

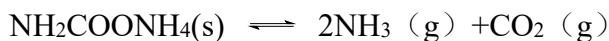
实验五 分解反应平衡常数的测定

一、目的要求

- 1、熟悉用静态平衡压力的方法测定固体分解反应的平衡压力，并求出分解反应平衡常数。
- 2、了解温度对分解反应平衡常数的影响，计算有关热力学函数。
- 3、学会真空实验技术。

二、实验原理

氨基甲酸铵($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)是合成尿素的中间产物，白色固体，不稳定，加热易发生如下的分解反应：



该反应是可逆的多相反应。若将气体看成理想气体，并不将分解产物从系统中移走，则很容易达到平衡，平衡常数 K_p 可表示为：

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中， p_{NH_3} 、 p_{CO_2} 分别为平衡时 NH_3 和 CO_2 的分压，又因固体氨基甲酸铵的蒸气压可忽略不计，故体系的总压 $p_{\text{总}}$ 为：

$$p_{\text{总}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2}$$

称为反应的分解压力，从反应的计量关系知

$$p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2}$$

则有

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} p_{\text{总}} \text{ 和 } p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} p_{\text{总}}$$

$$K_p = \left(\frac{2}{3} p_{\text{总}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} p_{\text{总}}\right) = \frac{4}{27} p_{\text{总}}^3 \quad (2)$$

可见当体系达平衡后，测得平衡总压后就可求算实验温度的平衡常数 K_p 。

平衡常数 K_p 称为经验平衡常数。为将平衡常数与热力学函数联系起来，我们再定义标准平衡常数。化学热力学规定温度为 T 、压力为 100 kPa 的理想气体为标准态 (100 kPa 称为标准态压力)。 p_{NH_3} 、 p_{CO_2} 或 $p_{\text{总}}$ 除以 100 kPa 就得标准平衡常数 K_p^\ominus 。

$$K_p^\ominus = \left(\frac{2}{3} \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) = \frac{4}{27} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^3 = \frac{4}{27 \times 10^{15}} p_{\text{总}}^3$$

温度对标准平衡常数的影响可用下式表示：

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{RT^2} \quad (3)$$

式中， ΔH_m^\ominus 为等压下反应的摩尔焓变即摩尔热效应，在温度范围不大时 ΔH_m^\ominus 可视为常数，由积分得：

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta H_m^\ominus}{RT} + C \quad (4)$$

作 $\ln K_p^\ominus - \frac{1}{T}$ 图应得一直线，斜率 $S = -\frac{\Delta H_m^\ominus}{R}$ ，由此算得 $\Delta H_m^\ominus = -RS$ 。

反应的标准摩尔吉布斯函数变化与标准平衡常数的关系为：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (5)$$

用标准摩尔热效应和标准摩尔吉布斯函数变可近似地计算该温度下的标准熵变：

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T \quad (6)$$

因此，由实验测出一定温度范围内不同温度 T 时氨基甲酸铵的分解压力（即平衡总压），可分别求出标准平衡常数及热力学函数：标准摩尔热效应、标准摩尔吉布斯函数变化及标准摩尔熵变。

静态平衡压力法测氨基甲酸铵分解装置如图 1 所示。等压计中的封闭液通常选用邻苯二甲酸二壬酯、硅油或石蜡油等蒸气压小且不与系统中任何物质发生化学作用的液体。若它与 U 形汞压力计连用时，由于硅油的密度与汞的密度相差悬殊，故等压计中两液面若有微小的高度差，则可忽略不计。本实验中采用数字式低真空测压仪测定系统总压。

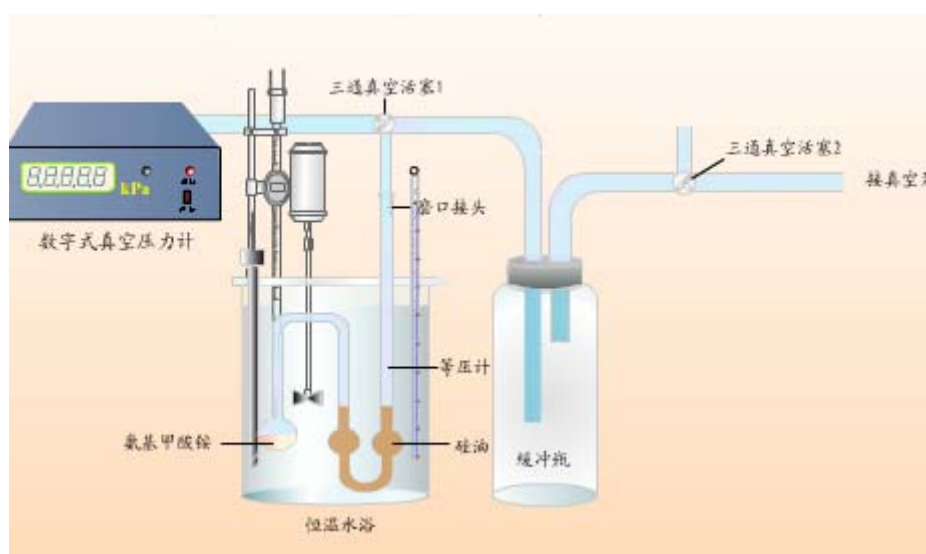


图 1 等压法测氨基甲酸铵分解压装置图

三、仪器设备

仪器：静态平衡压力法测分压装置；数字式低真空测压仪（DPC-2C）；

试剂：氨基甲酸铵；硅油。

四、实验步骤

1、测量装置安装。

按图 1 将装有硅油的等压计和干燥并装有氨基甲酸铵的样品管安装好，样品管和真空压力计连接。

2、测量。

（1）打开真空压力计，在系统与外界大气相通的条件下，将压力示数置零，即以当前实际大气压为基准（读取实验室大气压力计得到 $P_{\text{大气}}$ ）。

（2）调节恒温水浴温度为 25.00°C 。先关闭放气阀，再开启进气阀和真空泵，抽气至系统达到一定真空度（ -93.00 KPa 以下）以排出系统内空气，关闭进气阀（和调压阀），停止抽气。

（3）缓慢调节放气阀，小心地将空气逐渐放入系统，直至等压计 U 形管两臂硅油齐平，关闭放气阀并同时读数，记下压力值 $P_{\text{测}}$ 。微微调节调压阀，使液面相平再读数一次。

（4）设定恒温槽的温度为 30°C ，再按上面的方法进行测试。然后依次测定 35°C 、 40°C 、 45°C 、 50°C 的分解压（ $P_{\text{分解压}} = P_{\text{大气}} + P_{\text{测}}$ ）。

3、复原。实验完毕后打开放气阀，将空气慢慢放入系统，使系统解除真空并关闭测压表。

五、实验数据记录和处理

1. 记录不同温度时的氨基甲酸铵分解压得表一。

2. 以 $\ln K_p^{\ominus} - \frac{1}{T}$ 作图，计算氨基甲酸铵分解反应的平均等压反应热效应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ ， 25°C 时反应的标准摩尔吉布斯函数变化 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 及标准熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 。

提示：由 $\ln K_p^{\ominus} - \frac{1}{T}$ 直线图可求斜率 S 。

所以， $\Delta_r H_m^{\ominus} = -RS$ ；

25°C 时，反应的标准摩尔吉布斯函数变化 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_p^{\ominus}$ ；

标准熵变： $\Delta_r S_m^{\ominus} = (\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus}) / T$ 。

表一 不同温度时的氨基甲酸铵分解压

室温: °C			大气压: kPa			
温度			测压仪读数	分解压	K^\ominus	$\ln K^\ominus$
t/°C	T/K	1/T /K ⁻¹	kPa	kPa		

六、实验结果与误差分析

氨基甲酸铵分解反应的等压反应热效应 $\Delta_r H_m^\ominus = -RS =$ J/mol;

从网站 <http://zhidao.baidu.com/question/93238482.html> 查得: $\Delta_r H_m^\ominus$ (文献) = 159.32 kJ/mol。

所以, 相对误差 $E_r = |\Delta_r H_m^\ominus \text{ (文献)} - \Delta_r H_m^\ominus| / \Delta_r H_m^\ominus \text{ (文献)} \times 100\%$

七、注意事项

- 1、恒温槽温度只要控制在一个接近设定温度的温度即可, 但一定要保证温度波动较小(稳定 3-5 分钟), 记录该实际温度(因为体系的温度变化会较大程度地改变氨基甲酸铵的分解压)。
- 2、测量过程中放进空气的操作要缓慢, 以避免空气穿过等压管汞柱进入平衡体系中, 否则得重新进行抽气。

八、预习思考题:

- 1、什么叫分解压? 怎样测定氨基甲酸铵的分解压力?
- 2、为什么要抽净小球泡中的空气? 若系统中有少量空气, 对实验结果有何影响?
- 3、如何判断氨基甲酸铵分解已达平衡?
- 4、根据哪些原则选用等压计中的密封液?
- 5、请设计实验, 测试碳酸氢铵分解反应的等压反应热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

