

★ *Výpočet stupňa disociácie N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v závislosti od teploty*

Z definície tlakovej rovnovážnej konštanty  $K_p$  (rovn. 1) sa dá odvodiť jednoduchý vzťah (rovn. 3) pre stupeň disociácie  $\alpha$  diméru N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na NO<sub>2</sub>.

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$$

$$K_p = \frac{p_r^2(\text{NO}_2)}{p_r(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(p_r x(\text{NO}_2))^2}{p_r x(\text{N}_2\text{O}_4)} = p_r \frac{x^2(\text{NO}_2)}{1-x(\text{NO}_2)} \quad (1)$$

Mólový zlomok  $x(\text{NO}_2)$  závisí od zloženia reakčnej zmesi, a teda od stupňa disociácie  $\alpha$  diméru. Ak bolo na začiatku reakcie ( $\alpha = 0$ ) v reakčnej zmesi prítomných  $n_0$  mólov N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a žiadny NO<sub>2</sub>, potom po istom čase narástol stupeň disociácie na nejakú hodnotu  $\alpha > 0$ . Pritom zreagovalo  $\alpha n_0$  mólov N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a tým vzniklo  $2\alpha n_0$  mólov NO<sub>2</sub>. Teda  $n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0 - \alpha n_0$  a súčasne  $n(\text{NO}_2) = 2\alpha n_0$ . Potom mólový zlomok  $x(\text{NO}_2)$  môžeme vyjadriť pomocou stupňa disociácie  $\alpha$ .

$$x(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2\alpha n_0}{2\alpha n_0 + (n_0 - \alpha n_0)} = \frac{2\alpha}{\alpha + 1} \quad (2)$$

ktorý keď dosadíme do rovnice 1, dostaneme

$$K_p = p_r \frac{x^2(\text{NO}_2)}{1-x(\text{NO}_2)} = p_r \frac{\left(\frac{2\alpha}{\alpha + 1}\right)^2}{1 - \left(\frac{2\alpha}{\alpha + 1}\right)} = p_r \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

z čoho riešením kvadratickej rovnice získame stupeň disociácie  $\alpha$ .

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4 p_r}} \quad (3)$$

Ak sa celý experiment uskutoční pri štandardnom tlaku  $p = p^\ominus = 101325$  Pa, potom  $p_r = p / p^\ominus = 1$ . Za predpokladu, že reakčná entalpia  $\Delta_r H^\ominus$  nezávisí od teploty, môžeme teplotnú závislosť  $K_p$  vyjadriť van't Hoffovou rovnicou v tvare

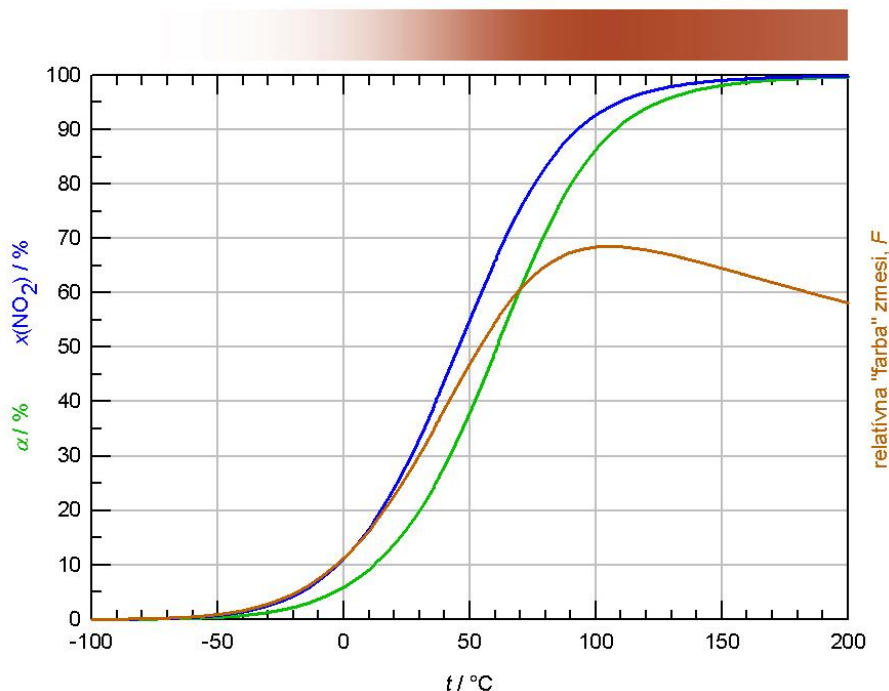
$$K_p = K_p^\ominus \exp\left(\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad [p = \text{const}] \quad (4)$$

Výpočet stupňa disociácie a mólového zlomku NO<sub>2</sub> v závislosti od teploty vyjadruje schéma:

$$T \xrightarrow{\text{rovnica 4}} K_p \xrightarrow{\text{rovnica 3}} \alpha \xrightarrow{\text{rovnica 2}} x(\text{NO}_2)$$

Krátky program v jazyku BASIC v zlomku sekundy vyráta potrebné hodnoty pre sadu teplôt, ktoré potom môžeme spracovať v grafickej podobe (obr. 1).

```
Dim TK0 As Single, Kp0 As Single, DH As Single, R As Single
Dim TC As Single, TK As Single, Kp As Single, ALFA As Single, X As Single, F As Single
TK0 = 298.15 '[K], standardna teplota
Kp0 = 0.113 '[1], standardna tlakova rovnovazna konstanta
DH = 57200 '[J mol-1], standardna reakcna zmena entalpie
R = 8.314 '[J K-1 mol-1], univerzalna plynova konstanta
For TC = -100 To 200 Step 5 'rozsah teplot od -100 do +200 oC
TK = TC + 273.15 'termodynamicka teplota
Kp = Kp0 * Exp(DH / R * (1 / TK0 - 1 / TK)) 'van't Hoffova rovnica
ALFA = Sqr(Kp / (Kp + 4 * 1)) 'stupen disociacie N2O4
X = 2 * ALFA / (ALFA + 1) 'molvovy zlomok NO2
F = 1 - 10 ^ (-X / TK) 'relativna "farba"
Print TC, Kp, ALFA, X, F
Next TC
```



**Obr. 1** Závislosť stupňa disociácie  $N_2O_4$  a mólového zlomku  $NO_2$  od teploty. Farebná škála zobrazuje relatívnu intenzitu farby zmesi, zodpovedajúcu hnedej krivke.

### ★ Úvaha o farbe reakčnej zmesi

Absorbanciu  $A$  roztoku opisuje Lambertov-Beerov zákon,  $A = \varepsilon c d$ , kde  $\varepsilon$  je extinkčný koeficient  $NO_2$ ,  $c$  je látková koncentrácia  $NO_2$  a  $d$  je hrúbka sklenenej kyvety v smere svetelného lúča. Tento vzťah sa dá upraviť do použiteľnej formy:

$$A = \varepsilon c d = \varepsilon d \frac{n(NO_2)}{V} = \varepsilon d \frac{p(NO_2)}{RT} = \varepsilon d \frac{p \cdot x(NO_2)}{RT} \quad (5)$$

„Farba“  $F$  reakčnej zmesi v nádobe je úmerná intenzite pohlteneho svetla, ktorá je rozdielom intenzity  $I_0$  svetla vchádzajúceho do kyvety a intenzity  $I$  svetla vychádzajúceho z kyvety. Transmitancia  $T$  je definovaná ako podiel týchto dvoch intenzít, tj.  $T = I / I_0$  a so spomínanou absorbanciou súvisí podľa vzťahu  $A = -\log T$ . Potom pre intenzitu „farby“ možno odvodiť vzťah

$$F = I_0 - I = I_0(1 - T) = I_0(1 - 10^{-A}) \quad (6)$$

pričom absorbanciu  $A$  možno vypočítať podľa odvodeného vzťahu 5.

Aj keď s rastúcou teplotou rastie množstvo (teda koncentrácia) farebného  $NO_2$  (obr. 1), zo vzťahu 5 zároveň vyplýva, že jeho absorbancia s rastúcou teplotou klesá. Závislosť „farby“ zmesi od teploty preto bude prechádzať maximom. Od určitej teploty totiž začína „farba“ zmesi slabnúť, lebo spomaľujúci sa nárast množstva  $NO_2$  nestačí kompenzovať pokles jeho koncentrácie (objem plynnej zmesi sa s rastúcou teplotou stále zväčšuje, lebo tlak je konštantný).

Teplotu, pri ktorej je „farba“ zmesi najintenzívnejšia možno zistiť z podmienky  $dF / dT = 0$ , čo však ďaleko presahuje rozsah tohto textu. Navyše, výsledná závislosť „farby“  $F$  od teploty  $T$  je dosť zložitá:

$$F = I_0(1 - 10^{-A}) \quad \text{kde} \quad A = \frac{2 p \varepsilon d}{RT} \quad [p = \text{const}]$$

$$1 + \sqrt{1 + \frac{4 p_r}{K_p^\ominus \exp\left(\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T^\ominus} - \frac{1}{T}\right)\right)}}$$

Z grafickej závislosti tejto funkcie (obr. 1, hnedá krivka) však vidno, že maximum „farby“ je okolo 105 °C. Skutočná farba zmesi však v konečnom dôsledku aj tak závisí od „detektora“ – nášho oka. Ako zložitý nervový systém transformuje intenzitu svetla na zrakový vnem, je však dodnes nevyriešenou záhadou.