 | 0,1631 | 0,0554 | 0,3400 | 0,0571 | -2,8624 | 0,0030 |
| при понижении T | 335,45 | 0,217 | 0,0019 | 0,1618 | 0,0521 | 0,3219 | 0,0494 | -3,0073 | 0,0030 |
| 331,35 | 0,195 | 0,0017 | 0,1598 | 0,0464 | 0,2902 | 0,0379 | -3,2723 | 0,0030 |
| 326,75 | 0,168 | 0,0014 | 0,1576 | 0,0394 | 0,2499 | 0,0262 | -3,6401 | 0,0031 |
| 320,95 | 0,132 | 0,0011 | 0,1548 | 0,0304 | 0,1962 | 0,0148 | -4,2114 | 0,0031 |
| 316,85 | 0,104 | 0,0009 | 0,1528 | 0,0237 | 0,1552 | 0,0087 | -4,7432 | 0,0032 |
| 311,75 | 0,068 | 0,0006 | 0,1503 | 0,0152 | 0,1013 | 0,0034 | -5,6739 | 0,0032 |
| 306,15 | 0,027 | 0,0002 | 0,1476 | 0,0060 | 0,0407 | 0,0005 | -7,5832 | 0,0033 |
| 301,85 | -0,004 | -0,00003 | 0,1456 | -0,0008 | -0,0054 | 0,0000 | -11,6773 | 0,0033 |

Расчет константы равновесия с учетом зависимости ΔН°(Т) и ΔS°(Т) от температуры при постоянных теплоемкостях NO2 и N2O4 показал, в температурном интервале от 27 до 65°С приближенное вычисление по формуле (13) оправдано. Для более точного определения характера температурной зависимости Кр необходимо учесть также влияние изменения температуры на теплоемкости газов, для чего воспользуемся табличными данными:

Таблица 4

Термодинамические функции газов \*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | ΔH*f*0,Дж/моль | S0,Дж/моль⋅K | *c*p0,Дж/моль⋅К |
| N2O4 | 11112 | 304,35 | 79,16 |
| NO2 | 34192 | 240,06 | 37,18 |

\*) Стандартное состояние: 1 атм, 298,15 К

Расчет погрешностей проводился следующим образом:

ε(Кр) = = 4%.

σ(ΔH) =

На основании , и

,

получим

**Вывод:**

Были получены следующие закономерности:

* Как и следовало ожидать, концентрация газов в ячейке не зависит от длины волны излучения спектрофотометра и пропорциональна температуре.
* α также пропорциональна температуре.
* Константа равновесия также увеличивается с ростом температуры, однако зависимость ln(Kp) от 1/Т можно считать линейной только в интервале температур от 45 до 55 °С.
* Полученное расхождение эксперимента с теорией, вероятно, является следствием того, что в качестве элемента сравнения не был использована пустая кювета.

Исходя из проделанной работы, можно объяснить обесцвечивание паров NO2 при понижении температуры, так как равновесие смещается в сторону образования тетраоксида диазота N2O4 (Kp уменьшается), который не поглощает электромагнитное излучение в видимом спектре.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Δ*f*Ho298, кДж/моль | So298, Дж/(моль·К) |
| NO2 (г) | 33,89 | 240,45 |
| N2O4 (г) | 9,37 | 304,3 |
| теория | Δ*r*Ho298=58,41 кДж/моль | Δ*r*So298 = 176,6 Дж/(моль·К) |
| эксперимент | Δ*r*Ho298=76.7 5,4 кДж/моль | Δ*r*So298 = 229 Дж/(моль·К) |
| Δ*r*Go298= Δ*r*Ho298 – 298K· Δ*r*So298=5783 Дж/моль | | |
|  | | |

**Список литературы**

1. В.В. Еремин. Основы физической химии. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. с. 146-163.
2. Лабораторная работы по курсу химическая термодинамика №12: РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ /МФТИ – 1990;
3. Курс физической химии./Герасимов Я.И.;
4. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных/Яворский В.А
5. «Справочник химика», том 1, изд-во «Химия», 1966