

- Трећи вежбовни колоквијум из хемијске термодинамике -

III-2. Утицај температуре на константу равнотеже – реакција димеризације азот-диоксида

Упутство за сређивање вежбе:

На почетку треба написати кратак теоријски увод о проблематици којом се бави ова вежба. Све величине приказивати са грешкама.

Вежба је теоријског типа с обзиром да захтева руковање са токсичним гасом и захтева коришћење посебне апаратуре за рад са гасовима. Балон одређене запремине се прво евакуише вакуум пумпом а затим и измери његова маса. Након што се балон термостатира на кратко се отвара славина балона како би се притисак изједначио са спољашњим притиском. За неколико различитих температура се добијају вредности масе балона па се из разлике маса пуног и празног балона добија маса гасне смеше уз помоћ које је лако израчунати степен дисоцијације¹ N_2O_4 . Табличне вредности масе балона на различитим температурама су дате у табели 1. У табели 1. су приказане и величине које је потребно прорачунати како би се добиле вредности ΔG° , ΔH° и ΔS° конструисањем зависности $\ln K = f(1/T)$. Маса празног балона износи $m_0 = (236,11 \pm 0,05) g$ а његова запремина $V = (1,0857 \pm 0,0005) dm^3$. За моларну масу N_2O_4 узети вредност $M_{N_2O_4} = (92,0110 \pm 0,0005) g/mol$.

Табела 1. Експерименталне вредности масе балона са гасом на различитим температурама и величине које треба прорачунати.

$t \pm \Delta t [^\circ C]$	$\frac{1}{T} \pm \Delta \left(\frac{1}{T} \right) [K^{-1}]$	$m \pm \Delta m [g]$	Маса гаса $\Delta m \pm \Delta(\Delta m) [g]$	$\alpha \pm \Delta\alpha$	$K \pm \Delta K$	$\ln K \pm \Delta \ln K$
24,40±0,01		239,51±0,05				
30,80±0,01		239,15±0,05				
36,00±0,01		238,97±0,04				
41,50±0,01		238,78±0,03				
47,10±0,01		238,54±0,03				

Након израчунавања свих вредности са грешкама у табели 1. потребно је конструисати зависност $\ln K = f(1/T)$. Ова зависност треба да буде приближно линеарна што омогућава коришћење методе најмањих квадрата (линеарна регресија).

¹ За притисак приликом израчунавања степена дисоцијације узети вредност од $(101320 \pm 10) Pa$ док за стандардни притисак треба узети вредност од $1 bar$ -а и сматрати да он не утиче на несигурност степена дисоцијације.

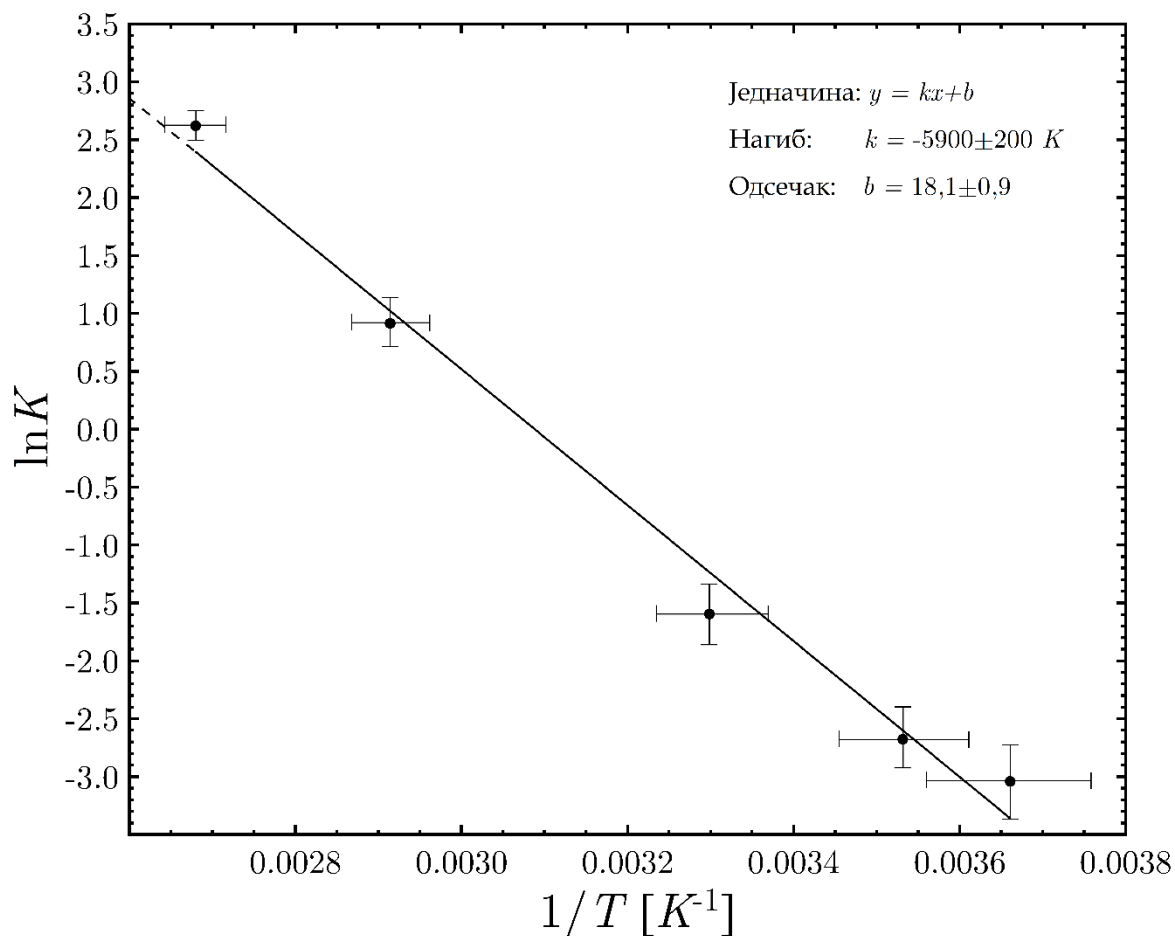


График 1. Линеарна зависност $\ln K = f(1/T)$ добијена методом најмањих квадрата.

Зависност $\ln K = f(1/T)$ треба „уфитовати“ коришћењем тачака из табеле 1. са све грешкама како би се добиле што боље вредности ΔH° и ΔS° из нагиба и одсечка, респективно. Пример линеарне зависности $\ln K = f(1/T)$ за реакцију разлагања N_2O_4 добијене методом најмањих квадрата је приказан на графику 1. Из нагиба и одсечка је могуће директно одредити вредности ΔH° и ΔS° , а потом преко Гибс-Хелмхолцове једначине и ΔG° . За ове прорачуне узети вредност универзалне гасне константе од $R = 8,3144598 \text{ J/mol K}$ и сматрати да њена вредност не доприноси несигурности ΔH° и ΔS° . Добијене вредности $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$ и ΔS° приказати са грешком² и израчунати вредност константе равнотеже на 25°C преко релације:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (\text{III-3.1})$$

Израчунату вредност K на 25°C такође приказати са грешком.

² Грешку за ΔG° треба проценити као релативну, односно уз помоћ израза:

$$\Delta(\Delta G^\circ) = \Delta G^\circ \left(\frac{\Delta(\Delta H^\circ)}{\Delta H^\circ} + \frac{\Delta(\Delta S^\circ)}{\Delta S^\circ} + \frac{\Delta T}{T} \right)$$

Добијене вредности $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ и K за реакцију димеризације азот-диоксида на 25°C упоредити са вредностима добијеним уз помоћ табличних вредности термодинамичких величина за NO_2 и N_2O_4 на 25°C и притиску од 1 bar приказаним у табели 2. Вредност константе равнотеже на 25°C прорачунати такође коришћењем релације (III-3.1).

Табела 2. Табличне вредности термодинамичких величина за NO_2 и N_2O_4 на 25°C и притиску од 1 bar .

25°C	$\Delta H_f^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$S_m^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right]$	$\Delta G_f^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$	9,0970	304,376	97,787
$\text{NO}_{2(\text{g})}$	33,095	240,034	51,258

Упоредити добијене вредности са табличним и прокоментарисати резултате. Прокоментарисати апроксимацију да ΔH° и ΔS° не зависе од температуре у датом температурском интервалу.