

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

Лисов Роман

718 группа

Научный руководитель

Траньков Сергей Вячеславович



3 сентября 2018 г.

Цели работы

- проверить закон Бугера–Ламберта–Бэра о линейной связи оптической плотности и концентрации поглощающего агента
- проверить связь между температурой смеси и степенью диссоциации
- найти количественное значение энтальпии диссоциации и сравнить с табличными данными

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

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

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 давлении 1 атм. Если исключительно для простоты записи последующих уравнений представить равновесие (1) в форме

$$B \rightleftharpoons 2A, \quad (5)$$

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.

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 В, так что суммарная концентрация обоих газов, выраженная в молях В и не зависящая 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

$$\alpha = \frac{N_B}{N_0}, \quad (19)$$

где N_0 – количество всех молекул N_2O_4 , а N_B – количество продиссоциировавших молекул N_2O_4 . Тогда с учётом формулы (17) получим для давлений газов:

$$p(N_2O_4) = (1 - \alpha) \cdot C_0RT, \quad (20)$$

$$p(NO_2) = 2\alpha \cdot C_0RT. \quad (21)$$

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

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_0RT. \quad (22)$$

Методика измерений

Исследование степени диссоциации газа проводится с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800, который позволяет проводить измерения оптической плотности ячейки в целом диапазоне волн (от 400 до 500 нм в нашей работе) с заданным шагом (0,1 нм в нашей работе) и при разных температурах (от 30 °С до 80 °С в нашей работе). Обозначим такой набор исходных данных через $D_{ij} = D(\Lambda_i; T_j)$, где длины волн и температуры намеруются индексами i и j соответственно. Предполагается, что выполняется закон Бугера–Ламберта–Бэра о том, что эта оптическая плотность представима в виде линейной комбинации двух составляющих, зависящих только от длины волны и только от температуры:

$$D_{ij} = D_o + 2\alpha_j C_o \cdot \varepsilon_i \cdot l, \quad (23)$$

где C_o – концентрация недиссоциированного N_2O_4 , α_j – степень диссоциации, D_o – оптическая плотность пустой ячейки, ε_i – коэффициент молярного поглощения (коэффициент экстинкции), показывающий, насколько сильно вещество поглощает свет на заданной длине волны. Известно, что коэффициент экстинкции не зависит от температуры, а концентрация NO_2 – от длины волны, на которой проводятся измерения.

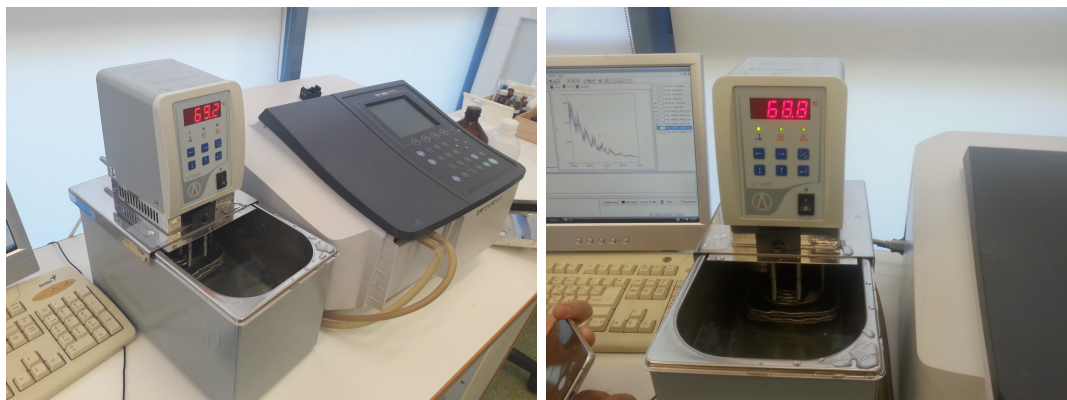


Рис. 1: Схема установки



Рис. 2: Установка ячейки

Ход работы

- 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 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дождемся установления равновесного состояния в системе.

Измерение оптической плотности ячейки Проведем измерение оптической плотности ячейки при помощи спектрофотометра в режиме

Spectrum. Повторим пункты б) и в) , увеличивая температуру ячейки на 5 °С. Получим температурную зависимость оптической плотности газа в ячейке с максимальной температурой 80 °С .

Из уравнения (15) получим конечную расчётную формулу:

$$\ln K_p = \ln \frac{\alpha_j^2}{1 - \alpha_j} + \ln T + \ln(4C_0R) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (24)$$

Где α_j – это степень диссоциации газа при конкретном значении температуры T_j .

Следовательно, функция $y_j = \ln \frac{\alpha_j^2}{1 - \alpha_j} + \ln T_j$ должна линейно зависеть от обратной температуры $x_j = 1/T_j$. Попробуем исследовать эту зависимость, используя закон Бугера-Ламберта-Бэра(формула(23)):

$$D_{ij} = D_o + 2\alpha_j C_o \cdot \varepsilon_i \cdot l, \quad (25)$$

$$D(ij) - D(i1) = 2(\alpha_j - \alpha_1)C_o \cdot \varepsilon_i \cdot l, \quad (26)$$

$$D(i_2) - D(1j) = 2(\alpha_2 - \alpha_j)C_o \cdot \varepsilon_i \cdot l. \quad (27)$$

Из уравнений (26), (27) выразим величину Δ , зависящую только от температуры:

$$\Delta_{ij} = \frac{D_{ij} - D_{i1}}{D_{i2} - D_{ij}} = \frac{\alpha_j - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_j} = \Delta_j, \quad (28)$$

$$\alpha_j = \frac{\alpha_1 + \Delta_j \alpha_2}{1 + \Delta_j}. \quad (29)$$

Мерой линейности служит коэффициент корреляции $R = \frac{cov(x;y)}{\sigma_x \sigma_y}$: чем ближе он по модулю к единице, тем больше проявляется линейная зависимость между x и y . Поскольку y является параметрической функцией от α_1 и α_2 , то коэффициент корреляции сам получается функцией от этих параметров. С помощью пакета Excel можно подобрать такие значения α_1 и α_2 , чтобы максимизировать коэффициент корреляции. Для большей точности можно максимизировать сумму $\sum_i R_i^2(x, y)$ коэффициентов корреляции на всех длинах волн, для которых были проведены измерения (в нашей работе используется 751 значение длин волн в диапазоне от 425 до 500 нм с шагом 0,1 нм).

В результате будут получены степени диссоциации N_2O_4 при опорных температурах, угловой коэффициент зависимости $\ln K_c(1/T_j)$:

$$a = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = -\frac{\Delta H}{R}. \quad (30)$$

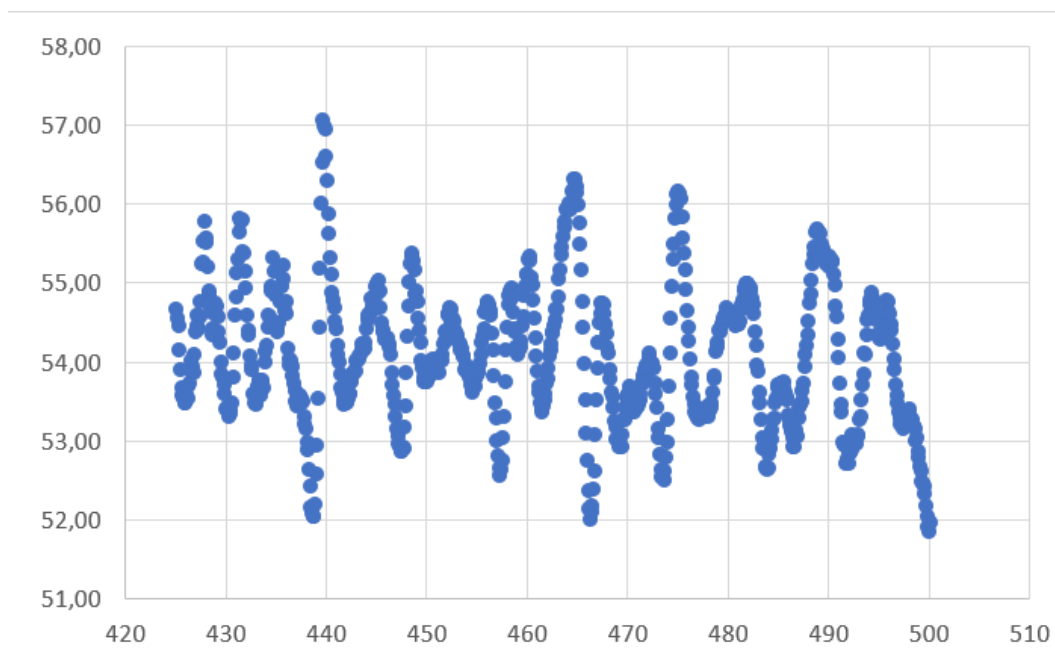


Рис. 3: График значений энтальпий для различных длин волн

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|-----------|--------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|--------|---------------|
| | SumR^2 | 0,9999997 | 54,14 | dH по предварительно усредненным точкам | | | | | | | | a1 | a2 | | |
| | | 750,9068 | 54,11 | dH усредненный по многим точкам | | | | | | | | 0,531724 | 0,924394 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | Delta capital |
| temperature | 293,55 | 308,15 | 313,15 | 318,15 | 323,15 | 328,15 | 333,15 | 338,15 | 343,15 | 348,15 | 353,15 | | | 308,15 | 313,15 |
| length | | | | | | | | | | | | | | 0,1623 | 0,3880 |
| 400 | 2,384 | 2,625 | 2,865 | 3,113 | 3,351 | 3,538 | 3,66 | 3,925 | 4 | 4 | 4 | | | 0,1753 | 0,4238 |
| 400,1 | 2,394 | 2,635 | 2,879 | 3,129 | 3,361 | 3,557 | 3,705 | 3,93 | 4 | 4 | 4 | | | 0,1766 | 0,4326 |
| 400,2 | 2,404 | 2,646 | 2,894 | 3,145 | 3,371 | 3,565 | 3,741 | 3,938 | 4 | 4 | 4 | | | 0,1787 | 0,4430 |
| 400,3 | 2,414 | 2,657 | 2,908 | 3,161 | 3,384 | 3,581 | 3,783 | 3,956 | 4 | 4 | 4 | | | 0,1809 | 0,4524 |
| 400,4 | 2,42 | 2,664 | 2,917 | 3,171 | 3,397 | 3,582 | 3,802 | 3,962 | 4 | 4 | 4 | | | 0,1826 | 0,4589 |

Рис. 4: Вычисление значения степени диссоциации

Отсюда сразу получается значение энтальпии реакции диссоциации: $\Delta H_{exp} = 54,14$ кДж/моль. Оно отличается от табличного на 3,13 кДж/моль ($\Delta H_{tabl} = 57,27$ кДж/моль, источник: <http://www.chem.msu.ru>).

Погрешности

Найдём теперь погрешность для полученного значения ΔH . С помощью метода наименьших квадратов (МНК) найдём значение $\sigma_{\Delta H} = 2,12$ кДж/моль. Относительная погрешность составила примерно $\sigma_{rdm} = 4\%$.

Так же оценим приборную погрешность. Для термостата из паспор-

та прибора погрешность равняется $\sigma_{app} = 0,2\%$. У спектрофотометра Shimadzu UV-1800 погрешность установки длины волны не более $0,1\%$.

Посчитаем абсолютную погрешность как:

$$\sigma_{\Delta H} = \sqrt{\sigma_{app}^2 + \sigma_{rdm}^2}. \quad (31)$$

Итого, абсолютная погрешность измерения составляет 4% .

Вывод

- Был подтвержден закон Бугера–Ламберта–Бэра о связи оптической плотности и концентрации поглощающего агента.
- Удалось найти неявную связь между температурой смеси и степенью диссоциации: $y_j(1/T_j) = \ln \frac{\alpha_j^2}{1-\alpha_j} + \ln T_j$.
- Удалось найти количественное значение энтальпии диссоциации ($\Delta H = 54,14$), отличающееся от табличных данных в пределах $5,8\%$

Использованная литература и источники

- Сивухин Д.В. Общий курс физики: Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – 5-е изд., ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с.
- <http://www.chem.msu.ru>