Лабораторная работа 3.19

Определение энергии диссоциации ионов по красной границе оптического спектра поглощения

Цель работы – измерение длины световой волны $\lambda_{кр}$, соответствующей красной границе оптического спектра поглощения при диссоциации ионов бихромата, и определение энергии диссоциации этих ионов.

Введение

Диссоциацией молекул называется их разделение на атомы, ионы или другие молекулы. Причиной диссоциации может быть, например, воздействие света или тепла. В первом случае диссоциацию называют фотохимической, во втором - термической. Важную роль играет также электролитическая диссоциация молекул в полярных растворителях, примером которой является диссоциация в воде молекул двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ на ионы калия K^+ и бихромат-ион $Cr_2O_7{}^{2-}$. Фотохимическая диссоциация получившихся ионов $Cr_2O_7{}^{2-}$ на ионы $CrO_3{}^-$ и $CrO_4{}^-$ будет предметом изучения в настоящей лабораторной работе.

Обычно диссоциация обратима, и в результате рекомбинации осколков молекулы и сложные ионы восстанавливаются. Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул называется степенью диссоциации. Энергия, требуемая для диссоциации одной свободной молекулы (не взаимодействующей с другими молекулами), называется энергией диссоциации.

Энергия диссоциации может быть измерена различными методами. В настоящей работе используется спектроскопический метод. Суть его в следующем.

В соответствии с квантовыми представлениями, состояния микроскопических систем описываются стационарным уравнением Шредингера. Общий анализ уравнения Шредингера показывает, что энергия связанных состояний молекулы может принимать только ряд дискретных значений (говорят, что энергетический спектр дискретен, при этом возможные значения энергии называются энергетическими уровнями).

Для диссоциации (расщепления) молекулы на составные части необходимо передать ей определенную минимальную энергию, равную энергии связи $E_{св}$ данных составных частей. Если молекуле сообщается энергия E большая энергии связи $E > E_{св}$, то избыток энергии $\Delta E = E - E_{св}$ переходит в кинетическую энергию продуктов диссоциации. Если сообщаемая энергия

меньше энергии связи $\Delta E < 0$, то молекула не диссоциирует и не поглощает эту энергию.

Сообщить молекулам вещества энергию, достаточную для их диссоциации, можно с помощью света. Как уже говорилось, такой процесс называется фотодиссоциацией. Световой монохроматический пучок, освещающий кювету с исследуемым веществом, представляется как поток фотонов с энергией $E = h\nu$, где ν - частота света, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка. Учитывая только однофотонные процессы (роль одновременного поглощения молекулой нескольких квантов света может быть значительна только при использовании лазерного излучения высокой интенсивности), закон сохранения энергии при диссоциации можно записать в виде:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}},$$

где $E_{\text{кин}}$ - кинетическая энергия продуктов диссоциации. По сути, приведенное соотношение аналогично уравнению Эйнштейна для фотоэффекта с той разницей, что в уравнении Эйнштейна вместо энергии диссоциации стоит работа выхода для электрона.

Минимальная частота $\nu_{\text{кр}}$ (или максимальная длина волны $\lambda_{\text{кр}}$) при которой еще возможно разделение молекул, называется красной границей фотодиссоциации. Ее можно найти из условия $E_{\text{кин}} = 0$, откуда следует:

$$h\nu_{\text{кр}} = E_{\text{св}}.$$

Это соотношение положено в основу определения энергии диссоциации молекул, поскольку:

$$E_{\text{дис}} = E_{\text{св}} = h\nu_{\text{кр}}.$$

Учитывая формулу $c = \lambda\nu$, связывающую скорость света с длиной электромагнитной волны и ее частотой, перепишем полученное соотношение в виде:

$$E_{\text{дис}} = hc/\lambda_{\text{кр}}\,. \qquad (1)$$

Рассмотрим прохождение света через поглотитель, содержащий бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$. Если поглотитель поместить между источником и приемником света (на пути регулируемого по частоте монохроматического луча), то можно обнаружить, что коротковолновое излучение (зеленое, синее, фиолетовое) будет им поглощаться вплоть до красной границы фотодиссоциации $\lambda_{\text{кр}}$. При этом под действием световых квантов достаточной энергии будет происходить расщепление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ на ионы CrO_3^{-} и CrO_4^{-}.

Лучи из "красной" части спектра с $\lambda > \lambda_{кр}$ будет проходить через поглотитель, так как энергии квантов при таких длинах волн не хватает для разрыва ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Если по границе исчезновения спектра определить положение $\lambda_{кр}$, то энергия диссоциации вычисляется по формуле (1).

Следует отметить, что граница спектра поглощения не является резкой (см. Рис. 3, сплошная линия). Это связано, в частности, с тем, что ионы бихромата находятся не только в основном состоянии (состоянии с низшей энергией), но и в возбужденных состояниях, энергия которых больше энергии основного состояния. Очевидно, что для фотодиссоциации из возбужденного состояния требуется световой квант меньшей 3 энергии, т.е. свет с большей длиной волны. В соответствии с распределением Больцмана, большинство ионов находятся на низких энергетических уровнях, поэтому кривая спектра поглощения изменяется наиболее резко вблизи красной границы. На этом основан метод определения красной границы спектра поглощения.

Методика эксперимента

Экспериментальная установка состоит их следующих узлов (Рис. 1):

- монохроматор МУМ-01 - (1), в сборе с источником излучения - (2), приемником излучения - (3) и тубусом с цилиндрической кюветой для установки исследуемых поглотителей - (4); ·
- блок обработки сигнала - (5);
- мультиметр - (6).

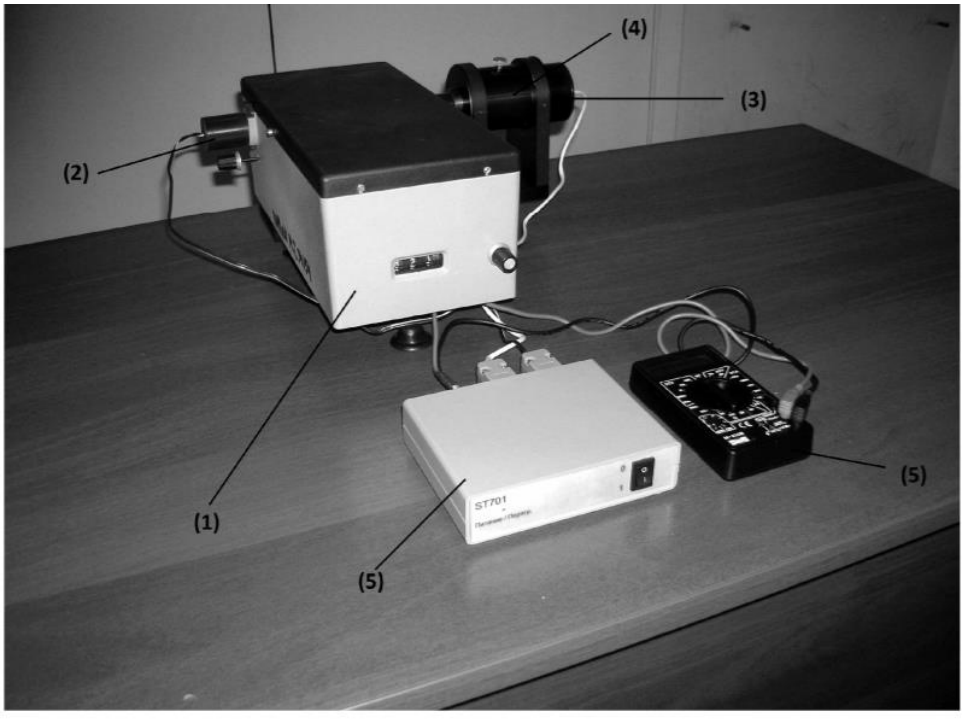

РИС. 1. Общий вид экспериментальной установки

В узле излучателя установлен специальный светодиод белого света, излучающий в диапазоне 400 – 700 нм. Узел излучателя закреплен непосредственно перед входной щелью монохроматора на его корпусе. За входной щелью установлен объектив, формирующий параллельный пучок, проходящий кюветное отделение и попадающий на фотодиод приемного узла. Электрический сигнал, пропорциональный интенсивности прошедшего излучения, регистрируется с помощью вольтметра-мультиметра.

Оптическая схема монохроматора МУМ-01 приведена на Рис. 2. Принцип действия данного монохроматора основан на использовании в качестве фокусирующего и разлагающего в спектр (диспергирующего) элемента дифракционной решетки. Излучение от светодиода (1) через конденсор (2) попадает на входную щель (3) и посредством зеркала (4) попадает на дифракционную решетку (5).

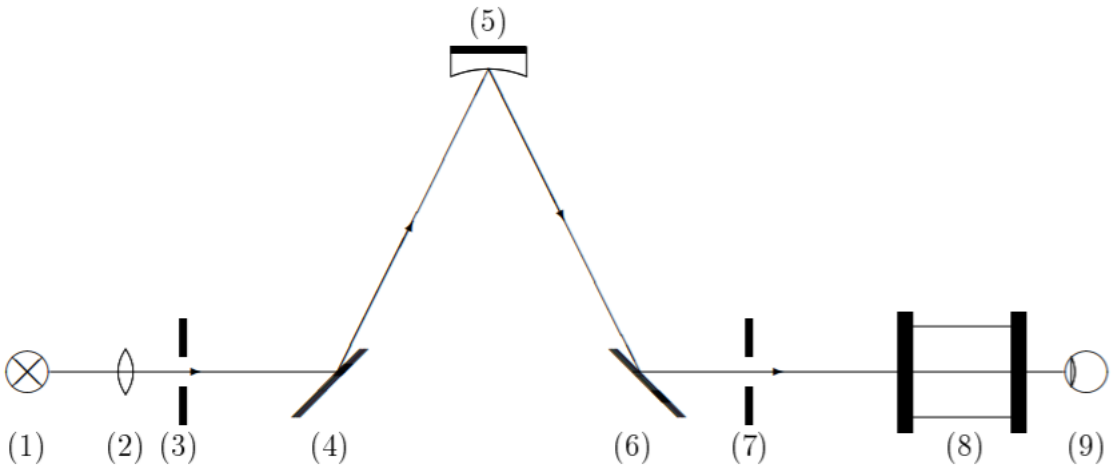

Рис. 2. Оптическая схема монохроматора МУМ-01

Дифракционная решетка имеет переменный шаг нарезки и криволинейные штрихи, что дает возможность значительно скомпенсировать расфокусировку и другие искажения (аберрации). Зеркало (6) направляет разложенное в спектр решеткой излучение на выходную щель (7), далее на кювету с исследуемым веществом (8) и приемник излучения (9). Щели на входе и выходе монохроматора сменные, постоянной ширины. В настоящей работе могут быть установлены щели шириной 0,25 мм, 0,50 мм или 1,00 мм. Плавное изменение частоты спектра излучения, попадающего на фотоприемник (сканирование), осуществляется поворотом решетки (5) на определенный угол. Поворот решетки выполняется с помощью системы зубчатых передач, связанной с ручкой на передней стенке прибора и механическим

счетчиком, окно которого непосредственно отсчитывает длины волн в диапазоне 200-800 нм с точностью ± 0,2 нм.

Исследуемый образец помещают в цилиндрический тубус с закрывающейся при повороте крышкой. В настоящей работе объектом исследования является раствор двухромовокислого калия, красная граница спектра поглощения которого $\lambda_{кр}$ лежит в видимой области спектра.

Порядок выполнения работы

1. Проверьте, подсоединен ли источник питания и вольтметр - мультиметр к соответствующим гнездам блока обработки сигналов. Установите на мультиметре предел измерений «20 вольт» на шкале DCV.
2. Установите щели 0.50 мм перед источником и приемником излучения. Проверьте, что переключатель на блоке обработки сигнала (позиция (5) на Рис. 1) находится в положении 1.
3. Включите блок питания в сеть и подождите не менее 5 минут для стабилизации теплового режима приемника излучения.
4. Произведите калибровку оптической системы. Для этого поместите в тубус кюветного отделения пустую кювету и снимите зависимость показаний мультиметра U_0 от длины волны λ в диапазоне от 480 до 670 нм с шагом 10 нм. Полученные данные занесите в Таблицу 1 (рекомендуемая форма таблицы измерений представлена ниже). При необходимости переключайте пределы измерения мультиметра (20В, 2В, 200мВ). Длины волн устанавливаются в окне с помощью ручки на передней стенке МУМ (Рис. 1).

Примечания:

- Если измеренные вольтметром напряжения все время составляют очень малую величину (намного менее 0.1 В), рекомендуется установить щели большей ширины или снять щель перед источником излучения.
- При больших световых потоках возможна перегрузка приемника излучения. При этом включается красный мигающий индикатор перегрузки и раздается звуковой сигнал. В этом случае рекомендуется уменьшить мощность источника излучения, переведя переключатель на блоке обработки сигнала в положение 0.
- Приемник излучения и блок обработки сигнала чувствительны к воздействию сильного переменного электромагнитного поля, поэтому не рекомендуется располагать поблизости от экспериментальной установки радиопередающие устройства (в

частности, мобильные телефоны) - это может вызвать ошибки в измерениях.

Таблица 1

№	λ, нм	U_0	U	K= U/U_0		№	λ, нм	U_0	U	K= U/U_0
1	480					11	580			
2	490					12	590			
…										
10	570					20	670			

5. Поместите в тубус кюветного отделения кювету с раствором двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ и снимите соответствующую зависимость показаний мультиметра U от длины волны λ в том же диапазоне длин волн и с тем же шагом, что и в п. 4. Занесите показания в Таблицу 1.

6. Для каждой длины волны вычислите значение коэффициента пропускания поглотителя $K = U/U_0$ и результаты занесите в Таблицу 1. По результатам вычислений постройте **пробный** график зависимости коэффициента K от длины волны $K = K(\lambda)$. Характерный вид такого графика представлен на Рис. 3 (сплошная линия).

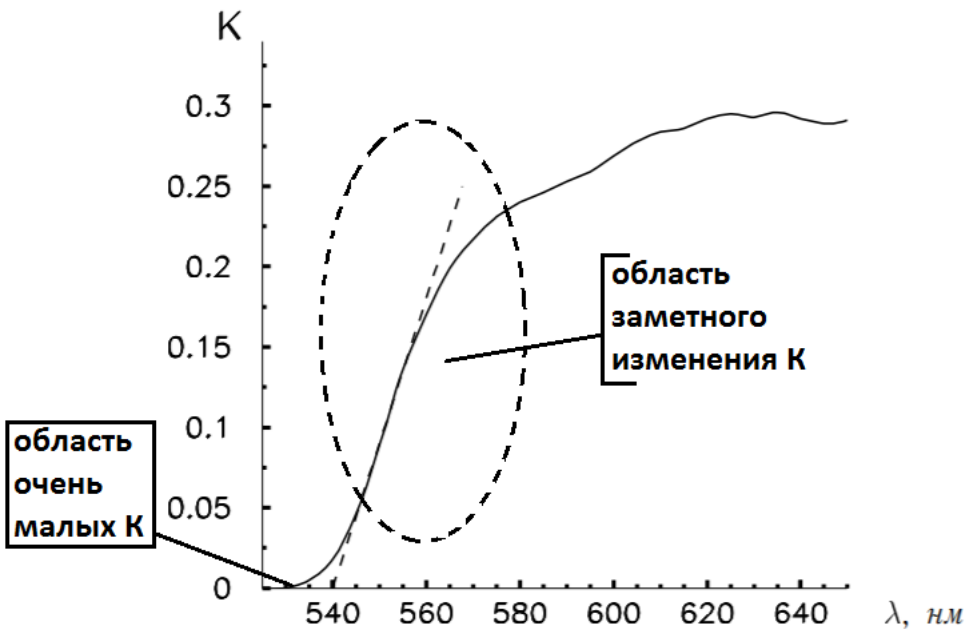

Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента пропускания

7. Из построенного графика определите интервал длин волн, включающий несколько нулевых (очень малых) значений коэффициента K, область самого быстрого изменения этого

коэффициента и несколько значений K из области более плавного его изменения. Из графика Рис. 3 в качестве такого интервала можно выбрать участок от 520 до 590 нм.

8. Повторите калибровку оптической системы (п. 4) и измерения (п. 5) в выбранном интервале длин волн, но уже с шагом 5 нм четыре - пять раз. Результаты измерений U_0 и U_i , i = 1, .., 5 занесите в Таблицу 2.

Таблица 2

№	λ, нм	U_0	U_1	K_1	U_2	K_2	U_3	K_3	U_4	K_4	U_5	K_5
1												
2												
…												

9. Выключите источник питания и мультиметр.

Обработка результатов измерений

1. Используя результаты Таблицы 2, вычислите коэффициенты пропускания $K_i = U_i/U_0$ для каждой серии измерений i = 1, .., 5.

2. Постройте графики зависимости коэффициентов пропускания $K_i = K_i(\lambda)$ от длины волны.

3. На каждом из графиков проведите следующее построение. Если участок самого быстрого изменения коэффициента K_i является линейным (как на Рис. 3), продолжите его до пересечения с осью абсцисс. На Рис. 3 это штриховая линия. Если линейного участка нет, то найдите точку на графике, касательная к которой имеет наибольший наклон (в терминах функций - максимальную производную), проведите эту касательную и продолжите ее до пересечения с осью абсцисс. Полученные с помощью такого построения точки пересечения соответствуют красной границы спектра поглощения $\lambda_{кр}$.

4. Определите $\lambda_{i\,кр}$ для всех построенных графиков. Рассматривая эти значения длин волн как результаты прямых измерений, определите среднее значение красной границы $\langle\lambda_{кр}\rangle$ и абсолютную погрешность $\Delta\lambda_{кр}$. При расчете погрешности примите доверительную вероятность равной α = 0.95 (если не будет специального указания преподавателя).
5. Используя рабочую формулу (1), вычислите энергию диссоциации бихромат-иона $E_{дис}$ и ее погрешность:

$$\Delta E_{\text{дис}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{кр}}^2} \cdot \Delta\lambda_{\text{кр}}$$

Результат приведите в единицах системы СИ и в электронвольтах.

Контрольные вопросы

1. Что такое фотоэффект?
2. Напишите уравнение фотоэффекта.
3. Что такое фотодиссоциация?
4. Дайте определение энергии диссоциации.
5. Напишите закон сохранения энергии при фотодиссоциации.
6. Что происходит с избытком энергии кванта света, поглощенного молекулой при фотодиссоциации?
7. Сопоставьте закон сохранения энергии при диссоциации с уравнением Эйнштейна для фотоэффекта.
8. Дайте определение красной границы фотодиссоциации.

Литература

1. Сивухин Д.В., Общий курс физики, т. 5, Атомная и ядерная физика, М., ФИЗМАТЛИТ, 2002. 5-89155-088-1.
2. Савельев И.В., Курс физики, т. 3, Лань, Спб-МоскваКраснодар, 2007.
3. Ландсберг Г.С., Оптика, М., ФИЗМАТЛИТ, 2002.
4. Белонучкин В.Е., Заикин Д. А., Ципенюк Ю.М., Курс общей физики, Т. 2, Квантовая и статистическая физика, М., ФИЗМАТЛИТ, 2001.
5. Лебедева В.В., Экспериментальная оптика, М., Изд-во Моск. ун-та, 1994.