

氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定

一、实验目的

- 1、学习低真空技术。
- 2、掌握一种测定平衡压力的方法——静态法，测定氨基甲酸铵的分解平衡压力。
- 3、计算此分解反应的标准平衡常数及其有关的热力学函数。

二、实验原理

氨基甲酸铵很不稳定，加热易分解，其分解平衡可用下式表示：



该反应为复相反应，在封闭体系中容易达到平衡。在实验条件下，可把气体看成理想气体，压力对固相的影响忽略不计，因此上式的标准平衡常数可表示为：

$$K^\theta = \left(\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\theta} \right)^2 \left(\frac{p(\text{CO}_2)}{p^\theta} \right) \quad (2)$$

式中： $p(\text{NH}_3)$ 和 $p(\text{CO}_2)$ 分别表示该温度下 NH_3 和 CO_2 的平衡分压， p^\ominus 为标准压力。平衡体系的总压 p 为 $p(\text{NH}_3)$ 和 $p(\text{CO}_2)$ 之和，从上述反应式可知：

$$p(\text{NH}_3) = \frac{2}{3}p; \quad p(\text{CO}_2) = \frac{1}{3}p$$

带入 (2) 式整理可得：

$$K^\theta = \frac{4}{27} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\theta} \right)^3 \quad (3)$$

因此，当系统达到平衡后，测定其总压，即可计算压力平衡常数

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C = -\frac{A}{T} + C \quad (4)$$

若以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图，得一直线，求得 $\Delta_r H_m^\ominus = RA$ ，再用下式求出反应标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

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

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} \quad (6)$$

三、试剂与仪器



DP-SJ 氨基甲酸铵测定装置一套。氨基甲酸铵，硅油。

四、实验步骤

1、将样品管和等压计洗净、烘干，等压计的 U 形管中滴入硅油少许，使其形成液封。将装上氨基甲酸铵的小玻球用软胶管套上，并接在等压计上，用金属丝扎紧软胶管两端。然后把等压计固定于恒温槽中。

2、将恒温槽温度调至 25℃。

3、开启数字压力计电源，当压力计读数稳定后，调整其读数为零。

4、开动真空泵抽气，观察压力计读数是否变化，以检查系统是否漏气。

5、开动真空泵将系统中的空气排出，约 10 分钟后停止抽气。然后慢慢地将空气逐渐分次放入直至等压计 U 形管两臂硅油齐平时立即关闭 8，观察硅油面，若在十分钟内硅油面保持齐平不变，即可以读取数字压力计的压力，同时记录恒温槽的温度。

6、调高恒温槽温度，分别测定 25℃、30℃、35℃、40℃和 45℃五个温度下的平衡压力。

7、测量完毕，慢慢打开旋塞将空气放入系统，至数字压力计指示为零，将设备再次抽气，净化处理后关闭电源。

五、数据处理

1、利用公式 $K^\theta = \frac{4}{27} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\theta} \right)^3$ 计算不同温度下氨基甲酸铵分解反应平衡常数。

2、以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图，得一直线， $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C = -\frac{A}{T} + C$

比较可得： $\Delta_r H_m^\ominus = RA$ ，

3、再用下式计算反应标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

六、注意事项

1、当压力差两次测量结果相差小于 2mmHg，才可视为样品管内空气已排空。否则，所读压力计压力差不一定是该温度下氨基甲酸铵的分解平衡压力。

2、残留在设备上的氨基甲酸铵的分解产物，能相互反应形成氨基甲酸铵，在环境温度较低时，会粘附在设备内壁上。因此，在测量结束后要进行净化处理，将设备再次抽气。