

KEMISK LIGEVÆGT I EN IDEAL GASBLANDING

Formål

Ligevægtskonstanten for gasfasereaktionen $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ bestemmes ved en række temperaturer i intervallet ca. 12-32°C, og ud fra de eksperimentelle resultater findes standard reaktionsenthalpi og standard reaktionsentropi.

På basis af litteraturoplysninger og egne iagttagelser vurderes farligheden af NO_2 og sikkerheden omkring øvelsen.

Litteratur

PWA P.W. Atkins: Physical Chemistry, Sixth and Seventh Edition, Oxford University Press 1998 and 2002: Afsnit 2.8,4.4,9.1-9.3

NIST NIST Chemistry Webbook.
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Teori

Ved de temperaturer, der kommer på tale i øvelsen, indstiller ligevægten



sig meget hurtigt. Lad c_d og c_m betegne henholdsvis koncentrationerne af dimer, N_2O_4 , og monomer, NO_2 , og P_d og P_m de tilsvarende partialtryk. Idet gasblandingen regnes ideal, gælder

$$\begin{aligned} P_m &= RTc_m \\ P_d &= RTc_d \\ P &= P_m + P_d \end{aligned} \quad (2)$$

samt massevirkningsloven for ligevægten Lign.1

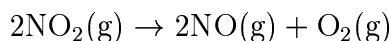
$$\frac{P_m^2}{P_d P^0} = \frac{RT}{P^0} \cdot \frac{c_m^2}{c_d} = K^0 \quad (3)$$

hvor $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$. $K^0(T)$ kan bestemmes ved at måle sammenhørende værdier af c_m og c_d ved forskellige temperaturer.

Da NO_2 er rødbrun og absorberer synligt lys, medens N_2O_4 er farveløs, kan ændringerne i c_m og c_d med temperaturen umiddelbart observeres ved at afkøle og opvarme et afspærret rumfang gas og iagttage farveændringerne. Ved lav temperatur er blandingen farveløs, medens den ved høj temperatur er kraftig rødbrun. Koncentrationsændringerne kan undersøges ved at måle absorbansen A som funktion af temperaturen. Sammenhængen mellem absorbans A og koncentration af NO_2 er givet ved Beer- Lambert lov (RAA, Sec.14.4).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \ell c_m \quad (4)$$

hvor ϵ er den molære absorptionskoefficient, der kun afhænger af bølgelængden af det anvendte lys, og ℓ er cellelængden. Hvis $\epsilon \cdot \ell$ ikke er kendt, kan denne størrelse bestemmes ved at måle A for en kendt værdi af c_m . c_m kan dog ikke bestemmes uden at kende ligevægtskonstanten på forhånd. Ved meget høje temperaturer er ligevægten Lign.1 ganske vist forskudt mod rent NO_2 ; men her kan alligevel ikke måles, da NO_2 for temperaturer større end 150°C begynder at spaltes til NO og O_2 ved reaktionen



I 1922 bestemte Bodenstein ligevægtskonstanten ved at måle totaltrykket P som funktion af temperaturen for en afvejet mængde $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ i et konstant volumen. Da

$$P = RT(c_m + c_d) \quad (5)$$

kan $c_d + c_m$ bestemmes for en række temperaturer. Støkiometrien for reaktionen giver yderligere (bevarelse af antallet af N atomer)

$$2c_d + c_m = C \quad (6)$$

hvor C er en konstant uafhængig af temperaturen. Af Lign.5 og Lign.6 kan c_d og c_m beregnes og indsættes i Lign.3. Den mængde gas, der anvendes ved en sådan måling, er imidlertid lille, og vanskelig at afveje med tilstrækkelig præcision. For at undgå at skulle afveje en lille mængde gas nøjagtigt, vil vi stedet måle sammenhørende værdier af P, A og T ved et konstant volumen. Af Lign.4, Lign.5 og Lign.6 fås

$$\frac{P}{RT} = c_m + \frac{C - c_m}{2} = \frac{c_m}{2} + \frac{C}{2} \quad (7)$$

$$\frac{2P}{RT} = c_m + C = \frac{A}{\epsilon \ell} + C \quad (8)$$

Ved at afbilde $\frac{2P}{RT}$ som funktion af A kan bestemmes en ret linie med hældningskoefficient $\frac{1}{\epsilon \ell}$ og aksekskæring C . Af Lign.4 og Lign.6 findes dernæst c_m og c_d for alle de målte temperaturer, og $K^0(T)$ kan beregnes ved indsætning i Lign.3. For K^0 gælder alment

$$\ln K^0 = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT} \quad (9)$$

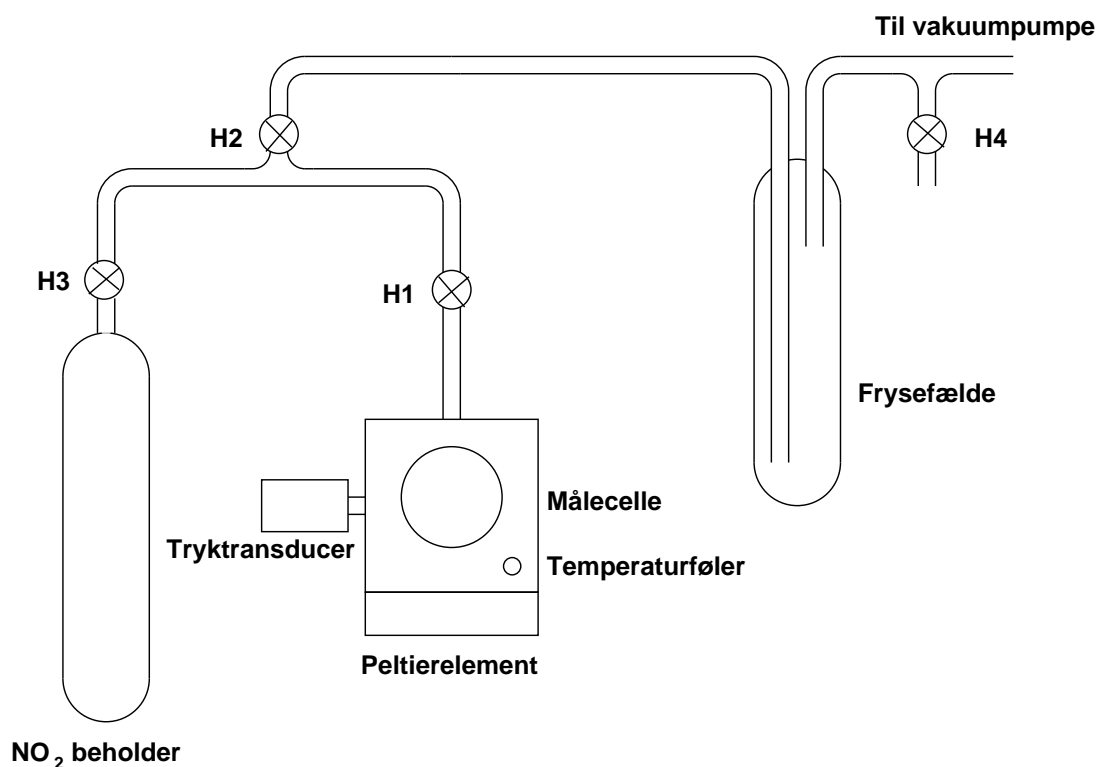
hvor $\Delta_r S^0$ og $\Delta_r H^0$ kun er lidt temperaturafhængige og bestemmes ved afbildning af $\ln K^0(T)$ mod $\frac{1}{T}$.

Apparatur

NO_2 er kraftigt oxiderende og angriber en lang række uorganiske og organiske stoffer. For eksempel reagerer det hurtigt med kviksølv, hvilket gør det umuligt at anvende et kviksølvmanometer til trykmålingerne. Bodenstien anvendte hertil et specielt konstrueret manometer. I praksis er rustfrit stål tilstrækkeligt modstandsdygtigt (jvf. at rygende salpetersyre der indeholder fri NO_2 kan forsendes i beholdere af rustfrit stål). Til målingerne anvendes en målecelle af dette materiale tætnet med O ringe af Viton, der ligeledes er modstandsdygtig overfor NO_2 .

Trykmålingerne udføres ved hjælp af en elektrisk tryktransducer ligeledes af rustfrit stål. Den giver en elektrisk spænding, som er proportional med trykket. 35kPa svarer til en spænding på 50 mV.

Temperaturmålingerne udføres med en elektrisk temperaturføler som giver en strøm der er proportional med de absolutte temperatur, $1\mu\text{A}/\text{K}$. Temperatursignalet er koblet til et Peltier element, og det hele fungerer som en termostat hvor temperaturen ændres ved at dreje på et potentiometer. Absorptionen måles ved hjælp af en phototransistor, der giver en strøm som er proportional med den lysintensitet der falder på transistoren. Målingerne af intensiteten I af transmitteret lys udføres med lys af bølgelængden 476 nm, som ligger inden for NO_2 's absorptionsbånd. Ved at måle intensiteten I_0 for en tom celle kan absorbansen beregnes af Lign.4.



For at kunne lave nøjagtige målinger er det nødvendigt at kalibrere de tre transducere. Det gøres ved at måle V_{T_0} i et is-vandbad og V_{P_0} og V_{I_0} i en tom celle.

Der gælder derfor

$$T = (V_T - V_{T_0}) \cdot 0.1 \frac{\text{K}}{\text{mV}} + 273.15\text{K} \quad (10)$$

$$P = (V_P - V_{P_0}) \cdot \frac{35\text{kPa}}{50\text{mV}} \quad (11)$$

$$A = \log\left(\frac{V_{I_0}}{V_I}\right) \quad (12)$$

Sikkerhed

NO₂ er et meget giftigt stof, og det er vigtigt ikke at indånde det i for store mængder. Øvelsesudstyret er derfor konstrueret således, at NO₂ ikke slippes ud i laboratoriet, men ved korrekt betjening ender i frysefælden. "Arbejdspladsbrugsanvisning" for nitrogendioxid er anbragt som appendiks. Benyt også de fremlagte danske vejledninger "Kemikalier og Sikkerhed".

Den eksperimentelle fremgangsmåde

For at aflæse de 3 transducere forbindes udtagene fra elektronikboksen med et Digital Multimeter. Kablet flyttes manuelt mellem trykføleren V_p , phototransistoren V_I og termoføleren V_T . På multimeteret vælges V og derefter et måleområde. Til trykføler og phototransistor vælges 100 mV og til termoføleren vælges 20 V.

Punkt 1 - 4 vil som regel være udført ved øvelsens start. 1.

1. Tænd for elektronikboksen og spændingsforsyningen til lampen.
2. Indstil potentiometeret på 280 (= 12°C).
3. Åbn for kølevandet.
4. Beholderen med NO₂ monteres, og der lukkes for alle hanerne.
5. Tænd for vakuumpumpen og sænk derefter frysefælden ned i et Dewarkar, der forinden er fyldt med flydende luft.
6. Kalibrering af trykføler: Hanerne H1 og H2 åbnes. Cellen er evakueret når V_P er cirka 0.7 mV. H1 og H2 lukkes igen og efter cirka 3 min. kontrolleres det, at spændingen fra tryktransduceren er konstant. Dette viser at cellen er tæt. Aflæs V_{P_0} .
7. Kalibrering af phototransistor: Indstil potentiometeret så spændingen for phototransistoren er 100 mV. Værdi for V_{I_0} .
8. Kalibrering af termoføler: Kablet til Peltierelementet tages ud. Termoføleren anbringes i et is- vandbad og når målingen er konstant, aflæses V_{T_0} . Termoføleren sættes tilbage i målecellen, og Peltierelementet tilkobles igen.
9. H3 åbnes, så mellemrøret fyldes med NO₂, og lukkes straks igen.
10. H1 åbnes forsigtigt, og der lukkes så meget NO₂ ind i cellen, at trykket bliver ca. 20 kPa (28 mV). Overskydende NO₂ i mellemrøret tømmes ned i frysefælden ved at åbne H₂ et øjeblik. Hvis trykket i cellen er blevet for højt kan NO₂ ledes tilbage i mellemrøret ved at åbne H1 forsigtigt.
11. Efter ca. 30 min., når alle transducere er konstante, aflæses V_P , V_I og V_T .

12. Skift til en anden temperatur ved at dreje på potentiometeret der styrer termostaten og gentag punkt 11 indtil der er udført målinger ved alle 5 temperaturer.

potentiometer	termostattertemperatur
280	ca. 12°
288	ca. 17°
294	ca. 22°
300	ca. 27°
306	ca. 32°

13. Når målingerne er færdige, vurderes synsgrænsen for NO₂ ved trinvis evakuering af cellen gennem mellemrøret ved brug af H1 og H2, iagttagelse af gassen i mellemrøret og aflæsning af V_P . Til sidst evakueres cellen og mellemrøret helt.
14. H1 og H2 lukkes, og H4 (udluftningshanen) åbnes. Herefter slukkes for vakuumpumpen. Frysefælden tages ud af opstillingen og stilles i stativet i stinkskalet.

Databehandling

Behandling af måledata foregår ved hjælp af programmet `no2ligev`. Resultaterne af en detaljeret gennemregning for et enkelt sæt måledata skal indføres i rapporten.

Spørgsmål

1. Anfør resultatet for $\Delta_r H^0$ og $\Delta_r S^0$ fra målingerne, og diskuter gyldigheden af antagelserne bag databehandlingen.
2. Beregn $\Delta_r H^0$ og $\Delta_r S^0$ ud fra $\Delta_f H_i^0$ og S_i^0 ved 25°C for reaktionens stoffer hentet fra en termodynamisk tabel eller fra NIST.
3. Giv et skøn over stofmængden af NO₂ i reservoirbeholderen. Densiteten af NO₂ i den fydende fase er 1.44 g/cm³.
4. Hvor stor ville molbrøken af NO₂ i luften blive, hvis al NO₂ i reservoirbeholderen ved et uheld slap ud og fordelte sig jævnt over øvelseslokalet? Angiv forureningen i ppm og som partialtrykket P_{NO_2}
5. Ville det kunne ses? Ville det kunne lugtes (lugtgrænsen er ca. 0.5 ppm)?
6. Ville et sådant uheld være farligt?
7. Hvordan reagerer NO₂ kemisk, når det kommer ned i lungerne?