

А.В. ЛЕВАНОВ, Н.Ю. ИГНАТЬЕВА

ПРАКТИКУМ по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ,
ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ГАЗОВОЙ РЕАКЦИИ
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ
В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ**

Методическое пособие
для студентов химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова, филиал в г. Баку,
обучающихся по специальности «химия»

МОСКВА 2017

УДК 541.1

Леванов А.В., Игнатъева Н.Ю. Практикум по физической химии.
Определение константы равновесия, энтальпии и энтропии газовой реакции
 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ по спектрам поглощения в УФ- и видимой области
– Москва, 2017. 18 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: докт. хим. наук Е.В. Скокан.

Дано описание расчетной задачи общего практикума по физической химии, посвященной определению константы равновесия, энтальпии и энтропии газофазной реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Исходными данными для расчета являются спектры поглощения в УФ- и видимой области равновесной смеси $NO_2 - N_2O_4$ при различных температурах. Задача выполняется в рамках темы «Термодинамика» курса Физической химии, в V семестре, студентами третьего курса химического факультета филиала МГУ в г. Баку, обучающимися по специальности «химия».

СОДЕРЖАНИЕ

ЦЕЛИ РАБОТЫ.....	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	4
I.1. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	4
I.2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....	7
I.3. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ... 8	
I.4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ N_2O_4 И NO_2 В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ	9
II. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	11
III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	12
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	12
ЛИТЕРАТУРА	13
ПРИЛОЖЕНИЕ. СПЕКТРЫ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ NO_2 - N_2O_4 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	14

ЦЕЛИ РАБОТЫ

Расчет константы равновесия реакции $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ на основе спектров поглощения реакционной системы в диапазоне 200 – 700 нм. Определение ΔH° и ΔS° реакции из зависимости константы равновесия от температуры.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

I.1. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим химическую реакцию в закрытой системе, при постоянных температуре и давлении. В реальных условиях, химическая реакция протекает как полностью неравновесный процесс, из некоторого начального неравновесного состояния, в конечное состояние химического равновесия. Будем считать, что неравновесность (необратимость) в нашей системе обусловлена только химической реакцией.

Известно, что при равновесном (обратимом) изобарно-изотермическом переносе вещества через контрольную поверхность, дифференциал энергии Гиббса системы определяется равенством $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$, где n_i – число молей i -го вещества, выходящее или входящее в систему, μ_i – химический потенциал i -го вещества. Нетрудно показать, что при неравновесном (необратимом) протекании химической реакции в закрытой системе при постоянных температуре и давлении, дифференциал энергии Гиббса системы определяется аналогичным равенством

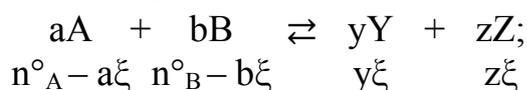
$$dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i, \quad (1)$$

где μ_i – химический потенциал, n_i – число молей i -го участника реакции.

Пусть стехиометрическое уравнение химической реакции имеет вид



В силу уравнения (2), изменения числа молей участников реакции взаимосвязаны. Так, если в ходе реакции (2) израсходовалось a молей вещества A , то должно израсходоваться b молей B и образоваться соответственно y молей Y и z молей Z . Для учета этого, вводят химическую переменную ξ (степень полноты, степень протекания реакции). Если в начальном состоянии реакции (2) присутствуют только исходные вещества в количестве n_A^0 и n_B^0 , то текущие количества молей участников реакции можно записать следующим образом:



химическая переменная определяется равенствами

$$\xi = -\frac{n_A - n_A^0}{a} = -\frac{n_B - n_B^0}{b} = \frac{n_Y}{y} = \frac{n_Z}{z}.$$

Дифференциал химической переменной

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_Y}{y} = \frac{dn_Z}{z}. \quad (3)$$

Для реакции (2), выражение (1) дифференциала энергии Гиббса системы имеет вид

$$dG_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z.$$

Выражая дифференциалы числа молей участников реакции (2) через химическую переменную с помощью (3), получаем

$$dG_{T,p} = (y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B)d\xi. \quad (4)$$

Энергией Гиббса реакции, $\Delta_r G$, называется разность химических потенциалов продуктов и исходных веществ, умноженных на их стехиометрические коэффициенты; энергия Гиббса реакции (2)

$$\Delta_r G = y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B. \quad (5)$$

Таким образом, выражение (4) дифференциала энергии Гиббса системы приобретает вид

$$dG_{T,p} = \Delta_r G d\xi; \quad (6)$$

производная энергии Гиббса системы по химической переменной

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \Delta_r G. \quad (7)$$

Согласно выражениям (6) и (7), энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ указывает направление её протекания: если $\Delta_r G < 0$, реакция идет в прямом направлении, от исходных веществ к продуктам; условие $\Delta_r G = 0$ отвечает достижению состояния химического равновесия. Величина $\Delta_r G$ характеризует тенденцию к протеканию реакции (*химическое сродство* реакции $A = -\Delta_r G$). Иллюстрация зависимости энергии Гиббса системы от химической переменной приведена на рис. 1.

Следует отметить, что химическая переменная ξ является внутренним параметром системы, и не характеризует термодинамическое состояние системы при равновесии. Она описывает движение к равновесию, но в состоянии равновесия, когда $\Delta_r G = 0$, энергия Гиббса системы от ξ не зависит.

Рассмотрим случай, когда все участники реакции (2) являются идеальными газами. Химический потенциал идеального газа определяется выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \quad (8)$$

где $p_i = p_i/p_i^\circ$ – отношение давления p_i , бар, к давлению $p_i^\circ = 1$ бар в стандартном состоянии – есть безразмерное давление, численно равное давлению в барах. Величина $\mu_i^\circ(T)$ – это химический потенциал чистого i -го газа в стандартном состоянии (газ в состоянии идеального газа при давлении 1 бар и любой температуре).

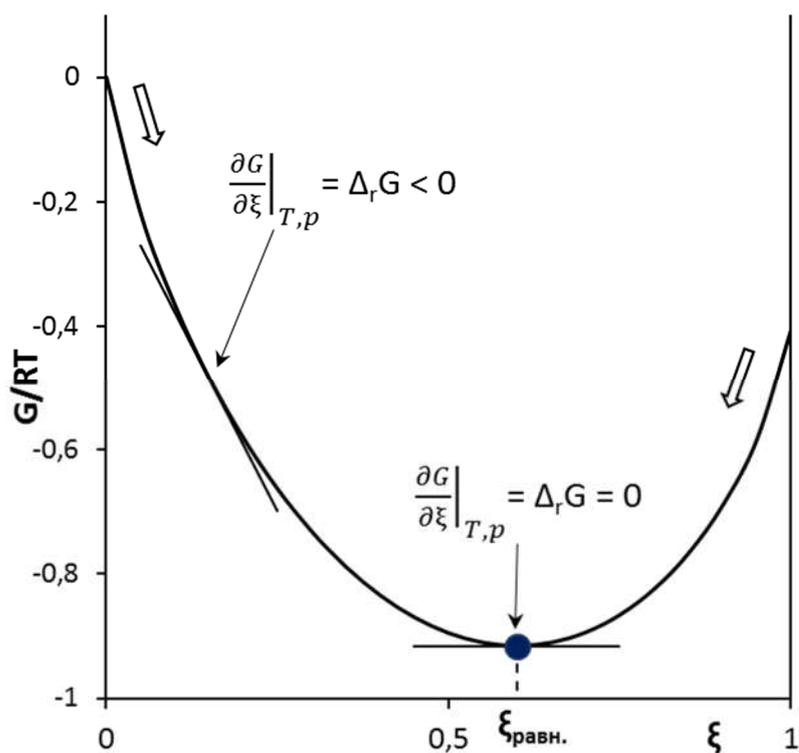


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса закрытой системы от химической переменной, при протекании химической реакция $A \rightleftharpoons Z$ с константой равновесия $K_p = 1,5$, $n_A^\circ = 1$ моль, $n_Z^\circ = 0$.

Химический потенциал чистого вещества равен его мольной энергии Гиббса, то есть справедливо равенство $\mu_i^\circ \equiv G_{m,i}^\circ$.

Подставим соотношение (8) в выражение (5) энергии Гиббса реакции, и выполним преобразования. Получим уравнение

$$\Delta_r G = (y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT \ln \frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}. \quad (9)$$

Разность стандартных химических потенциалов продуктов и исходных веществ, $y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ$, называется *стандартной энергией Гиббса реакции*:

$$\Delta_r G^\circ = y\mu_Y^\circ + z\mu_Z^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ.$$

Отношение давлений $\frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}$ составлено так же, как константа равновесия, однако давления \bar{p}_i в нём – это давления не в состоянии равновесия, а в каком-то неравновесном состоянии на пути к равновесию. Уравнение (9) можно переписать в виде

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\bar{p}_Y^y \bar{p}_Z^z}{\bar{p}_A^a \bar{p}_B^b}. \quad (10)$$

В состоянии равновесия, энергия Гиббса реакции $\Delta_r G = 0$; при этом давления участников реакции равны равновесным давлениям p_i , а отношение

давлений равно термодинамической константе равновесия $K_p = \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b}$.

Уравнение (10) примет вид

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (11)$$

С учетом (11), уравнение (10) можно записать в форме

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b}. \quad (12)$$

Выражения (10-12) называются *уравнениями изотермы химической реакции*. Соотношения (10) и (12) определяют энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ в неравновесном состоянии; $\Delta_r G$ позволяет предсказать направление протекания реакции и определить её химическое сродство. Уравнение (11) относится к состоянию равновесия, и позволяет рассчитать константу равновесия, исходя из стандартных термодинамических свойств участников реакции.

1.2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Для реакции с участием газов $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$, термодинамическая константа равновесия определяется выражением

$$K_p = \frac{P_Y^y P_Z^z}{P_A^a P_B^b}, \quad (13)$$

где P_A, P_B, P_Y, P_Z – давления участников реакции в состоянии равновесия.

Очень важно помнить, что эти давления являются безразмерными величинами, численно равными давлению в барах. Значения константы (при температуре T) связаны с термодинамическими характеристиками реакции с помощью *уравнения изотермы химической реакции* (11)

$$-RT \ln K_p = \Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T, \quad (14)$$

где $\Delta_r G^\circ_T, \Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ – изменения стандартных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в реакции при температуре T . Зависимость энтальпии и энтропии реакции от температуры определяется известными формулами

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_T &= \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT, \\ \Delta_r S^\circ_T &= \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} dT, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\Delta_r C_P^\circ$ – разность теплоемкостей продуктов и реагентов. Подставляя формулы (15) в соотношение (14), получаем выражение для расчета константы равновесия в зависимости от температуры

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_{298}}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta_r C_P^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} dT. \quad (16)$$

Широкое применение находит приближенная формула

$$\ln K_p \approx -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R}. \quad (17)$$

Выполнять расчеты по формуле (17) намного легче, поскольку не нужны значения теплоемкостей участников реакции, и не требуется находить интегралы. В то же время, приближенная формула (17) обеспечивает неплохую точность вычислений. Это связано с тем, что интегралы с теплоемкостями в точном выражении (16) имеют разные знаки и поэтому частично компенсируют друг друга.

Формула (17) аналогична проинтегрированному уравнению изобары Вант-Гоффа химической реакции

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}, \quad (18)$$

где $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ – стандартные энтальпия и энтропия реакции, усредненные по некоторому интервалу температур (см. следующий раздел).

Помимо константы равновесия K_p , находят применение константы K_C и K_X , которые определяются с помощью выражений

$$K_C = \frac{c_Y^y c_Z^z}{c_A^a c_B^b} \text{ и } K_X = \frac{x_Y^y x_Z^z}{x_A^a x_B^b}, \quad (19)$$

где c_A, c_B, c_Y, c_Z – концентрации, x_A, x_B, x_Y, x_Z – мольные доли продуктов и реагентов в состоянии равновесия. Если концентрации c выражены в моль/л, а давления P – в барах, то константы K_p и K_C связаны соотношением

$$K_p = K_C \left(\frac{RT \cdot 1000}{10^5} \right)^{y+z-a-b}. \quad (20)$$

Константы K_p и K_X соотносятся между собой следующим образом,

$$K_p = K_X (P_\Sigma)^{y+z-a-b}, \quad (21)$$

где P_Σ – суммарное давление в реакционной системе в состоянии равновесия.

1.3. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Термодинамическая константа равновесия реакции между газами зависит только от природы участников реакции, и от температуры (от давления она не зависит). Это следует из уравнения изотермы химической реакции (11), (14). Найдем выражение, которое определяет зависимость $K_p(T)$. Продифференцируем уравнение (11) по температуре:

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

С учетом того, что $d(\Delta_r G^0)/dT = \Delta_r S^0$, $-R \ln K_p = \Delta_r H^0/T - \Delta_r S^0$, имеем

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0}{T} - \Delta_r S^0 - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Преобразовывая последнее равенство, получаем уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}, \text{ или } \frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}. \quad (22)$$

Из него следует, что константа равновесия экзотермической реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) с ростом температуры уменьшается, а эндотермической ($\Delta_r H^\circ > 0$) – увеличивается.

При интегрировании уравнения (22), надо знать зависимость энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ от температуры. Часто предполагают, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от T , что обосновано для небольших температурных интервалов. Тогда интегрирование (22) приводит к результату

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \left(\ln K_{p,1} + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} \right), \quad (23)$$

где $K_{p,1}$ – значение константы равновесия при определенной температуре T_1 . Выражение (23) можно преобразовать в уравнение

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = -\frac{\ln K_{p,1} - \ln K_{p,2}}{1/T_1 - 1/T_2},$$

которое позволяет определить энтальпию реакции, если известны значения константы равновесия при двух температурах.

Если энтальпия реакции $\Delta_r H^\circ$ от температуры не зависит, то энтропия $\Delta_r S^\circ$ тоже не зависит. Из уравнения (14) следует, что $\Delta_r S^\circ/R = \ln K_{p,1} + \Delta_r H^\circ/RT_1$, поэтому из соотношения (23) получаем еще одну форму проинтегрированного уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

(ср. с соотношением (18) в предыдущем разделе).

1.4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ N_2O_4 И NO_2 В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Оксиды азота NO_2 и N_2O_4 имеют интенсивные полосы поглощения в УФ- и видимой областях спектра (рис. 2), обусловленные переходами между основным и возбужденными электронными состояниями молекул.

Спектральный контур N_2O_4 относительно гладкий, в то время как в спектре NO_2 сильно проявляется колебательная тонкая структура.

Концентрацию вещества, поглощающего излучение, определяют с помощью закона Бугера – Ламберта – Бера

$$A = \varepsilon C \ell,$$

где $A = \lg(I_0/I)$ – оптическая плотность, I_0 и I – интенсивности падающего на образец и выходящего излучения, ε – молярный коэффициент поглощения (экстинкции) (по основанию 10), л моль⁻¹см⁻¹, C – концентрация, моль/л, ℓ – длина оптического пути, см. Зависимость коэффициента ε от длины волны λ определяет спектр поглощения вещества. Если излучение поглощают

несколько веществ, то суммарная оптическая плотность определяется равенством

$$A = \sum \varepsilon_i C_i \ell.$$

Если в системе содержатся два поглощающих вещества, то их концентрации могут быть найдены путём решения системы линейных уравнений

$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= (\varepsilon_{1, \lambda 1} C_1 + \varepsilon_{2, \lambda 1} C_2) \ell, \\ A_{\lambda 2} &= (\varepsilon_{1, \lambda 2} C_1 + \varepsilon_{2, \lambda 2} C_2) \ell. \end{aligned} \quad (24)$$

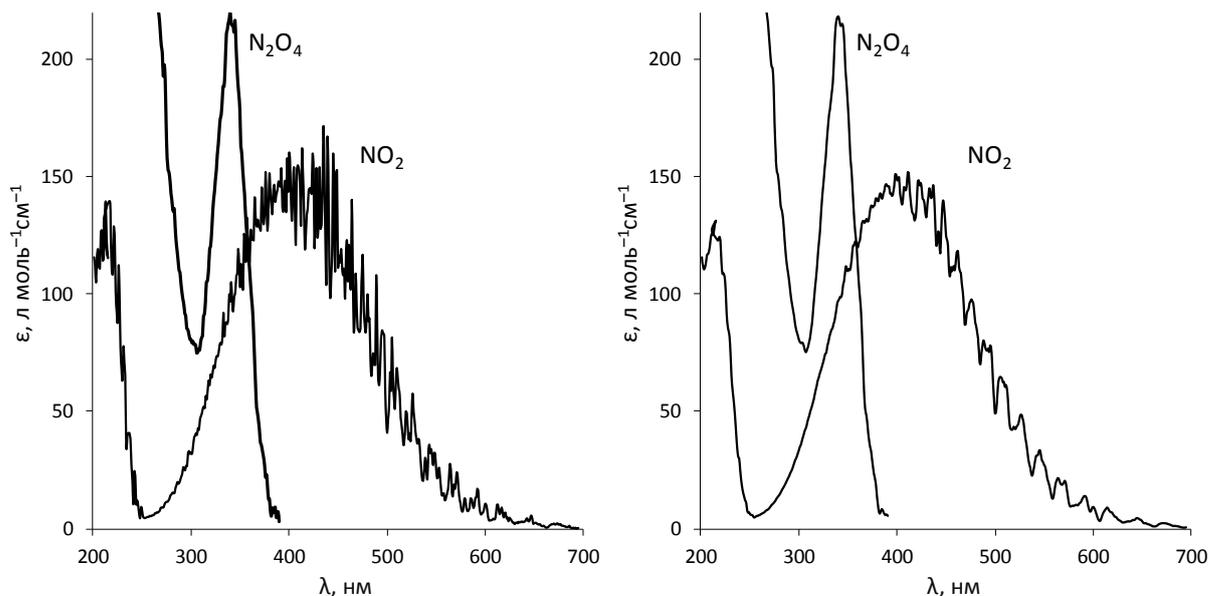


Рис. 2. Спектры поглощения индивидуальных оксидов азота NO_2 и N_2O_4 в газовой фазе, записанные с разрешением 1 нм (слева) и 7 нм (справа).

При определении концентраций очень удобно использовать *изобестическую точку*, которой соответствует длина волны с одинаковыми коэффициентами поглощения обоих веществ. В системе $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ длина волны изобестической точки 358 нм, причем $\varepsilon_{\text{NO}_2, 358} = \varepsilon_{\text{N}_2\text{O}_4, 358} = 122,0 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. В качестве второй длины в настоящей задаче используется $\lambda = 437 \text{ нм}$, $\varepsilon_{\text{NO}_2, 437} = 146,1 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{N}_2\text{O}_4, 437} \sim 0$. Система уравнений (24) для определения концентраций NO_2 и N_2O_4 при этих длинах волн преобразуется к виду

$$\begin{aligned} A_{358} &= 122,0 \cdot ([\text{NO}_2] + [\text{N}_2\text{O}_4]) \cdot \ell, \\ A_{437} &= 146,1 \cdot [\text{NO}_2] \cdot \ell. \end{aligned} \quad (25)$$

Следует отметить, что концентрации, получаемые из решения системы уравнений (24) или (25), выражены в единицах «моль/л».

II. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определите значения оптических плотностей равновесной смеси $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ на длинах волн 358 и 437 нм при температурах 25, 45, 60, 75 и 90 °С. Спектры поглощения смеси $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ (для реакционного сосуда с длиной оптического пути $\ell = 1$ см) приведены в Приложении.

Найдите равновесные концентрации NO_2 и N_2O_4 для каждой температуры путём решения системы уравнений (25).

Рассчитайте константы равновесия K_C и K_P реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$. Заполните табл. 1, приведенную ниже. Для работы с таблицами и построения графиков рекомендуется использовать программу Microsoft Excel.

Табл. 1. Определение константы равновесия газовой реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при различных температурах.

T, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	A ₃₅₈	A ₄₃₇	[NO ₂], моль/л	[N ₂ O ₄], моль/л	K _C	K _P	ln K _P
25	298,15								
...									

Постройте график зависимости $\ln K_P$ от $1/T$.

Аппроксимируйте график линейной функцией и найдите уравнение зависимости

$$\ln K_P = a + b/T.$$

Рассчитайте энтальпию и энтропию реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ по формулам

$$\Delta_r H^\circ = -b \cdot R \text{ и } \Delta_r S^\circ = a \cdot R,$$

где $R = 8,3145$ Дж моль⁻¹К⁻¹ – универсальная газовая постоянная.

Статистическими методами оцените доверительные интервалы (при доверительной вероятности 95%) коэффициентов a и b .

Для оценки можно использовать процедуру "Регрессия" программы Microsoft Excel. В Microsoft Excel 2010, для этого надо подключить надстройку "Анализ данных", а затем открыть вкладки «Данные» ---> «Анализ данных», и выбрать пункт меню «Регрессия». В открывшемся меню выбора параметров регрессии, необходимо задать диапазоны ячеек, содержащих значения переменной и зависимой величины, диапазон вывода данных, и доверительную вероятность.

Рассчитайте диапазон погрешностей $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$.

Исходя из справочных данных по энтальпиям образования и энтропиям $\text{NO}_2(\text{г})$ и $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$, вычислите значения $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ реакции.

Полученные результаты запишите в табл. 2.

Табл. 2. Энтальпия и энтропия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$.

Результаты расчета				Справочные данные	
b, К	a	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
... ± ± ± ±

III. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен включать:

Краткое описание работы с формулами, необходимыми для расчета концентраций NO_2 и N_2O_4 , констант равновесия K_C и K_P , энтальпии $\Delta_r H^\circ$ и энтропии $\Delta_r S^\circ$ реакции.

Результаты работы, сведенные в таблицы 1 и 2.

График зависимости $\ln K_P$ от $1/T$.

Письменные ответы на контрольные вопросы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Перед выполнением работы, письменно ответьте на следующие вопросы.

1. Дайте определения констант равновесия K_P , K_C и K_X .
2. От каких параметров состояния зависит стандартная энергия Гиббса химической реакции? От каких параметров состояния зависят константы K_P , K_C и K_X ?
3. Выведите формулы, связывающие константы K_P , K_C и K_X для реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$.
4. Запишите уравнение изобары Вант-Гоффа в дифференциальном и интегральном виде. Какие допущения используются при выводе интегральной формы уравнения?
5. Запишите закон Бугера–Ламберта–Бера. Объясните смысл входящих в него величин. Каковы их размерности?

После выполнения работы, решите следующие задачи.

1. Используя найденные значения концентраций участников реакции, выразите состав равновесной газовой смеси $N_2O_4 - 2NO_2$ при температурах 25 и 90 °С через давления и мольные доли.
2. Дайте определение степени диссоциации. Найдите степень диссоциации N_2O_4 при температурах 25 и 90 °С.
3. Выразите константу равновесия K_p реакции $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ через степень диссоциации и начальное давление $N_2O_4(g)$.
4. В реакционный сосуд объёмом 12 мл внесено $3,31 \times 10^{-3}$ г смеси NO_2 и N_2O_4 . Рассчитайте состав газовой смеси при температуре 90 °С и общее давление в системе в состоянии равновесия.
5. В реакционном сосуде находится равновесная смесь NO_2 и N_2O_4 при постоянном давлении P и температуре 90 °С. Рассчитайте её состав в мольных долях, если: а) $P = 0,1$ бар; б) $P = 5$ бар; в) $P = 5$ бар, причем в сосуде дополнительно присутствует азот N_2 и его парциальное давление равно 4 бар.
6. В закрытой системе при температуре 90 °С содержится смесь NO_2 и N_2O_4 , причем $P(NO_2) = 0,019$ бар, $P(N_2O_4) = 0,08$ бар. Рассчитайте энергию Гиббса реакции $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ и химическое сродство. Определите, является ли смесь равновесной, и в каком направлении будет идти реакция.
7. В закрытой системе при температуре 300 К и постоянном давлении идет реакция $A \rightleftharpoons Z$ с константой равновесия $K_p = 1,5$. В начальном состоянии $n_A^\circ = 1$ моль, $n_Z^\circ = 0$. Определите, работу, которую может произвести система при равновесном прохождении реакции от начального состояния до состояния равновесия (максимальную полезную работу). Примечание: для решения задачи можно использовать данные рис. 1.

ЛИТЕРАТУРА

Roscoe H.K., Hind A.K. *The equilibrium constant of NO_2 with N_2O_4 and the temperature dependence of the visible spectrum of NO_2 : A critical review and the implications for measurements of NO_2 in the polar stratosphere*. J. Atmos. Chem. **1993**, 16(3): 257-276.

База данных "The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest", www.uv-vis-spectral-atlas-mainz.org (Keller-Rudek H., Moortgat G.K., Sander R., Sørensen R. *The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest*. Earth Syst. Sci. Data **2013**, 5: 365-373).