

- Трећи вежбовни колоквијум из хемијске термодинамике -

### III-3. 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 дисоцијације<sup>1</sup>  $N_2O_4$ . 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 одредиле вредности  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  конструисањем зависности  $\ln K = f(1/T)$ . Маса празног балона износи  $m_0 = (236,11 \pm 0,05) \text{ g}$  а његова запремина је  $V = (1,0857 \pm 0,0005) \text{ dm}^3$ . За моларну масу  $N_2O_4$  узети вредност  $M_{N_2O_4} = (92,0110 \pm 0,0005) \text{ g/mol}$ .

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<br>$\Delta m \pm \Delta(\Delta m) [g]$ | $\alpha \pm \Delta\alpha$ | $K \pm \Delta K$ | $\ln K \pm \Delta \ln K$ |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|
| 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).

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

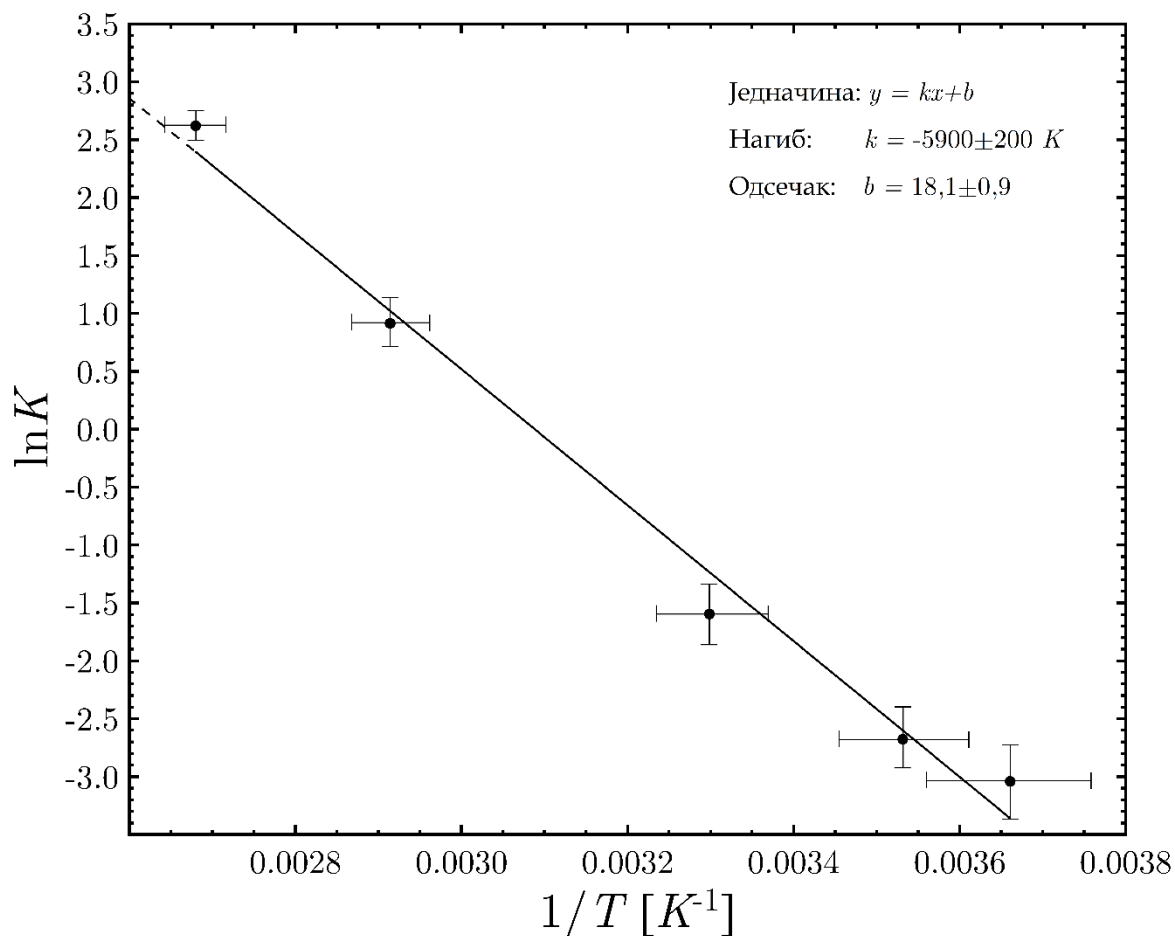


График 1. Линеарна зависност  $\ln K = f(1/T)$  добијена методом најмањих квадрата.

Зависност  $\ln K = f(1/T)$  треба „уфитовати“ коришћењем тачака из табеле 1. са све грешкама како би се добиле што боље вредности  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  из нагиба и одсечка, респективно. Пример линеарне зависности  $\ln K = f(1/T)$  за реакцију разлагања  $\text{N}_2\text{O}_4$  добијене методом најмањих квадрата је приказан на графику 1. Из нагиба и одсечка је могуће директно одредити вредности  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ , а потом преко Гибс-Хелмхолцове једначине и  $\Delta G^\circ$ . За ове прорачуне узети вредност универзалне гасне константе од  $R = 8,3144598 \text{ J/mol K}$  и сматрати да њена вредност не доприноси несигурности  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ . Добијене вредности  $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  приказати са грешком<sup>2</sup> и израчунати вредност константе равнотеже на  $25^\circ\text{C}$  преко релације:

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

<sup>2</sup> Грешку за  $\Delta G^\circ$  треба проценити као релативну, односно уз помоћ израза:

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

Израчунату вредност  $K$  на  $25^\circ\text{C}$  такође приказати са грешком.

Добијене вредности  $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$  и  $K$  за реакцију димеризације азот-диоксида на  $25^\circ\text{C}$  упоредити са вредностима добијеним уз помоћ табличних вредности термодинамичких величина за  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  на  $25^\circ\text{C}$  и притиску од  $1\text{ bar}$  приказаним у табели 2. Вредност константе равнотеже на  $25^\circ\text{C}$  добијене уз помоћ табличних података такође прорачунати коришћењем релације III-3.1.

Табела 2. Табличне вредности термодинамичких величина за  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  на  $25^\circ\text{C}$  и притиску од  $1\text{ bar}$ .

| $25^\circ\text{C}$                 | $\Delta H_f^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ | $S_m^\circ \left[ \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \right]$ | $\Delta G_f^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ | 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  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  не зависе од температуре у датом температурском интервалу.