

II 69

Практикум по физической химии, под ред. Н. К. Воробьева. Издание 4, перераб. и доп., М., «Химия», 1975.

368 с.; 20 табл.; 161 рис.; список литературы 45 ссылок.

Книга является руководством к практическим работам по физической химии для студентов химических и химико-технологических вузов.

Каждой работе предпослано теоретическое введение. Подробно описаны приемы исследований и аппаратура, применяемая в современных исследованиях.

Книга может служить также полезным пособием для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

II 20503-197 14-74
050(01)-75

541

Авторы: В. В. БУДАНОВ, Н. К. ВОРОБЬЕВ, В. П. ГОСТИКИН, М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ, В. Л. КИСЕЛЕВА, К. С. КРАСНОВ, Л. В. КУРИЦЫН, Л. К. ФИЛИПЕНКО

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к четвертому изданию	9
Глава I. Определение точности физико-химических измерений	11
Происхождение и классификация ошибок измерений	11
Определение систематических ошибок	13
Определение случайных ошибок	16
Глава II. Применение графических и аналитических методов в физической химии	24
Правила составления таблиц и построения графиков	24
Расчеты, проводимые с помощью графиков	26
Литература	32
Глава III. Строение молекул, электрические и оптические свойства	33
Теоретическая часть	
Дипольный момент и поляризуемость	33
Молярная поляризация	34
Рефракция	35
Расчет дипольных моментов из экспериментальных данных	40
Межмолекулярное взаимодействие	41
Экспериментальная часть	
Рефрактометрия	42
Работа 1. Аддитивность рефракции	49
Работа 2. Рефракция смеси двух жидкостей	51
Работа 3. Анализ бинарной смеси	51
Работа 4. Определение рефракции растворенного вещества	52
Работа 5. Экзальтация рефракции	52
Работа 6. Определение принадлежности углеводорода к определенному классу путем измерения относительной дисперсии	53
Работа 7. Определение концентрации раствора по показателю преломления	54
Дипольный момент и поляризуемость молекул	54
Работа 8. Определение дипольного момента по измерению поляризации раствора	56
Работа 9. Определение дипольного момента по измерению констант чистых жидкостей	58
Работа 10. Определение атомной поляризуемости неполярной молекулы	59
Литература	61

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

экспериментальных данных. Выше изложен лишь минимум сведений, с которыми должен быть знаком студент, приступающий к выполнению физико-химического практикума. Для более глубокого изучения способов математической обработки экспериментальных данных рекомендуем обращаться к специальной литературе.

ЛИТЕРАТУРА

- Спирidonov В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд-во МГУ, 1970. 222 с.
Пустыльников Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М., «Наука», 1968. 288 с.
Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., «Наука», 1968. 97 с.
Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М., «Наука», 1970. 104 с.
Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 248 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Строение молекул определяет химические свойства веществ и их реакционную способность, а также силы межмолекулярного взаимодействия, от которых зависит ряд физических свойств веществ.

Для определения строения молекул важно знать их основные электрические и оптические характеристики — дипольный момент μ и поляризуемость α .

Дипольный момент и поляризуемость

Любая молекула представляет собой совокупность положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. При суммарном заряде всех ядер, равном $+e$, заряд всех электронов равен $-e$. Если распределение в пространстве ядер и электронов таково, что электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, молекула обладает постоянным дипольным моментом

$$\mu = el \quad (1)$$

где l — расстояние между центрами тяжести электрических зарядов.

Такая молекула называется полярной. Мерой полярности служит величина дипольного момента. Дипольный момент обычно выражают в дебаях (Д):

$$1\text{Д} = 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.} \cdot \text{см}$$

Дипольный момент — векторная величина. Направление момента избирается от отрицательного к положительному полюсу. Однако в химической литературе традиционно принимается противоположное направление.

У двухатомных молекул, построенных из одинаковых атомов, и у многоатомных молекул, обладающих высокой симметрией, центры тяжести разноименных электрических зарядов совпадают ($l = 0$). Такие молекулы не обладают постоянным дипольным моментом ($\mu = 0$) и называются неполярными.

Если неполярную молекулу поместить в электрическое поле (создаваемое конденсатором или полярной молекулой, ионом и т. п.), то возникает явление поляризации, состоящее в смещении зарядов

(деформационная поляризация). Электроны, обладающие незначительной массой, сильно сдвигаются в сторону положительной обкладки конденсатора, положительного иона и т. п., ядра же атомов, более тяжелые, несколько смещаются в противоположном направлении. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов теперь уже совпадать не будут, и возникает индуцированный дипольный момент, пропорциональный напряженности поля:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_d F \quad (2)$$

где F — напряженность внутреннего поля в веществе, эл-ст. ед/см².

Коэффициент пропорциональности α_d называют деформационной поляризуемостью. Она может быть представлена как сумма двух слагаемых:

$$\alpha_d = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} \quad (3)$$

где $\alpha_{\text{эл}}$ и $\alpha_{\text{ат}}$ — соответственно электронная и атомная поляризуемости молекулы.

Электронная поляризуемость зависит от смещения электронов, атомной — от смещения атомных ядер и атомных групп. Чем более удалены внешние электроны молекулы (атома) от ядер, тем выше электронная поляризуемость. Смещение атомных ядер, тяжелых по сравнению с электронами, невелико, и $\alpha_{\text{ат}}$ составляет 5—10% от $\alpha_{\text{эл}}$. Поэтому приближенно $\alpha_d = \alpha_{\text{эл}}$.

Полярные молекулы в электрическом поле также испытывают деформационную поляризацию. Кроме того, под влиянием поля они ориентируются вдоль силовых линий поля, стремясь тем самым принять устойчивое положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии. Это явление, называемое ориентационной поляризацией, дает эффект, эквивалентный увеличению поляризуемости на величину $\alpha_{\text{ор}}$, называемую ориентационной поляризуемостью:

$$\alpha_{\text{ор}} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Ориентационная поляризуемость обычно на порядок выше, чем α_d . Из уравнения (4) следует, что $\alpha_{\text{ор}}$ уменьшается с ростом T , так как тепловое движение препятствует ориентации молекул.

Полная поляризуемость α является суммой трех величин:

$$\alpha = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}} \quad (5)$$

Как следует из уравнений (2) и (4), α имеет размерность объема и измеряется в см³ или Å³.

Мольная поляризация

В электрическом (электромагнитном) поле молекулы вещества поляризуются и возникает состояние напряженности, характеризующееся величиной диэлектрической проницаемости ϵ . Величина ϵ входит

в уравнение закона Кулона и может быть измерена сравнительно просто.

На основе измерений диэлектрической проницаемости, характеризующей вещество как целое, можно определять электрооптические характеристики его молекул, связанные с ϵ уравнением

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = P \quad (6)$$

где N_A — число Авогадро; M — молекулярный вес; ρ — плотность, г·см⁻³.

Величина P называется мольной поляризацией и представляет меру суммарного индуцированного момента в объеме, занимаемом 1 моль.

Из уравнений (3), (4), (5) и (6) получаем уравнение Дебая:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_d + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_A \mu^2}{kT} = P_d + P_{\text{ор}} \quad (7)$$

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого света — только электронная поляризация ($P_{\text{эл}} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{\text{эл}}$), так как благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только легкие частицы — электроны. Для неполярных веществ $P_{\text{ор}} = 0$ и $P = P_d \approx P_{\text{эл}}$.

Рефракция

Электромагнитная теория Максвелла для прозрачных неполярных веществ приводит к соотношению

$$\epsilon = n^2 \quad (8)$$

где n — показатель преломления*.

Подставив в уравнение (6) величину n^2 вместо ϵ и $\alpha_{\text{эл}}$ вместо α при выводе уравнения (8) учитывается только $\alpha_{\text{эл}}$, получим:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{\text{эл}} = P_{\text{эл}} = R \quad (9)$$

Величину $R = (n^2 - 1/n^2 + 2) M/\rho$ называют мольной рефракцией.

Из уравнения (9) следует, что величина R , определяемая через показатель преломления вещества, служит мерой электронной поляризуемости его молекул**.

* Для полярных веществ $\epsilon > n^2$.

** Показатель преломления n зависит от длины волны λ и равенство (9) строго справедливо для $\lambda = \infty$. Экстраполяция n к n_∞ проводится обычно по формуле Коши: $n = n_\infty + b/\lambda$. Константы n_∞ и b определяют, измерив n при двух разных λ , например λ_F и λ_C линий спектра водорода. В большинстве случаев определяют не R_∞ , а R_D , измерив n_D для желтой D линии натрия.

В физико-химических исследованиях пользуются также удельной рефракцией:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

Рефракция имеет размерность объема, отнесенного к определенному количеству вещества: удельная рефракция — к одному грамму ($\text{см}^3/\text{г}$), молярная — к одному молю ($\text{см}^3/\text{моль}$). Обычно, для простоты указывают размерность в см^3 , помня, однако, что речь идет об удельной или молярной рефракции. Весьма приближенно можно рассматривать молекулу как сферу радиуса r_m с проводящей поверхностью. Можно показать, что в этом случае

$$\alpha_{\text{эл}} = r_m^3 \quad (11)$$

Тогда из уравнения (9) получим:

$$R = \frac{4}{3} \pi r_m^3 N_A \quad (12)$$

Таким образом, молярная рефракция равна собственному объему молекул 1 моля вещества.

Для неполярных веществ $R \approx P$, для полярных R меньше P на величину ориентационной поляризации.

Как следует из уравнения (9), величина молярной рефракции определяется только поляризуемостью и поэтому не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества. Таким образом, рефракция является характеристической константой вещества.

Аддитивность рефракции. Рефракция — мера поляризуемости молекулярной электронной оболочки. Последняя складывается из оболочек атомов. Поэтому, если приписать определенные значения рефракции отдельным атомам или ионам, то рефракция молекулы будет равна сумме рефракций атомов или ионов. Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих ее частиц, следует учитывать также валентные состояния атомов и особенности их расположения, для чего вводят слагаемые — инкременты двойной связи $-\text{C}=\text{C}-$, тройной связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и др., а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекуле:

$$R = \sum R_A + \sum R_i \quad (13)$$

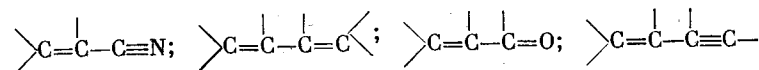
где R_A и R_i — соответственно атомные рефракции и инкременты связей. Значения R_A и R_i приведены в Справочнике М (см. табл. 70).

Уравнение (13) выражает правило аддитивности молярной рефракции. Физически более обоснован способ расчета рефракции как суммы рефракций не атомов, а связей ($\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$ и т. д.), поскольку поляризуются светом именно валентные электроны, образующие связь. Оба метода приводят практически к одинаковым результатам.

Молярную рефракцию соединений, построенных из ионов, рассчитывают как сумму ионных рефракций.

Правило аддитивности (13) может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают R , найденную из данных опыта, с рассчитанной по уравнению (13) для предполагаемой молекулярной структуры. Совпадение значений служит подтверждением предполагаемого строения. Расхождения до $0,2 - 0,4 \text{ см}^3$ относят за счет возможных ошибок опыта и неточности самих аддитивных констант. У ионных соединений небольшие отклонения от аддитивности связаны с взаимной поляризацией ионов.

Наблюдаемое в ряде случаев явление экзальтации рефракции состоит в значительном превышении экспериментального значения R по сравнению с вычисленным по уравнению (13). Экзальтация указывает на наличие в молекуле сопряженных кратных связей, например:



В молекулах с такими связями π -электроны принадлежат всем атомам, образующим систему сопряженных связей, и могут свободно перемещаться вдоль этой системы, т. е. обладают высокой подвижностью. Они легко смещаются под действием поля, благодаря чему молекула обладает повышенной поляризуемостью, и наблюдается экзальтация рефракции.

Рефракция растворов. Аддитивность имеет место и для рефракции жидких смесей (растворов). Рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесенных к их долям в смеси*.

Для молярной рефракции бинарной смеси можно написать:

$$R = N_1 R_1 + (1 - N_1) R_2 \quad (14)$$

аналогично для удельной рефракции:

$$r = f_1 r_1 + (1 - f_1) r_2 \quad (15)$$

где индексы 1 и 2 относятся к компонентам; N_1 и f_1 — доли первого компонента, молярная в уравнении (14) и весовая в уравнении (15) соответственно.

Формулы (14) и (15) используются для определения состава смесей и рефракции компонентов.

Рефракция и размеры молекул. Рефракцию можно использовать для вычисления средней электронной поляризуемости молекулы или иона [см. уравнение (9)] и эффективного радиуса частицы [см. уравнение (12)]. Следует помнить, что полученное значение r_m верно лишь как первое приближение.

Молярная рефракция и другие аддитивные характеристики веществ. Термохимическая теплота сгорания, теплоемкость и т. п. X связаны с рефракцией R уравнением

$$X = aR + b \quad (16)$$

* Исключение составляют смеси с сильным межмолекулярным взаимодействием, приводящим к ассоциации.

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (16) для важнейших гомологических рядов

Гомологический ряд	Мольная теплота сгорания, кДж/моль		Мольная теплоемкость, Дж/моль	
	a	b	a	b
Парафины	143,9	—94,35	6,117	0,17
Алифатические спирты . .	141,0	—454,0	7,322	19,25
Алифатические кетоны . .	140,2	187,1	7,155	14,81
Алифатические кислоты	139,3	—917,5	8,326	14,06

Коэффициенты a и b для важнейших гомологических рядов приведены в табл. 5.

Рассчитанные по (16) термохимическая теплота и теплоемкость относятся к стандартному состоянию веществ при 298 К. Вычисление по (16) представляет собой пример использования методов сравнительного расчета *.

Дисперсия мольной рефракции. Дисперсией называется зависимость рефракции или показателя преломления света от длины волны. При нормальной дисперсии показатель преломления n возрастает с уменьшением длины волны. Дисперсию можно характеризовать разностью значений рефракции ($R_\alpha - R_\beta$) при двух различных длинах волн α и β . Однако чаще мерой дисперсии служит безразмерная величина — относительная дисперсия

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (17)$$

где n_F , n_C и n_D — показатели преломления, измеренные для линий F ($\lambda = 4861 \text{ \AA}$) и C ($\lambda = 6563 \text{ \AA}$) водорода и линии D натрия ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$).

Относительная дисперсия ω_{FCD} очень чувствительна к присутствию и положению кратных связей в молекуле, например для парафинов $\omega_{FCD} \approx 17$, а для ароматических соединений $\omega_{FCD} = 30$ **. Это позволяет по величине дисперсии и показателю преломления определить принадлежность углеводорода к тому или иному классу соединений. Для этого пользуются специальной классификационной таблицей (табл. 6).

* Подробно см. в книге М. Х. Карапетянца «Методы сравнительного расчета физико-химических свойств». М., «Наука», 1965. 403 с.

** Чувствительность эта обусловлена тем, что парафины поглощают свет в дальней, а ароматические соединения в ближней ультрафиолетовой области. Так как показатель преломления быстро возрастает вблизи полосы поглощения, разность n_F и n_C , а с ней и дисперсия становится у ароматических соединений относительно большой.

Таблица 6. Классификация углеводородов с температурой кипения до 100 °С ($C_5 - C_7$) по величинам относительной дисперсии и показателей преломления

ω_{FCD}	Число кратных связей	Положение кратных связей	n_D^{20}	Классы углеводородов	Примечания
17—18	0	—	$\left\{ \begin{array}{l} < 1,397 \\ > 1,405 \end{array} \right.$	Парафины Нафты	Циклопропаны и циклобутаны имеют промежуточные значения n_D^{20}
19,8—23,2	1	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1,364—1,412 \\ 1,419—1,435 \end{array} \right.$	Олефины, ацетилены Ненасыщенные циклические углеводороды с кольцами из 4—5 атомов Циклогексен	Исключение: метилциклобутен, т. кип. 38° С, $n_D^{20} = 1,403$ 2,3-диметилпентен-2, т. кип. 98° С, $n_D^{20} = 1,421$
24—25	2	Изолированные	1,401—1,422	Алифатические диены типа диаллила	Т. кип. 83° С
27—31	2	Кумулированные, конъюгированные в кольце	$\left\{ \begin{array}{l} 1,445—1,436 \\ 1,440—1,446 \end{array} \right.$	Аллены Циклопентадиен, метилциклопентадиен Циклогексадиен	Сюда же, по-видимому, относятся гомологи изопрена (ωFCD = 33,2) и диацетилены (ωFCD = 33,3)
33—40 33,3	2 3	Конъюгированные Бензольное кольцо	1,421—1,459 1,501	Гомологи дивинила Бензол	Т. кип. 80° С
(51)	3	Конъюгированные	1,490—1,504	Гексагтриен, гексадиены	—

Расчет дипольных моментов из экспериментальных данных

Для определения дипольных моментов молекул используют уравнение Дебая (7):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_d + \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT}$$

Первый метод определения сводится к измерению диэлектрической проницаемости ε и показателя преломления n_D при постоянной температуре. Измерив ε , рассчитывают стоящую в левой части равенства полную поляризацию. Величину деформационной поляризации заменяют на практически равную ей R_D — рефракцию, рассчитанную по показателю преломления n_D для желтой D-линии натрия.

Дипольный момент (в Д) рассчитывают по уравнению, полученному из равенства (7) при замене P_d на R_D :

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(P - R_D) T} \quad (18)^*$$

Вычислить дипольный момент по уравнению (18) можно, когда исследуемое вещество находится в состоянии газа или разбавленного раствора в неполярном растворителе. (В последнем случае расчет будет менее точен.) Для чистых полярных жидкостей этот способ расчета неприменим, поскольку не учитывается электростатическое взаимодействие полярных молекул и их ассоциация.

Молекулы полярных веществ, находящиеся в состоянии разбавленных растворов в неполярных растворителях, удалены друг от друга и ассоциированы в очень малой степени. Вследствие этого поляризацию раствора можно принять равной сумме поляризаций растворителя и растворенного вещества.

Связь между поляризацией раствора P и поляризациями растворителя P_1 и растворенного вещества P_2 выражается уравнением

$$P = P_1 N_1 + P_2 N_2$$

или

$$P_2 = \frac{P - P_1 N_1}{N_2} \quad (19)$$

где N_1 и N_2 — соответственно мольные доли растворителя и растворенного вещества.

Измеряют диэлектрические проницаемости и плотности раствора и чистого растворителя. Тогда

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{\rho}; \quad P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1}$$

Найдя P и P_1 , рассчитывают P_2 . Аналогично определяют рефракцию, и по формуле (18) находят μ .

* Точность этого выражения тем выше, чем меньшую долю от P составляет P_d , т. е. чем больше измеряемый дипольный момент. Если $P_d < 1 \text{ см}^3$, необходимо учитывать также атомную поляризацию.

Менее точно можно рассчитать дипольные моменты молекул по величинам диэлектрической проницаемости и показателям преломления чистых жидкостей.

Хорошие результаты для чистых полярных жидкостей дают уравнения, выведенные с учетом взаимодействия диполей, например уравнение Онзагера:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon - n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} \quad (20)^*$$

или уравнение Сыркина:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{[(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \cdot M/\rho}{1 - [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]^2} \quad (21)$$

Обе формулы неприменимы к жидкостям, в которых имеется ассоциация за счет водородных связей (например, вода, спирт).

Второй, более точный метод определения μ состоит в измерении диэлектрической проницаемости диэлектрика в газообразном состоянии или в разбавленном растворе при нескольких температурах.

Уравнение Дебая (7) можно представить в виде уравнения прямой $P = A + B/T$, где $A = P_d$ и $B = \frac{4}{9} \pi N_A \mu^2/k$ — константы, не зависящие от температуры.

Измерив ε при нескольких температурах, строят график $P = f(1/T)$. Прямая отсекает на оси абсцисс отрезок $A = P_d$. Тангенс угла наклона равен B . Отсюда находят дипольный момент (в Д)

$$\mu = 0,0128 \sqrt{B} \quad (22)$$

Из $A = P_d$ рассчитывают деформационную поляризуемость α_d . Если известна $R_\infty = \frac{4}{9} \pi N_A \alpha_{эл}$, то отсюда определяют $\alpha_{ат} = \alpha_d - \alpha_{эл}$.

Дипольные моменты многоатомных молекул приближенно равны геометрической сумме моментов отдельных связей и атомных групп в молекуле. Сравнивая экспериментальное значение дипольного момента с рассчитанным по правилу векторной суммы, можно судить о справедливости предполагаемого расположения групп в молекуле, величине валентных углов и т. п.

Межмолекулярное взаимодействие

От строения молекул и их электрических свойств зависят силы межмолекулярного взаимодействия, которые проявляются в процессах сжижения газов, конденсации, испарения и др. Энергия межмолекулярного взаимодействия определяется дипольными моментами, поляризуемостями и потенциалами ионизации молекул. Она невелика и приближенно может быть оценена по величине теплоты испарения за вычетом работы расширения газов.

* Дипольные моменты определяются по формуле (20) с точностью до $1/4$ Д.

Различают три составляющих межмолекулярного взаимодействия: ориентационный, индукционный и дисперсионный эффекты. Первый вызван наличием постоянного дипольного момента и значителен лишь для сильнополярных молекул; второй обусловлен взаимодействием между постоянным дипольным моментом одной молекулы и наведенным им дипольным моментом второй молекулы. Этот эффект существует только для частиц с высокой поляризуемостью; третий, дисперсионный эффект универсален и имеет квантовомеханическую природу. Его вклад в межмолекулярное взаимодействие наиболее значителен (исключая сильнополярные молекулы, где преобладает ориентационный эффект).

Энергия межмолекулярного взаимодействия W может быть рассчитана по формулам:

$$W_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \quad (23)$$

$$W_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu}{r^6} \quad (24)$$

$$W_{\text{дисп}} = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \quad (25)$$

где I — потенциал ионизации молекулы.

Как видно из (23—25), энергия межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Значение энергии имеет порядок $10^{-2} \div 1$ кДж/моль.

Помимо этих сил, называемых силами Ван-дер-Ваальса, большую роль во взаимодействии молекул играют водородные связи. Последние образуются молекулами, в которых атом водорода соединен с электроотрицательными атомами фтора, кислорода, азота и др. Водородные связи приводят к ассоциации молекул в кристаллической, жидкой и даже газовой фазе. Теплоты испарения ассоциированных жидкостей значительно выше, чем у неассоциированных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рефрактометрия

Экспериментальное определение рефракции вещества сводится к измерению его показателя преломления и плотности.

Измерение показателя преломления. Когда свет пересекает границу раздела двух прозрачных сред I и B (рис. 6), между углом падения i и углом преломления β имеет место соотношение (закон преломления света)

$$\sin i / \sin \beta = n_{B,I} \quad (26)$$

где $n_{B,I}$ — величина постоянная, называемая относительным показателем преломления среды B по отношению к среде I ; если в качестве среды I выбран вакуум, то показатель преломления n_B называют абсолютным показателем преломления *.

* $n_B = 1,0027n$ по воздуху.

Заменяв среду B другой средой, например X , получим угол преломления x , и согласно (26)

$$\sin i / \sin x = n_{X,I}$$

Общее уравнение для преломления на границе B и X имеет вид:

$$\sin x / \sin \beta = n_{BI} / n_{XI} = n_B / n_X \quad (27)$$

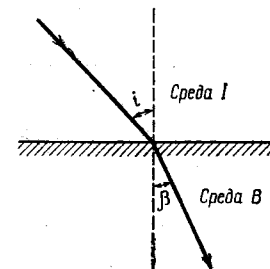


Рис. 6. Преломление луча на границе двух прозрачных сред.

Среда с большим показателем преломления называется оптически более плотной. Допустим, что $n_B > n_X$. Тогда

$$\sin x / \sin \beta = n_B / n_X > 1 \quad (28)$$

Если луч будет идти из среды B по направлению к среде X , то при некотором угле $\beta = \beta_0$ угол x примет максимальное значение $x_0 =$

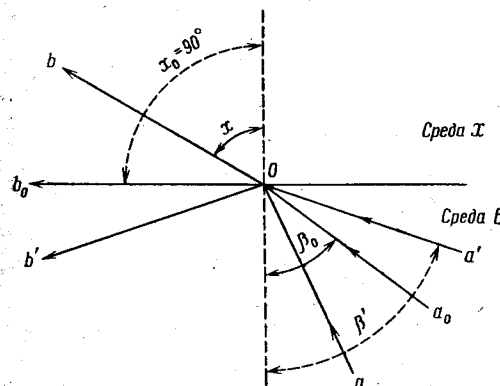


Рис. 7. Схема направления лучей при полном внутреннем отражении: a_0b_0 — ход лучей при предельном угле; $a'b'$ — ход лучей при полном внутреннем отражении.

$= 90^\circ$. При этом луч, дойдя до поверхности раздела, далее пойдет вдоль этой поверхности:

$$\sin 90^\circ / \sin \beta_0 = 1 / \sin \beta_0 = n_B / n_X \quad (29)$$

Если направить луч в среде B под углом $\beta' > \beta_0$, то он вообще не попадает в среду X , отразившись от поверхности раздела (рис. 7). Это явление называется полным внутренним отражением. Угол β_0 носит название предельного угла.

На измерении предельного угла основано действие рефрактометров — приборов, применяемых для измерения показателя преломления жидкостей и твердых тел. В лабораторном практикуме обычно применяются рефрактометры двух типов.

К первому относятся рефрактометр типа Аббе и его современная отечественная модель — ИРФ-22, а также рефрактометр РЛ. Эти приборы приспособлены для быстрого определения показателей преломления малых количеств жидкостей. Их важнейшая особенность состоит в использовании «белого» света, дневного или электрического, причем отсчет по прибору дает показатель преломления, равный показателю n_D , измеренному для монохроматического света желтой линии D в спектре натрия. При известном навыке отсчеты воспроизводятся с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ для показателя преломления и средней дисперсии.

Ко второму типу относятся рефрактометр Пульфриха и отечественная модель ИРФ-23. Отличительной особенностью этих рефрактометров является использование источников света с линейчатым спектром и измерительных призм с преломляющим углом 90° . На этих приборах можно измерять показатель преломления с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$, однако по сравнению с рефрактометром первого типа они сложнее в обращении, требуют специальных источников света. Шкала здесь градуирована в углах и нужно производить пересчет на показатель преломления по специальным таблицам. Однако с помощью этих приборов можно определять показатель преломления при разных длинах волн и измерять дисперсию с точностью до $3 \cdot 10^{-5}$, что приближает их к прецизионным рефрактометрам.

При измерениях показателя преломления обязательно термостатирование с точностью до $\pm 0,2^\circ$, для чего в приборах всех типов через нагревательное приспособление (рубашки призм) подают воду от термостата.

Рефрактометр типа Аббе. На этом приборе можно измерять показатель преломления жидкостей в интервале 1,3—1,7.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1—2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы, затем наносят на нее каплю — другую исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1—0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу (рис. 8).

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытает полное внутреннее отражение на границе раздела

призма — слой жидкости и вследствие этого не попадет ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма — слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадет в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая — освещенной.

Призмы поворачивают до тех пор, пока граница раздела света и тени не совпадет с находящимся в поле окуляра крестом нитей*.

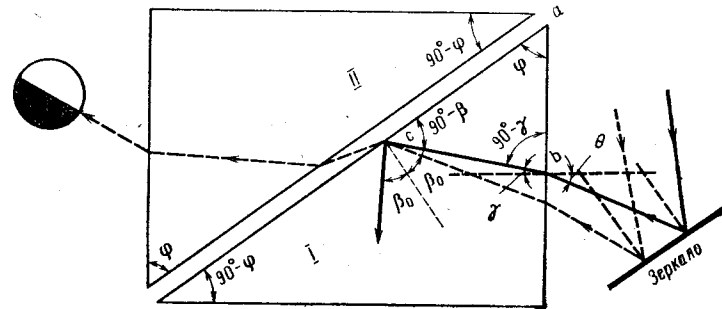


Рис. 8. Схема хода лучей в призмах рефрактометра типа Аббе.

Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления. Согласно формуле (29) показатель преломления исследуемой жидкости n_x связан с показателем преломления призмы соотношением

$$n_x = n_B \sin \beta_0$$

Очевидно, что n_x должен быть меньше показателя преломления измерительной призмы. Устройство прибора позволяет по шкале рефрактометра прочесть непосредственно значения n_x .

Наше рассуждение и применение уравнения (29) основаны на допущении, что мы пользовались монохроматическим светом. При использовании «белого» света для измерения показателя преломления резкой границы света и тени в поле зрения не будет, так как вследствие дисперсии появится ряд границ различных цветов (спектр).

Устранение этого явления (ахроматизация) производится с помощью компенсатора (рис. 9), расположенного в нижней части зрительной трубы.

Компенсатор состоит из двух призм Амичи, которые могут вращаться вокруг общей оси в противоположных направлениях. Призма Амичи склеена из трех частей, подобранных так, что желтые лучи не меняют направления, проходя через призму. Белый свет, пройдя через компенсатор при положении призм I (см. рис. 9), разложится в спектр (суммарная угловая дисперсия максимальна), а при

* Если поле зрения остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.

положении призм II остается неразложенным (суммарная дисперсия равна нулю). Когда на компенсатор попадает разложенный на составные части свет, можно избрать такое относительное положение призм компенсатора, при котором их суммарная дисперсия равна

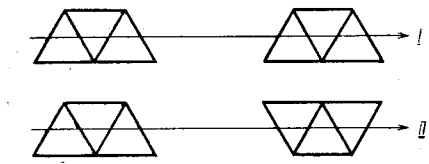


Рис. 9. Схема двух крайних положений призм компенсатора.

по величине и противоположна по знаку дисперсии светового пучка, прошедшего через призмный блок рефрактометра. Тогда суммарная дисперсия системы блок — компенсатор станет равной нулю. Разложенный ранее пучок при этом вновь соберется в белый луч, направление которого совпадет с неизменным направлением желтого луча.

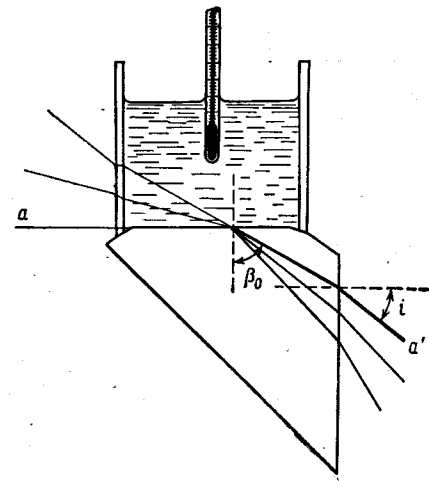


Рис. 10. Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха.

В поле зрения появится резкая граница, положение которой соответствует лучу определенной длины волны — желтой D-линии натрия, несмотря на то, что поле зрения освещено белым светом. Отсчет по шкале производят до тысячных долей, десятитысячные доли оцениваются на глаз. При известном навыке отсчеты воспроизводятся с точностью до $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$. По окончании отсчета поверхности призм протирают, как описано выше, промывают спиртом или эфиром, вновь вытирают и оставляют призмы раскрытыми на 2—3 мин для просушки.

Рефрактометр типа Пульфриха. Главной частью прибора является прямоугольная призма, одна из граней которой расположена горизонтально, другая — вертикально. К горизонтальной грани приклеен цилиндрический сосуд, заполняемый испытуемой жидкостью. Свет падает на сосуд с жидкостью через собирающую линзу, наблюдение ведут в зрительную трубу. Угол между горизонтальной и направлением выходящего луча измеряют при помощи шкалы. Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха показана на рис. 10. Луч *a* монохроматического света направляется в призму параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость — стекло. Пройдя через жидкость и призму, луч выходит, образуя со своим первоначальным направлением угол *i*. В призме угол между

перпендикуляром к поверхности раздела и направлением луча составляет β_0 градусов. Направление лучей было бы таким же, если бы луч *a'* входил в призму со стороны ее вертикальной грани (справа) и, покидая призму, попадал последовательно в жидкость и в воздух, выходя параллельно горизонтальной поверхности раздела жидкость — стекло. Отсюда следует, что угол β_0 — предельный. Величины углов β_0 и *i* связаны формулой

$$n_X = \sqrt{n_B^2 - \sin^2 i}$$

где n_X — показатель преломления жидкости, $n_X = n_B \sin \beta_0$; n_B — показатель преломления призмы (указывается в паспорте прибора).

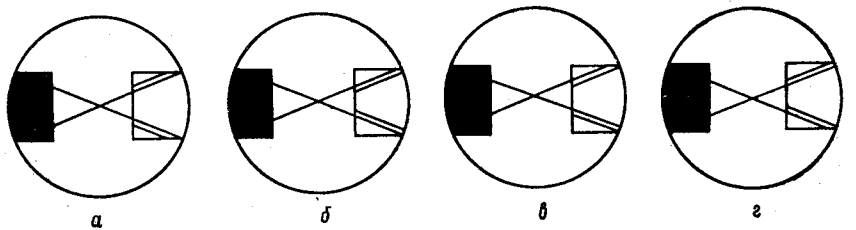


Рис. 11. Определение нулевой точки:

a или *б* — труба установлена перпендикулярно к призме; *в* или *г* — труба наклонена по отношению к призме.

Для определения угла *i* крест нитей, расположенный в фокальной плоскости окуляра трубы, наводят на верхнюю границу спектральной полосы (не на середину!) и производят отсчет по шкале (градусы) и нониусу (минуты). Отсчет повторяют 4—5 раз и берут среднее значение*.

Перед измерением производят определение нулевой точки. Обычно, когда оптическая ось зрительной трубы перпендикулярна вертикальной грани призмы, отсчет по шкале дает вместо нуля небольшой угол θ , называемый нулевой точкой призмы. Эту величину надо вычитать из показаний шкалы.

Для определения θ освобождают арретир, поворачивают зрительную трубу, пока ноль нониуса не совпадет с нулем шкалы, и закрепляют арретир. Затем на расстоянии полуметра устанавливаем электрическую лампочку, наблюдая в трубу, пока изображение креста в светлом окне не станет отчетливо видным. Вращают микрометрический винт, добиваясь симметричного расположения креста и его изображения, как показано на рис. 11, и производят отсчет.

После измерения исследуемую жидкость извлекают из стаканчика с помощью пипетки. Чтобы не повредить полированной поверхности призмы, на носик пипетки насаживают резиновую трубку. Носик опускают к передней поверхности призмы, не касаясь им полированной

* Для отсчета десятых долей минут при точных измерениях малых разностей углов (измерения дисперсии) имеется микрометрический винт.

входной грани. Затем кювету таким же образом несколько раз промывают и сушат током воздуха.

Как указывалось выше, для работы с рефрактометрами Пульфриха используются источники света с линейчатым спектром. Обычно ими служат разрядные трубки с водородом или гелием и натриевые или ртутные лампы. Разрядная трубка устанавливается в специальном зажиме перед конденсором так, чтобы капиллярная часть ее располагалась на оптической оси конденсора. Трубку включают только на время измерений, так как продолжительное непрерывное употребление снижает яркость линий.

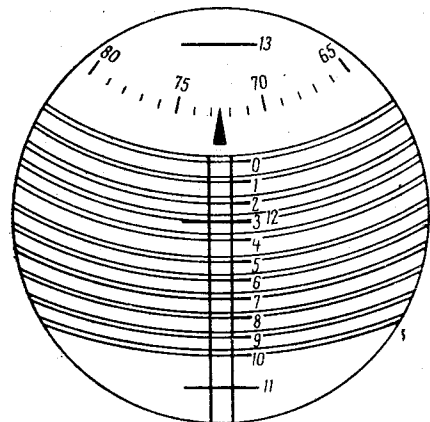


Рис. 12. Поле зрения спирального микрометра.

Натриевые или ртутные лампы устанавливают на расстоянии 30—50 см за рефрактометром так, чтобы их свет отражался от специальной призмы, вводимой поворотом кронштейна, и падал на верхнюю часть измерительной призмы.

Рефрактометр ИРФ-23. Эта модель рефрактометра Пульфриха отличается от описанной выше отсчетным устройством. Последнее состоит из микроскопа со специальным микрометром. Для наводки витков спирали микрометра на градусные штрихи лимба (шкалы) служит маховичок, расположенный под окуляром

микроскопа. В поле зрения микроскопа видны одновременно: два — три градусных штриха лимба, обозначенных на рис. 12 цифрами «11», «12», «13», неподвижная вертикальная шкала десятых долей градуса с делениями от «0» до «10», круговая шкала для отсчета сотых и тысячных долей градуса и десять двойных витков спирали. Для производства отсчета подводят двойной виток спирали, вращая маховичок так, чтобы градусный штрих оказался точно посередине между двумя линиями витка. Номер этого градусного штриха дает целое число градусов (здесь 12°). Десятые доли определяют числом целых делений неподвижной вертикальной шкалы, пройденных градусным штрихом (здесь 2). Сотые и тысячные градуса отсчитываются против вертикального индекса по круговой шкале (здесь 72). Десятитысячные оцениваются на глаз. На рис. 12 окончательный отсчет будет 12,2726°. Отсчет повторяют 5—6 раз и берут среднее значение.

Осветитель отсчетного устройства используют также и при установке нулевой точки, так что необходимость в дополнительном источнике света отпадает.

Прибор имеет три сменные измерительные призмы с интервалами измерений показателя преломления 1,30—1,60; 1,55—1,70; 1,65—1,78.

Определение плотности жидкости. Для определения плотности можно воспользоваться капиллярным пикнометром. Промытый хромовой смесью, водой и высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах. Рекомендуются перед взвешиванием выдержать пустой пикнометр минуту — две в термостате, вытереть досуха чистой тряпкой и оставить около весов на 10 мин. После взвешивания пикнометр заполняют водой и закрывают пробкой. Пикнометр ставят в термостат, в специальное гнездо, и выдерживают 15—20 мин при той температуре, при которой будет определяться показатель преломления. Если при этом объем воды увеличится, избыток ее сливают, если уменьшится, в пикнометр добавляют ее до метки. Затем пикнометр извлекают из термостата и через 10 мин взвешивают. Аналогично производят заполнение и взвешивание пикнометра с испытуемой жидкостью.

Плотность жидкости рассчитывают по уравнению

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (30)$$

где m_0 — масса пустого пикнометра; m_1 — масса пикнометра с водой; m_2 — масса пикнометра с исследуемой жидкостью; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, г·см⁻³.

Проверка шкалы рефрактометра. Перед выполнением работы проверяют шкалу рефрактометра по стандартному веществу по указанию преподавателя. При этом выявляется систематическая ошибка прибора, и в результаты последующих измерений вводится соответствующая поправка.

Измерения и вычисления. Все измерения, требуемые для определения рефракции, производят с максимальной точностью, а расчет ведут с помощью таблиц логарифмов и специальных вспомогательных таблиц (см. с. 61).

Работа 1. Аддитивность рефракции

Цель работы. Экспериментальное изучение аддитивности рефракции.

Порядок выполнения работы. Измеряют показатель преломления и плотность органической жидкости при одной и той же температуре. Вещество выбирают по указанию преподавателя.

По уравнению (9) вычисляют молярную рефракцию и сравнивают со значением R , рассчитанным по правилу аддитивности. Рефракции атомов и связей берут из таблицы (Справочник М., табл. 70). Ионные рефракции приведены в табл. 7.

Допустим, что опытным путем найдены рефракции толуола, молекула которого состоит из 7 атомов углерода, 8 атомов водорода и имеет три двойные связи. Тогда согласно табличным данным

$$R = 7 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,110 = 3 \cdot 1,733 = 31,005$$

С целью достижения наибольшей точности результатов необходимо произвести несколько измерений как плотности жидкости, так и ее показателя преломления.