

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Спектральные методы могут использоваться для определения концентраций или давления паров веществ, и, соответственно, для получения термодинамических характеристик процессов, определяемых этими величинами: констант равновесия, энтальпий и энтропий химических реакций, фазовых переходов и т.д.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Химическое равновесие $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$

Условие химического равновесия в реакции



имеет вид

$$2\mu_{\text{NO}_2} - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0 \quad (2)$$

Из условия (2) следует, что

$$(2\mu_{\text{NO}_2}^0 - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0) + RT \ln(p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}) / \{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0\} = 0 \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) $\mu_{\text{NO}_2}, \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – химические потенциалы участников реакции, $\mu_{\text{NO}_2}^0, \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ – стандартные химические потенциалы, $p_{\text{NO}_2}, p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – равновесные давления участников реакции, $p_{\text{NO}_2}^0, p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$ – стандартные давления, каждое из которых равно 1 бар. Из уравнения (3) прямо следует уравнение *изотермы химической реакции*

$$\Delta G_T^0 = (2\mu_{\text{NO}_2}^0 - \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0) = -RT \ln K \quad (4)$$

$$K = (p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}) / \{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0\} \quad (5)$$

Величина K называется *термодинамической константой равновесия*. Очевидно, что она безразмерна. Выражение (4) справедливо всегда, выражение (5) – только в том случае, когда участники реакции (1) – идеальные газы. Если окислы азота перестают подчиняться законам идеальных газов, в уравнения (3) и (5) вместо давлений $p_{\text{NO}_2}, p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ следует подставить фугитивности $f_{\text{NO}_2}, f_{\text{N}_2\text{O}_4}$. Если участники реакции (1) – идеальные газы, вместо

безразмерной константы K часто используют константу K_p . Численно K и K_p равны, однако K_p – величина размерная. Для нашей реакции (1)

$$K_p = K \{ (p_{\text{NO}_2}^0)^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 \} = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (6)$$

и K_p имеет размерности {бар}. Температурная зависимость констант равновесия определяется уравнением *изобары химической реакции*

$$d \ln K / dT = d \ln K_p / dT = \Delta H_T^0 / RT^2 \quad (7)$$

В небольшом интервале температур можно проинтегрировать (7), считая стандартные энтальпию ΔH_T^0 и энтропию ΔS_T^0 реакции не зависящими от температуры

$$\ln K = -\Delta H_T^0 / RT + \Delta S_T^0 / R \quad (8)$$

Константу равновесия можно связать с *приведенным термодинамическим потенциалом* $\Delta \Phi_T^0$

$$R \ln K = \Delta \Phi_T^0 - \Delta H_{298K}^0 / T \quad (9)$$

Расчет константы равновесия по уравнению (9) требует знания энтальпии реакции при температуре 0 К (или $T = 298$ К). Для расчета приведенного термодинамического потенциала необходимо знать теплоемкости участников реакции при температурах от 298 К до T (или от 0К до T). Эти теплоемкости измеряются экспериментально или рассчитываются методами статистической термодинамики.

Особенности определения констант равновесия спектральными методами

Применение спектральных методов для количественных измерений при исследовании физико-химических процессов и химических реакций основано на использовании закона светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера о прямой пропорциональности между концентрацией/давлением пара вещества и измеряемой оптической плотностью полосы его поглощения:

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon_\lambda c l, \quad (10)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность света, прошедшего через образец, ε_λ – коэффициент молярного погашения (или экстинкции) при длине волны λ , c – концентрация вещества и l – толщина поглощающего слоя. Коэффициент молярного погашения ε_λ , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является

молекулярной константой данного вещества и не зависит от концентрации вещества и толщины поглощающего слоя и присутствия в реакционной смеси других веществ. Поэтому фактически определение концентрации или парциального давления данного компонента связано только с измерением оптической плотности его полосы поглощения.

Аналитические полосы выбираются с таким расчетом, чтобы они были достаточно (но не слишком) интенсивны и хорошо разрешены; иногда их выбор диктуется условиями эксперимента (материалом кюветы, доступной спектральной областью и др.). Измерения лучше проводить по интегральным интенсивностям полос, хотя измерения поглощения в максимумах также часто дают удовлетворительные результаты.

Используя уравнение состояния идеального газа $pV = nRT$ и, соответственно, $p = cRT$, из выражения (10) можно получить формулу для определения давления в виде

$$p = ART/\epsilon_{\lambda}l \quad (11)$$

Для химической реакции (1), протекающей в газовой фазе выражение (6) для константы равновесия K_p принимает вид

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{A_{NO_2}^2 \epsilon_{\lambda, NO_2}^2}{A_{N_2O_4} \epsilon_{\lambda, N_2O_4}} \frac{RT}{l} \quad (12)$$

Следовательно, для экспериментального определения константы равновесия следует измерить оптические плотности полос компонентов, иметь для них значения коэффициентов экстинкции, а также знать условия эксперимента: температуру и длину поглощающего слоя.

При спектральном определении констант равновесия сложности состоят, в основном, в отсутствии коэффициентов экстинкции полос, для нахождения которых следует по закону Бера построить градуировочные графики, что оказывается не всегда выполнимым вследствие недоступности индивидуальных компонентов, например, в случае быстрых равновесий и т.п.

Если известно хотя бы одно значение K_p (например, при температуре 25°C из справочных данных), то с использованием экспериментальной информации можно рассчитать значения K_p при других температурах.

Для этого перепишем уравнение (12) в виде:

$$K_p = \frac{A_{NO_2}^2 \epsilon_{\lambda, NO_2}^2}{A_{N_2O_4} \epsilon_{\lambda, N_2O_4}} \frac{RT}{l} = \frac{A_{NO_2}^2}{A_{N_2O_4}} BT$$

и определим величину

$$B = \frac{\varepsilon_{\lambda, NO_2}^2}{\varepsilon_{\lambda, N_2O_4}} \frac{R}{l} \quad (13)$$

по известному значению K_p и измеренным оптическим плотностям компонентов, а затем рассчитаем значения K_p при других температурах.

Во многих случаях, однако, более важным оказывается определение не значения константы равновесия, а термодинамических характеристик процесса. Их нахождение из экспериментальных данных основано на изучении температурной зависимости K_p . Действительно, как следует из уравнения (8), по коэффициенту линейной зависимости $\ln K_p$ от обратной температуры можно получить энтальпию процесса, а из отрезка на оси ординат – его энтропию.

Для экспериментального определения термодинамических параметров процесса измеряют интенсивности полос поглощения компонентов при разных температурах и находят зависимость их отношения от обратной температуры. При этом температурной зависимостью коэффициентов экстинкции (точнее, их отношения, см. уравнение (12)) пренебрегают, что в большинстве случаев является достаточно хорошим приближением.

Для простой реакции $N \rightleftharpoons M$ уравнение (8) можно представить в виде

$$\ln \frac{A_M}{A_N} = -\frac{\Delta H^0}{RT} - \ln \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_N} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (14)$$

и ее энтальпия реакции определяется непосредственно из тангенса угла наклона соответствующей прямой, а для вычисления изменения энтропии реакции (из свободного члена уравнения) дополнительно определяют значение отношения $\varepsilon_M/\varepsilon_N$. Это можно сделать исходя из условия, что при любой температуре $p_M + p_N = p_{\text{общ}}$, и, следовательно, $A_M/\varepsilon_M l + A_N/\varepsilon_N l = p_{\text{общ}}$, откуда $A_M = (-\varepsilon_M/\varepsilon_N)A_N + \varepsilon_M l p_{\text{общ}}$, и искомое отношение находится из зависимости A_M от A_N при нескольких различных температурах эксперимента (так называемый тест Фейтли).

Реакция диссоциации четырехоксида азота (1) является примером равновесия, константа которого сильно зависит от температуры. За протеканием реакции легко наблюдать, например, по изменению окраски равновесной смеси. При общем давлении 1 атм газовая смесь практически прозрачна при температуре -20°C (содержит только N_2O_4), а при температуре около 100°C имеет темно-бурую окраску (содержит, в основном, NO_2).

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура и область измерения спектров

В работе используется ИК-спектрофотометр, оснащенный термостатируемой камерой с двумя шаровыми кюветами из оптического кварца, одна из которых наполнена смесью оксидов азота. Температура термостатируемой камеры измеряется контактным термометром.

ИК-спектр смеси регистрируется в области $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы поглощения молекул NO_2 (составная полоса $\nu_1 + \nu_3$ с максимумом около 2936 см^{-1}) и N_2O_4 (составная полоса $\nu_5 + \nu_{11}$ с максимумом около 2974 см^{-1}). Поскольку спектр записывается в достаточно узком спектральном интервале, и, следовательно, за достаточно короткое время, то можно принять, что температура эксперимента остается постоянной. Следует также помнить, что в каждом эксперименте запись спектра надо начинать в области, где нет полос поглощения (для определения нулевой линии), а заканчивать полным перекрыванием канала образца (для записи линии, соответствующей 100% поглощения).

2. Порядок выполнения работы

1. Совместно с сотрудником практикума установите нагреваемую камеру с контактным термометром в кюветное отделение спектрофотометра и включите спектрофотометр. Пустите в рубашку камеры холодную воду, подождите установления минимальной температуры камеры ($\sim 10^\circ\text{C}$) и запишите первый спектр.

2. Выключите воду и включите систему нагрева камеры, предварительно установив контактным термометром температуру на $5 - 7^\circ$ выше минимальной. Убедитесь, что достигнутая температура действительно не меняется, и после этого запишите следующий спектр.

3. Аналогичным образом запишите еще несколько спектров с интервалом температур $5 - 7^\circ$. При этом одну температуру (25°C) необходимо выставить достаточно точно, так как по этой температуре следует определить константу В уравнения (4).

4. По окончании работы выключите спектрофотометр и систему нагрева камеры.

Работу можно провести и в обратном порядке – от самой высокой температуры до самой низкой. При этом охлаждение камеры ведется периодическим пропусканием холодной воды в рубашку камеры.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. По полученным спектрам рассчитайте значения оптических плотностей зарегистрированных полос колебаний молекул NO_2 и N_2O_4 (см. рис.1).

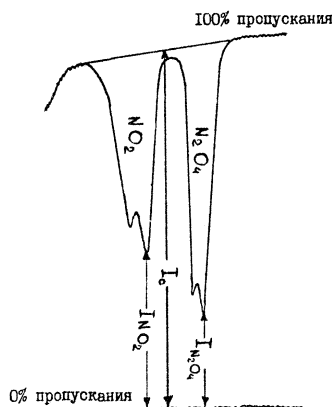


Рис. 1 Определение I и I_0 из спектров поглощения

2. Если один из экспериментов проводился при температуре 25°C , то по справочным данным рассчитайте константу равновесия реакции при этой температуре (проще всего это сделать с использованием величин $\Delta_f G^\circ_{298.15}$), затем константу B по уравнению (4) и после этого снова по уравнению (4) - значения K_p при остальных температурах. В настоящей задаче уравнение (4) записывается как

$$K_p = [A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T \cdot B$$

Полученные значения представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1.

$T, ^\circ\text{C}$	$1/T,$ $1/\text{K}$	Полоса NO_2			Полоса N_2O_4			K_p (теор)	K_p (экспер)	$\ln K_p$ (экспер)
		I_0	I	A	I_0	I	A			

3. Если температура 25°C не использовалась в эксперименте, то рассчитайте величину $[A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T$ уравнения (4') и полученные значения представьте в виде таблицы 2.

Таблица 2.

$T, ^\circ\text{C}$	$1/T,$ $1/\text{K}$	Полоса NO_2			Полоса N_2O_4			$[A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T$	$\ln[A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T$
		I_0	I	A	I_0	I	A		

4. По данным таблиц 1 или 2 постройте графики $\ln K_p(\text{экспер}) = f(1/T)$ или $\ln[A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T = f(1/T)$, соответственно.

5. Обработайте на компьютере данные таблиц 1 или 2 по уравнениям (6) или (4).

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен включать:

1. Краткое описание содержания задачи с уравнениями, необходимыми для расчета K_p , $\Delta_r H$, $\Delta_r S$.
2. Образцы полученных спектров с их обработкой.
3. Результаты расчетов в виде таблиц 1 или 2.
4. График $\ln K_p(\text{экспер}) = f(1/T)$ или $\ln[A(\text{NO}_2)^2/A(\text{N}_2\text{O}_4)]T = f(1/T)$.
5. Результаты компьютерных расчетов: уравнение для зависимости $\ln K_p(\text{эксп.}) = f(1/T)$ и величины термодинамических функций реакции с оценкой их погрешности.