

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Кафедра молекулярной физики

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ
ДИССОЦИАЦИИ N_2O_4 В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лабораторная работа № 29
по курсу: Химическая термодинамика

МОСКВА 2001

ВВЕДЕНИЕ

Положение химического равновесия может быть с высокой точностью рассчитано на основании термодинамических функций участников процесса. Такие расчеты являются основой решения множества важных практических задач. С другой стороны, термодинамические функции реакций чаще всего получают именно из данных по химическим равновесиям, хотя есть и другие экспериментальные источники, например, калориметрия, спектроскопия, теплоемкость и др. Специалистам разных областей химии, биологии, физики и техники необходимо свободно решать как прямые, так и обратные задачи химических равновесий.

В настоящей работе предлагается познакомиться с этими методами на примере равновесия диссоциации



в газовой фазе. Это равновесие было одним из классических объектов исследования, начиная с 80-х годов XIX в., однако его более современный термодинамический анализ исходит из работы [1].

Для измерения степени диссоциации в данной работе используется интенсивное поглощение молекулами NO_2 света в видимой области спектра. Измерения проводят при разных температурах, получая температурную зависимость константы равновесия (1), которую анализируют в рамках имеющейся теории [2-4].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Условие химического равновесия, как известно, записывается в форме равенства нулю изменения термодинамического потенциала системы в ходе реакции, т. е.

$$\Delta_r G_{T,p} = 0. \quad (2)$$

Согласно определению

$$\Delta_r G_{T,p} = \sum (\partial G / \partial n_i)_{T,p} dn_i = \sum \mu_i dn_i, \quad (3)$$

где n_i — число молей i -го компонента системы¹, а μ_i — его химический потенциал, являющийся мерой влияния данного вещества на термодинамическое состояние системы. Уравнение (3) записано при условии постоянства концентраций всех компонентов системы, кроме i -го. Зависимость химического потенциала идеального газа от давления дается формулой

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (4)$$

в которой μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента при 1 атм.

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



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

$$2\mu_A^0 + RT \ln p_A^2 - \mu_B^0 - RT \ln p_B = 0 ,$$

и после несложного преобразования получим выражение

$$-RT \ln(p_A^2 / p_B) = 2\mu_A^0 - \mu_B^0 , \quad (5)$$

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

$$K_p = p_A^2 / p_B . \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получим выражение

$$-RT \ln K_p = 2G_A^0 - G_B^0 = \Delta_r G^0 , \quad (7)$$

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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K_p / K_p^0) , \quad (8)$$

причем в стандартном состоянии K_p^0 в скобке равно единице в размерности этого состояния в соответствующей степени. Например, для газов в качестве стандартного состояния в большинстве случаев используют 1 атм, так что в рассматриваемом равновесии K_p и K_p^0 выражены в атм.

Изменение термодинамического потенциала, в свою очередь, связано с изменениями энтальпии и энтропии в реакции соотношением:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 . \quad (9)$$

Величина каждой из составляющих его функций зависит от температуры согласно приближенным уравнениям:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p \Delta T , \quad (10)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r c_p \Delta \ln T , \quad (11)$$

в которых $\Delta_r c_p$ представляет собой разность теплоемкостей продуктов и исходных веществ, а приращение T и $\ln T$ отсчитываются от стандартной температуры 298,15 К. Для относительно узких температурных интервалов этими зависимостями можно пренебречь, что приводит к окончательным соотношениям:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 , \quad (12)$$

$$RT \ln K_p = -\Delta_r G_T^0 = -\Delta_r H_{298}^0 + T \Delta_r S_{298}^0 , \quad (13)$$

которыми предлагается пользоваться в дальнейших расчетах. Более строгую, чем уравнение (13), температурную зависимость константы равновесия можно получить с учетом зависимости $\Delta_r c_p(T)$ и интегрирования уравнений для $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ [2, 3].

В практически более удобной записи выражения (6) для константы равновесия реакции (1) в форме (1а) используют степень диссоциации α . Предположим, что в замкнутую систему объемом V_0 введено n_0 молей газа A , так что суммарная концентрация обоих газов, выраженная в молях A и независящая от T , составляет

$$C_0 = n_0 / V_0 , \quad (14)$$

а их полное давление:

$$p_0 = RT \cdot C_0. \quad (15)$$

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

$$p_0 = 2p_B + p_A, \quad (16)$$

поскольку каждая молекула B содержит две молекулы A .

Если степень диссоциации определить как

$$\alpha = p_A / p_0 = (RT \cdot C_A) / (RT \cdot C_0) = C_A / C_0 \quad (17)$$

то с учетом (16) получим для давлений газов

$$p_A = \alpha \cdot p_0, \quad (17a)$$

$$p_B = (1 - \alpha)p_0 / 2. \quad (176)$$

Полное давление равновесной системы будет функцией положения равновесия, т. е. $0 \leq \alpha \leq 1$, и составит

$$p = p_A + p_B = \alpha \cdot p_0 + (1 - \alpha)p_0 / 2 = (1 + \alpha)p_0 / 2, \quad (18)$$

достигая p_0 при полной диссоциации и $p_0/2$ — в ее отсутствие, когда в системе присутствует только B .

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

$$K_p = 2\alpha^2 p_0 (1 - \alpha). \quad (19)$$

Уравнения (15), (17) и (19) являются основой расчета K_p из экспериментальных данных.

¹ Традиционно μ_i относят к молекуле вещества, а затем, используя число Авогадро, переходят к мольным величинам. Наличие двух разных по размерности величин μ_i в химической термодинамике не является, однако, необходимым, и в данном случае мы используем сразу химический потенциал в расчете на моль.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрация или давление NO_2 в равновесной системе могут быть измерены непосредственно по поглощению света в интервале длин волн 400–600 нм, поскольку N_2O_4 в видимой области не поглощает. Для ориентации спектры поглощения газов согласно данным [6] приведены на рисунке 1.

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

$$D = -\log_{10} E$$

и изменяющейся от 0 до ∞ . Оптическую плотность более удобно использовать в расчетах, поскольку она линейно связана с концентрацией поглощающего вещества, т. е. в данном случае

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda l [\text{NO}_2], \quad (20)$$

где l — оптическая длина ячейки (см), ε_λ — молярный коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Уравнение (20) известно как закон Бугера-Ламберта-Бера. Измеряемая оптическая плотность обычно включает поглощение самого исследуемого объекта (газа, жидкости, раствора), а также поглощение или рассеяние света на стенках ячейки ΔD , которое следует вычесть из получаемого результата.

Экспериментальный стенд работы состоит из фотоэлектроколориметра, в кюветном отделении которого установлена запаянная стеклянная ячейка, содержащая NO_2 . Внешняя оболочка ячейки соединена с термостатом, что позволяет изменять и поддерживать температуру равновесной системы в ходе измерений. Предполагается, что студент знаком с устройством и работой термостата.

Работа состоит в измерении оптической плотности ячейки в 6-8 произвольных температурных точках, в каждой из которых температуру фиксируют, проверяют ее постоянство и проводят 2-3 измерения D , которые усредняют, вводя в них затем поправки на ΔD . Рекомендуемый интервал температур — от 20 до 85-90 °С. Для проверки обратимости реакции (1) целесообразно провести измерения оптической плотности при повышении, а затем при понижении температуры.

Измерения проводят с двумя светофильтрами, т.е. при разных длинах волн λ , получая для каждого из них функцию $D_\lambda(T)$. Используя величины ε_λ и l , ее преобразуют по уравнению (20) в функцию $[\text{NO}_2] = f(T)$, а затем — в зависимость давления NO_2 от температуры. Вид этой функции, очевидно, не должен зависеть от используемого светофильтра.

Окончательным результатом эксперимента является функция $\alpha(T)$, которую получают по формулам (15) и (17).

Все необходимые для указанных расчетов постоянные параметры системы (ΔD , ε_λ , l , C_0) приведены в таблице на экспериментальном стенде.

² $E = I/I_0$, где I_0 и I — интенсивности света до и после прохождения через образец соответственно.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы диссоциации K_p вычисляют для всех исследованных значений температуры, используя уравнение (19). Результаты измерений и расчетов представляют в форме таблицы, в которой приводят T (К), D_λ , концентрацию (моль/л) и давление (атм) NO_2 , p_0 , α , K_p , $\ln K_p$ и $1/T$.

Температурную зависимость константы равновесия представляют графически в соответствии с уравнением (13) в координатах $\ln K_p \div 1/T$.

Сопоставление полученных данных с приведенными в таблице 1 термодинамическими функциями веществ, участвующих в равновесии (1), может быть по рекомендации преподавателя или по выбору студентов выполнено разными способами:

1. Из графика $\ln K_p \div 1/T$ находят величины $\Delta_f H_T^0$ и $\Delta_f S_T^0$, относящиеся к исследованному температурному интервалу. Их сопоставляют с рассчитанными по данным таблицы 1, и результаты этого сравнения представляют в виде таблицы. Оценка погрешности экспериментальных величин в этом случае необходима.

2. На график $\ln K_p \div 1/T$ наносят прямую, полученную расчетом с использованием данных таблицы 1.

3. В таблицу итоговых результатов включают дополнительно столбец величин K_p , рассчитанных по уравнению (13) и данным таблицы 1 для всех или избранных значений температуры.

В ряде случаев рекомендуется решать всю задачу как обратную: используя данные таблицы 1 и соответствующие уравнения, рассчитать величины $[NO_2]$ при всех исследованных температурах и построить графики D_λ от $[NO_2]$, отвечающие уравнению (20) и имеющие наклон $\varepsilon_\lambda \cdot l$, что позволяет проверить стабильность всех параметров системы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чему равна энергия связи N—N в молекуле N_2O_4 ?
2. Объясните, чем обусловлено явление обесцвечивания паров NO_2 при понижении температуры.
3. Используя собственные экспериментальные или приведенные в таблице 1 данные, рассчитайте величину K_c (размерность концентраций — моль/л) для изучаемого равновесия при 298 К.
4. Предложите другие экспериментальные методы изучения положения равновесия (1). Какие еще реакции такого типа вы знаете? В чем различаются выражения для констант равновесия диссоциации H_2 (или D_2) и HD ?
5. Что изменится в равновесной системе, если при $T = \text{const}$ ввести в кювету 1 атм инертного газа?
6. Известно, что N_2O_4 и NO_2 растворимы во многих органических растворителях. Какие дополнительные данные необходимы, чтобы рассчитать константу равновесия (1) в растворе? Информация к размышлению — в таблице 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giague W.F., Kemp J.D.* // J. Chem. Phys. 1938. — V. 6. — No. 1. — P. 40.
2. *Шляпнотх В.Я., Замараев К.И., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика: Учеб. пособие. — МФТИ, 1975. — §§41-43, 45-49, 52-56.
3. *Мельвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. — М.: Ин. лит., 1962. — С. 859-895.
4. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. Т. 1. — М.: Химия, 1969. — Гл. VIII, §§ 1-6, гл. IX, §§ 1, 2.
5. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Т. 1, кн. 2. — М.: Наука, 1978. — С. 217, 221.
6. *Hall T.C., Blacet F.E.* // J. Chem. Phys. 1952. — V. 20. — No. 11. — P. 1745.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1
Термодинамические функции газов *) [5]

Вещество	ΔH_f^0 , Дж/моль	S^0 , Дж/моль·К	c_p^0 , Дж/моль·К
N ₂ O ₄	11112	304,35	79,16
NO ₂	34192	240,06	37,18

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

Таблица 2
Диссоциация N₂O₄ в различных средах при 293,15 К [3]

Растворитель	$K_c \cdot 10^5$, моль/л	ΔH_c^0 , кДж/моль
Газовая фаза	382	57,2
CS ₂	13,3	81,1
CCl ₄	8,0	78,8
CHCl ₃	5,5	88,7
C ₂ H ₅ Br	4,8	85,6
C ₆ H ₆	2,2	92,7

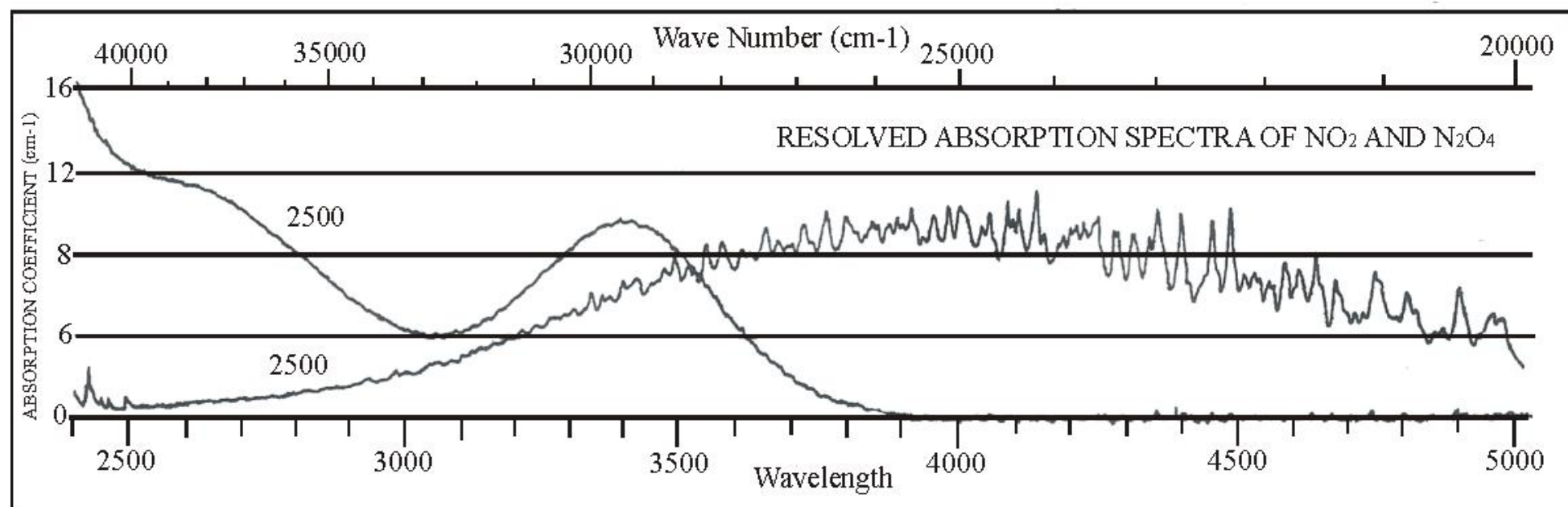


Рис. 1. Спектры поглощения газообразных N₂O₄ (1) и NO₂ (2) при 298 К (по данным [6]).