

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
ВОПРОС ПО ВЫБОРУ, 2 СЕМЕСТР

**Изучение равновесия
диссоциации N_2O_4 в газовой фазе
спектрофотометрическим методом**

Студент
Соколов Вадим
718 группа



9 июня 2018 г.

Цель работы

Измерение степени диссоциации молекул N_2O_4 .

Оборудование

Двухлучевой сканирующий спектрофотометр Shimadzu UV-1800; ячейка, наполненная N_2O_4 .

Введение

Положение химического равновесия может быть с высокой точностью рассчитано на основании термодинамических функций участников процесса. Такие расчеты являются основой решения множества важных практических задач. С другой стороны, термодинамические функции реакций чаще всего получают именно из данных по химическим равновесиям, хотя есть и другие экспериментальные источники, например, калориметрия, спектроскопия, теплоемкость и др. Специалистам разных областей химии, биологии, физики и техники необходимо свободно решать как прямые, так и обратные задачи химических равновесий. В настоящей работе предлагается познакомиться с этими методами на примере равновесия диссоциации



в газовой фазе.

Для измерения степени диссоциации в данной работе используется интенсивное поглощение молекулами NO_2 света в видимой области спектра. Измерения проводят при разных температурах, получая температурную зависимость константы равновесия (1), которую анализируют в рамках имеющейся теории.

теоретические основы

Условие химического равновесия, как известно, записывается в форме равенства нулю изменения термодинамического потенциала системы в ходе реакции, т. е.

$$\Delta G_{T,p} = 0 \quad (2)$$

Согласно определению

$$\Delta G_{T,p} = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i = \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

где n_i , — число молей i -го компонента системы 1, а μ_i , — его химический потенциал, являющийся мерой влияния данного вещества на термодинамическое состояние системы. Уравнение (3) записано при условии постоянства концентраций всех компонентов системы, кроме i -го. Зависимость химического потенциала идеального газа от давления дается формулой

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (4)$$

в которой μ_i^0 - стандартный химический потенциал i -го компонента при 1 атм. Если исключительно для простоты записи последующих уравнений представить равновесие (1) в форме



то на основании приведенных выше соотношений условие равновесия реакции (5) можно записать в виде

$$2\mu_A^0 + RT \ln p_A^2 - \mu_B^0 - RT \ln p_B = 0, \quad (6)$$

и после несложного преобразования получим выражение

$$-RT \ln(p_A^2/p_B) = 2\mu_A^0 - \mu_B^0 \quad (7)$$

в котором комбинация давлений газов в равновесной системе, стоящая в скобках, соответствует константе равновесия

$$K_p = p_A^2/p_B \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), получим выражение

$$-RT \ln(K_p) = 2G_A^0 - G_B^0 = \Delta G^0, \quad (9)$$

являющееся условием химического равновесия. В нем скрыта размерность константы равновесия, которая связана с выбором стандартного состояния. Можно записать

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p/K_p^0) \quad (10)$$

причем в стандартном состоянии K_p^0 в скобке равно единице в размерности этого состояния в соответствующей степени. Например, для газов в качестве стандартного состояния в большинстве случаев используют 1 атм, так что в рассматриваемом равновесии K_p и K_p^0 выражены в атм. Изменение термодинамического потенциала, в свою очередь, связано с изменениями энтальпии и энтропии в реакции соотношением:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

Величина каждой из составляющих его функций зависит от температуры согласно приближенным уравнениям:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p \Delta T \quad (12)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_p \Delta \ln T \quad (13)$$

в которых $\Delta r c_p$ представляет собой разность теплоёмкостей продуктов и исходных веществ, а приращение T и $\ln T$ отсчитываются от стандартной температуры 298,15 К. Для относительно узких температурных интервалов этими зависимостями можно пренебречь, что приводит к окончательным соотношениям:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (14)$$

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^0 = -\Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0 \quad (15)$$

которыми предлагается пользоваться в дальнейших расчетах. Более строгую, чем уравнение (15), температурную зависимость константы равновесия можно получить с учетом зависимости $\Delta r c_p()$ и интегрирования уравнений для $\Delta r H_T^0$ и $\Delta r S_T^0$.

В практически более удобной записи выражения (8) для константы равновесия реакции (1) в форме (5) используют степень диссоциации α . Предположим, что в замкнутую систему объемом V^0 введено n^0 молей газа А, так что суммарная концентрация обоих газов, выраженная в молях А и независящая от T , составляет

$$C_0 = n_0/V_0 \quad (16)$$

а их полное давление:

$$p_0 = RT \cdot C_0 \quad (17)$$

Такое давление имела бы система при температуре T в условиях полной диссоциации. В иных условиях парциальные давления газов будут определяться уравнением материального баланса:

$$p_0 = 2p_B + p_A, \quad (18)$$

поскольку каждая молекула В содержит две молекулы А. Если степень диссоциации определить как

$$\alpha = p_a/p_0 = (RT \cdot C_A)/(RT \cdot C_0) \quad (19)$$

то с учетом (18) получим для давлений газов

$$p_A = \alpha \cdot p_0, \quad (20)$$

$$p_b = (1 - \alpha)p_0/2. \quad (21)$$

Полное давление равновесной системы будет функцией положения равновесия, т. е. $0 \leq \alpha \leq 1$, и составит

$$p = p_A + p_B = \alpha \cdot p_0 + (1 - \alpha)p_0/2 = (1 + \alpha)p_0/2 \quad (22)$$

достигая p_0 при полной диссоциации и $p_0/2$ — в ее отсутствие, когда в системе присутствует только В.

Подставляя (20) и (21) в (8), получим выражение для константы равновесия диссоциации:

$$K_p = 2\alpha^2 p_0(1 - \alpha) \quad (23)$$

Уравнения (17), (20), (21) и (23) являются основой расчета K_p из экспериментальных данных.

Ход работы

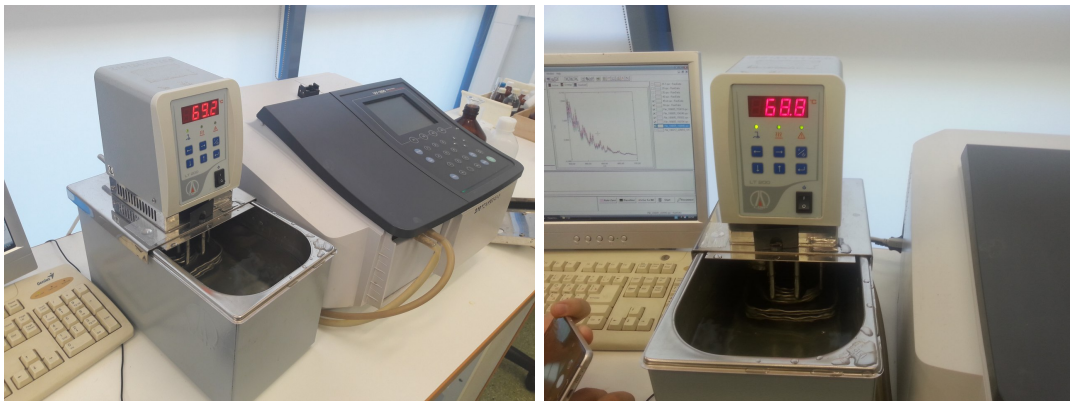


Рис. 1: Схема установки

а) Подготовка установки

б) Установка температуры

в) Измерение оптической плотности ячейки

Подготовка установки

Очистим от загрязнений поверхность ячейки влажной тканью. Откалибруем фотоспектрометр.

Установка температуры Включив термостат, установим на нем начальную температуру (30 °C). Дождемся установления равновесного состояния в системе.

Измерение оптической плотности ячейки Проведем измерение оптической плотности ячейки при помощи фотоспектрографа в режиме Spectrum. Повторим пункты б) и в) до температуры 80 °C



1 Комбинации событий

1.1 Т.1.

а)

$$\omega = A \setminus (B \cup C)$$

б)

$$\omega = (A \cap B) \setminus C$$

в)

$$\omega = A \cap B \cap C$$

г)

$$\omega = A \cup B \cup C$$

д)

$$\omega = A \setminus (B \cup C) \cup B \setminus (A \cup C) \cup C \setminus (A \cup B)$$

е)

$$\omega = \overline{A \cup B \cup C}$$

ж)

$$\omega = \overline{A \cap B \cap C}$$

1.2 Т.2.

$$\begin{aligned} \overline{(X \cup A) \cup X \cup \bar{A}} &= B \\ \overline{(X \cup A) \cap (X \cup \bar{A})} &= \\ = \overline{X \cup (A \cap \bar{A})} &= \overline{X \cup (\emptyset)} = \bar{X} \\ \Rightarrow X &= \bar{B} \end{aligned}$$

1.3 Т.3.

а)

$$\overline{A \cap B} = \bar{A} \cup \bar{B}$$

Пусть произвольное $\omega \in \overline{A \cap B}$ Значит, ω не принадлежит ни одному из событий одновременно, т.е. $\omega \in \bar{A}$ или $\omega \in \bar{B}$

По определению суммы событий:

$$\omega \in (\bar{A} \cup \bar{B})$$

Т.е.

$$\overline{A \cap B} \in (\bar{A} \cup \bar{B})$$

Обратно: пусть произвольное $\omega \in (\bar{A} \cup \bar{B})$ т.е. ω не принадлежит ни событию А и одновременно не принадлежит событию В. Значит по определению произведения событий событие ω не принадлежит пересечению. По определению разности событий:

$$\omega \in (1 \setminus (A \cap B))$$

Или

$$\omega \in \overline{(A \cap B)}$$

Т.е.

$$\bar{A} \cup \bar{B} \in \overline{A \cap B}$$

Равенство доказано, т.к. множества его левой и правой частей состоят из одинаковых элементов.

б)

в)

г)

д)

е)

ж)

Наша первая формула $100 + 100 = 200$, ага.

$$100 + 100 = 200$$

$$a^2 + b^2 = c^2 \tag{24}$$

Теорему Пифагора (24) вы знаете с 8 класса¹. Эта теорема упоминается на странице 10.

1.4 Дроби

$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$. Вот вам и дроби². Так некрасиво. Красиво так:

$$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

1.5 Скобки

$$(2 + 3) \cdot 5 = 25$$

$$\left[\frac{4}{2} + 3 \right] \cdot 5 = 25$$

$$\{2 + 3\} \cdot 5 = 25$$

1.6 Индексы

$$m_1, m_{12}, c^2, c^{22}$$

1.7 Стандартные функции

$$\sin x = 0$$

$$\operatorname{arctg} x = \sqrt[5]{3}$$

$$\log_{x-1} (x^2 - 3x - 4) \geq 2$$

$$\lg 10 = \ln e$$

¹ Определенно знали

² А это с пятого класса.

1.8 Функции покрупнее

$$\sum_{i=1}^n a_i + b_i$$

$$\sum_{i=1}^n a_i + b_i$$

$$I = \int r^2 dm$$

$$I = \int r^2 dm$$

$$I = \int_0^1 r^2 dm$$

$$I = \int_0^1 r^2 dm$$

1.9 Символы

$$2 \times 2 \neq 5$$

$$x \cap y, x \cup y$$

$$x \in (-\infty; 0)$$

$$\triangle ABC = \triangle A_1 B_1 C_1 \Rightarrow \angle A = \angle A_1$$

☺

Вторая часть

Ты будешь доволен собой и женой, своей конституцией куцей! Но для поэта всемирный запой и мало ему конституций!

- написать скобочный анализ
- написать Максусу
- 2-я неделя матан
 - задание
 - найти теорию

а) написать скобочный анализ

б) написать Максусу

в) 2-я неделя матан

- задание
- найти теорию

1.10 Диакритические знаки

$$x \in \mathbb{R}$$