

ПРАКТИКУМ

ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под общей редакцией Н. К. Воробьева

**ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов*



МОСКВА

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1975**

П 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.

П 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. ФИЛИП-
ПЕНКО

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

- Спиридонов 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:

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

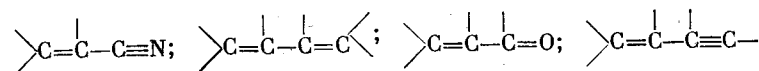
где R_A и R_i — соответственно атомные рефракции и инкременты связей. Значения R_A и R_i приведены в Справочнике М (см. табл. 70).

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 ($\lambda = 4861 \text{ Å}$) и C ($\lambda = 6563 \text{ Å}$) водорода и линии D натрия ($\lambda = 5893 \text{ Å}$).

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: нилацетилен ($\omega_{FCD} = 33,2$) и диацетилен ($\omega_{FCD} = 33,3$)
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 молярные 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:

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

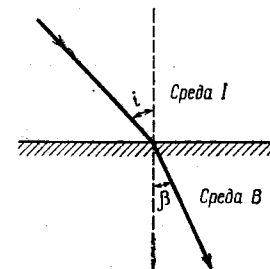


Рис. 6. Преломление луча на границе двух прозрачных сред.

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 $x_0 =$

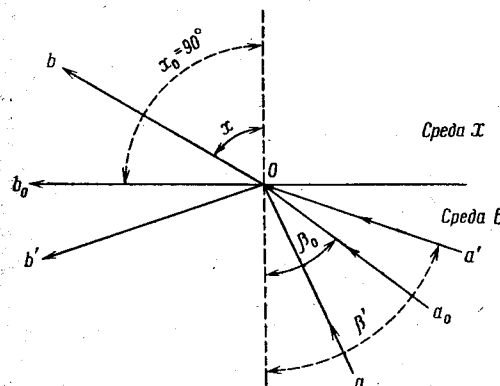


Рис. 7. Схема направления лучей при полном внутреннем отражении: a_0b_0 — ход лучей при предельном угле; $a'Ob'$ — ход лучей при полном внутреннем отражении.

$= 90^\circ$. 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*.

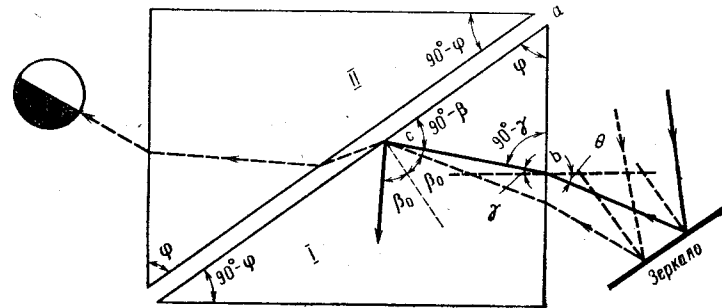


Рис. 8. Схема хода лучей в призмах рефрактометра типа Аббе.

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

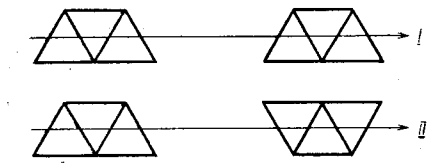


Рис. 9. Схема двух крайних положений призм компенсатора.

по величине и противоположна по знаку дисперсии светового пучка, прошедшего через призменный 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.

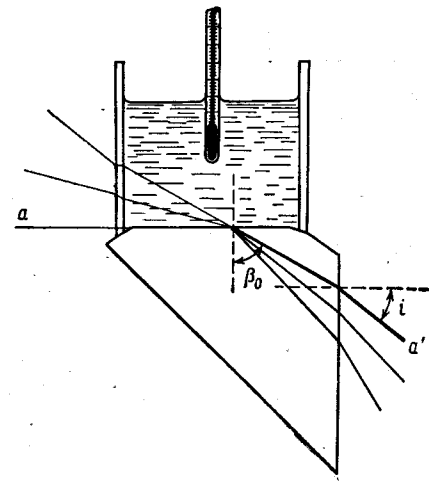


Рис. 10. Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха.

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 призмы 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).

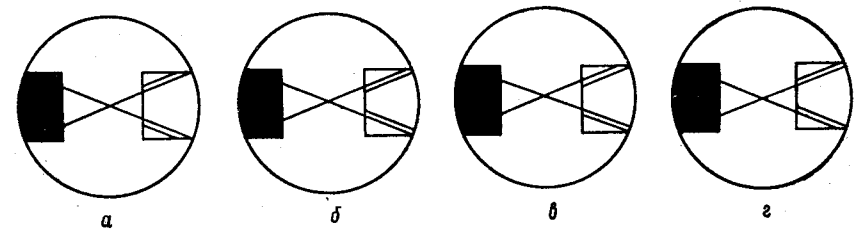


Рис. 11. Определение нулевой точки:

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 нуль 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.

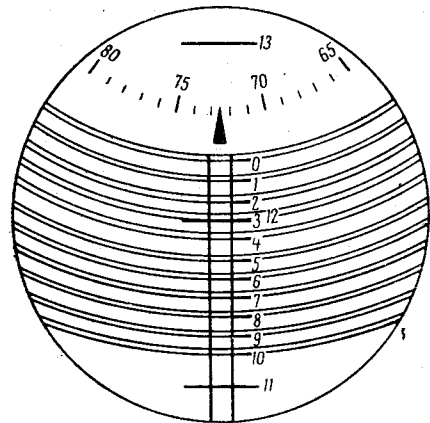


Рис. 12. Поле зрения спирального микрометра.

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.

Работа 4. Определение рефракции растворенного вещества

Цель работы. Определение рефракции растворенного вещества по рефракции раствора и растворителя и процентному составу раствора.

Порядок выполнения работы. Рефракция кристаллического вещества (например, глюкозы) может быть определена из рефракции его раствора. В этой задаче известными величинами будут: a — процентное содержание вещества в растворе, r — удельная рефракция раствора и r_1 — удельная рефракция растворителя. Рефракция растворенного вещества r_2 вычисляется следующим образом.

Подставив в уравнение (15)

$$g_2 = a/100 \text{ и } g_1 = (100 - a)/100$$

и решая уравнение относительно r_2 , получим:

$$r_2 = [100r - (100 - a)r_1]/a$$

Определив a и r , как в работе 2, и вычислив по табличным данным r_1 , рассчитывают r_2 . Если известен молекулярный вес, то вычисляют молярную рефракцию. Результаты заносят в таблицу:

№ опыта	Масса пинно-метра	Масса пинно-метра с водой	Масса пинно-метра с раствором	Плотность раствора	Показатель преломления	r раствора	r_1 растворителя	r_2 или R_2

Если растворенное вещество — соль, полученное значение R_2 сопоставляют по указанию преподавателя с величиной R_2 , рассчитанной по сумме рефракций свободных ионов, и с R_2 , рассчитанной по ρ и n_D кристаллической соли (плотности и показатели преломления кристаллов см.: Справочник химика. Изд. 3-е. Т. I и II. Л., «Химия», 1971).

П р и м е ч а н и е. Концентрация раствора не должна быть слишком мала (не ниже 4%), иначе возможна большая ошибка в определении r_2 при небольших ошибках в n и ρ .

Работа 5. Экзальтация рефракции

Цель работы. Изучение экзальтации рефракции в соединениях, содержащих сопряженные связи.

Порядок выполнения работы. Для исследования получают у преподавателя вещество, в молекуле которого имеются сопряженные связи.

Если исследуемое вещество жидкость, удельную рефракцию находят, как обычно, по измеренным n и ρ . Если же вещество кристал-

лическое, его растворяют в подходящем растворителе (например, нафталин в четыреххлористом углероде, бензоле, эфире, спирте и т. п.*). При использовании рефрактометра типа Аббе или РЛ жидкость между призмами следует вносить в достаточном количестве и быстро, чтобы растворитель не успевал испаряться и концентрация не изменялась. Удельную рефракцию растворенного вещества определяют, как описано в работе 4. Затем вычисляют $R_{оп} = r_2 M$ и сравнивают с $R_{выч}$, рассчитанной по таблицам атомных рефракций или рефракций связей. Разность $R_{оп} - R_{выч}$ составит экзальтацию рефракции ER . Результаты сводят в таблицу, аналогичную приведенной в работе 4.

Работа 6. Определение принадлежности углеводорода к определенному классу путем измерения относительной дисперсии

Цель работы. Использование рефрактометрических измерений для определения класса, к которому относится данное вещество.

Порядок выполнения работы. Получают у преподавателя два жидких углеводорода, имеющих температуры кипения ниже 100 °С. При помощи рефрактометра типа Пульфриха измеряют показатель преломления n_F , n_C и n_D для линий F и C в спектре водорода и линии D в спектре натрия и рассчитывают относительную дисперсию по уравнению (17)

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

По табл. 6 определяют принадлежность углеводородов к тому или иному классу. Относительная дисперсия ($n_F - n_C$) может быть определена и при использовании «белого» света (рефрактометр типа Аббе и ИРФ-22). При этом показания рефрактометра переводятся в величины $n_F - n_C$ с помощью специальной таблицы, прилагаемой к прибору. Результаты опытов заносят в таблицу:

№ опыта	n_F	n_C	n_D	ω_{FCD}	Примечание

* Если пользоваться бензольным раствором, в рефрактометре РЛ границная линия не будет полностью ахроматизирована из-за большой дисперсии бензола. Чтобы свести ошибку до минимума, величину n_D бензола для расчета рефракции растворителя лучше измерять на этом же приборе, а не брать из таблиц.

Работа 7. Определение концентрации раствора по показателю преломления

Цель работы. Использование рефрактометрических измерений для определения концентрации раствора.

Порядок выполнения работы. На практике определять концентрацию раствора можно по величине показателя преломления, если известна зависимость последнего от концентрации. Показатели преломления многих растворов (бинарных систем), имеющих промышленное значение, измерены в широком диапазоне концентраций и табулированы.

Для определения концентрации раствора строят по табличным данным калибровочный график и, измерив показатель преломления исследуемого раствора при той же температуре, что указана в таблицах, графической интерполяцией находят концентрацию раствора.

Если табличных данных нет, готовят ряд растворов известной концентрации, измеряют их показатели преломления и по полученным данным строят калибровочный график. Этот метод использован, например, в работе по определению состава пара двухкомпонентной системы (см. с. 182).

Дипольный момент и поляризуемость молекул

Принцип измерения диэлектрической проницаемости. Экспериментальное определение дипольных моментов может быть выполнено путем измерения диэлектрической проницаемости растворов и чистых жидкостей. Для этой цели применяются диэлькометры различной конструкции. В лабораторном практикуме достаточно надежные результаты могут быть получены с помощью прибора для измерения межэлектродных емкостей Е8-1. Принцип измерения основан на применении мостовой схемы, изображенной на рис. 13. Схема состоит из конденсатора переменной емкости C_x , эталонного конденсатора C_2 , сопротивлений R_1 и R_2 , конденсатора переменной емкости C , подключенного параллельно сопротивлению R_2 .

На диагональ моста BD подается напряжение от генератора высокой частоты Г 465 кГц. Если схема не сбалансирована, между точками А и В возникает напряжение, которое через усилитель У подается на сетку измерительной электронной лампы. Чем меньше напряжение между точками А и В, тем больше анодный ток лампы. При балансе схемы напряжение на диагонали АВ равно нулю и анодный ток максимален. При этом отклонение стрелки индикаторного прибора Е от нулевой отметки будет наибольшим. Определение измеряемой емкости сводится к установлению баланса схемы, что достигается изменением угла поворота пластин конденсатора переменной емкости C .

Внешняя панель прибора Е8-1 изображена на рис. 14.

Перед проведением измерений прибор включают в сеть при помощи тумблера 4. Прибор прогревают, выдерживая его во включен-

ном состоянии в течение 10 мин, затем переключатель «множитель» 3 поворачивают в положение 1. Все дальнейшие операции проводят, не меняя положения этого переключателя. После прогрева прибора следует убедиться, что в отсутствие измеряемой емкости показания барабана и лимба 8 находятся в нулевом положении. Для этого регулятор «чувствительность» 7 поворачивают в крайнее левое положение (минимальная чувствительность), затем вращением лимба 8 добиваются максимального отклонения стрелки индикаторного прибора 2. Увеличивают чувствительность поворотом регулятора 7 вправо и опять добиваются максимального отклонения стрелки индикаторного прибора 2.

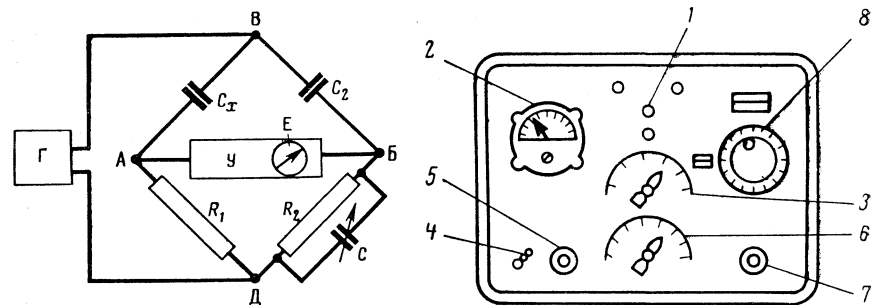


Рис. 13. Принципиальная схема прибора Е8-1.

Рис. 14. Внешняя панель прибора Е8-1:

1 — выводные клеммы для включения измерительного конденсатора; 2 — индикаторный гальванометр; 3 — переключатель поддиапазонов «множитель»; 4 — тумблер для включения прибора в сеть; 5 — сигнальная лампочка; 6 — ручка «компенсация потерь» R_x ; 7 — регулятор «чувствительность»; 8 — барабан и лимб конденсатора переменной емкости.

При этом поворотом ручки «компенсация потерь» R_x 6 увеличивают по возможности отклонение стрелки индикаторного прибора. При максимальной чувствительности (регулятор «чувствительность» 7 в крайнем правом положении) вращением барабана 8 и ручки R_x 6 снова добиваются максимального отброса стрелки. В положении максимального отклонения стрелки производят отсчет емкости по барабану и лимбу 8. Величина измеряемой емкости находится путем суммирования показаний барабана с показаниями лимба. Для исправного прибора при отсутствии измеряемой емкости это показание должно быть равно 0.00.

После проверки установления нуля определяют емкость «пустого» сосуда C_0 (между пластинами измерительного конденсатора находится воздух). С этой целью измерительный сосуд (рис. 15), предварительно промытый бензолом и высушенный продуванием теплого воздуха, вставляют в выводные клеммы 1 прибора. Измерение емкости производят вышеописанным способом.

Не отсоединяя сосуда от прибора, с помощью пипетки заливают в него исследуемый раствор так, чтобы пластины конденсатора были

полностью погружены в раствор. Определяют емкость C_x . Затем определяют емкость сосуда, заполненного чистым растворителем, C_1 .

Следует отметить, что при каждом измерении, проведенном с присоединением к прибору сосудов, отсчет дает значение суммарной емкости, складывающейся из собственной емкости измерительного сосуда C' и емкости соединительных проводов C_{Π} . На этом основании можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} C_0 &= C'_0 + C_{\Pi} \\ C_1 &= C'_1 + C_{\Pi} \\ C_x &= C'_x + C_{\Pi} \end{aligned} \quad (31)$$

Поскольку измерительный сосуд является плоским конденсатором, его емкость выражается известной формулой

$$C' = K\varepsilon \quad (32)$$

где $K = S/4\pi d$ (S — площадь пластин конденсатора, d — расстояние между ними).

С учетом сказанного из (31) и (32) для одного и того же сосуда получаем

$$\begin{aligned} C_0 &= K\varepsilon_0 + C_{\Pi} \\ C_1 &= K\varepsilon_1 + C_{\Pi} \\ C_x &= K\varepsilon_x + C_{\Pi} \end{aligned} \quad (33)$$

где ε_0 , ε_1 и ε_x — соответственно диэлектрическая проницаемость воздуха ($\varepsilon_0 = 1$), растворителя и раствора.

Решая систему уравнений (33), получаем следующее выражение для расчета диэлектрической проницаемости раствора:

$$\varepsilon_x = 1 + \frac{(\varepsilon_1 - 1)(C_x - C_0)}{C_1 - C_0} \quad (34)$$

Уравнение (34) применимо не только для определения диэлектрической проницаемости растворов, но и чистой полярной жидкости. В последнем случае для получения величины C_1 измеряют емкость сосуда с любой неполярной жидкостью, диэлектрическая проницаемость которой (ε_1) точно известна.

Работа 8. Определение дипольного момента по измерению поляризации раствора

Цель работы. Определить дипольный момент вещества, измерив диэлектрическую проницаемость и плотность его растворов в неполярном растворителе.

Порядок выполнения работы. Готовят 4—5 растворов различных концентраций сливанием известных объемов полярной жидкости и бензола из бюретки. Объем каждого раствора равен 25 мл. Составы растворов рекомендуется подбирать таким образом, чтобы их диэлектрическая проницаемость не превышала 15,00. Этому условию удо-

влетворяют бензольные растворы ацетона, нитробензола, ортонитротолуола, хлороформа, пиридина, взятые в следующих концентрациях (в объемных процентах): 5; 10; 20; 40; 60.

Производят определение плотности каждого раствора пикнометрическим методом (см. с. 49) и диэлектрической проницаемости с помощью прибора Е8-1. Все измерения выполняют при одной и той же температуре.

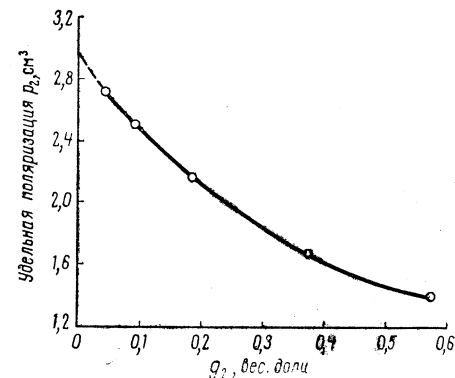


Рис. 16. График функции $p_2 = \varphi(g_2)$ для раствора ацетона в бензоле.

Зная плотность ρ_x и диэлектрическую проницаемость ε_x , вычисляют удельную поляризацию каждого раствора по формуле

$$p = \frac{\varepsilon_x - 1}{\varepsilon_x + 2} \cdot \frac{1}{\rho_x} \quad (35)$$

Применяя эту же формулу, рассчитывают удельную поляризацию растворителя p_1 по табличным значениям ε_2 и ρ_1 .

Величина p связана с удельными поляризациями растворителя p_1 и растворенного вещества p_2 следующим уравнением

$$p = g_1 p_1 + g_2 p_2$$

из которого получаем:

$$p_2 = (p - g_1 p_1) / g_2 \quad (36)$$

Здесь g_1 и g_2 — соответственно весовые доли растворителя и растворенного вещества. Последние вычисляются по экспериментальным значениям плотности растворов и их концентраций, выраженных в объемных процентах.

По полученным значениям p_2 и g_2 строят график функции $p_2 = \varphi(g_2)$ (рис. 16).

Экстраполяцией значений p_2 на $g_2 = 0$ по этому графику находят удельную поляризацию растворенного вещества при бесконечном разведении $p_{2\infty}$. Затем вычисляют молярную поляризацию

$$P_{2\infty} = p_{2\infty} M_2 \quad (37)$$

где M_2 — молекулярный вес растворенного вещества.

Состав раствора, объемн. %	Масса пикнометра с раствором, г	Плотность раствора, г/см ³	Состав раствора, вес. доли		Емкость измерительного конденсатора с раствором C_x	Диэлектрическая проницаемость раствора ϵ_x	Удельная поляризация раствора P_2
			g_1	g_2			

По найденному значению $P_{2\infty}$ с помощью уравнения (18) рассчитывают дипольный момент. Необходимое для этого расчета значение рефракции R_D определяют из таблиц или вычисляют по уравнению (9) по известному показателю преломления n и плотности ρ чистого вещества. Во всех расчетах используют табличные значения величин, относящиеся к температуре опыта. Результаты измерений и расчетов рекомендуется представить в следующей форме:

1. Характеристики полярной жидкости:
молекулярный вес M_2
показатель преломления n_2
плотность ρ_2
2. Характеристики растворителя:
диэлектрическая проницаемость ϵ_1
плотность ρ_1
удельная поляризация P_1
3. Емкость измеряемого конденсатора:
«пустого» C_0
с растворителем C_1
4. Масса пустого пикнометра m_0
5. Масса пикнометра с растворителем m_1
6. Температура опыта

Работа 9. Определение дипольного момента по измерению констант чистых жидкостей

Цель работы. Расчет дипольного момента жидкости по диэлектрической проницаемости и показателю преломления.

Порядок выполнения работы. Приближенное значение дипольного момента жидкости может быть рассчитано из диэлектрической проницаемости и показателя преломления чистой жидкости по уравнениям Онзагера (20) и Сыркина (21). Определяют по описанной выше методике диэлектрическую проницаемость (см. с. 54), показатель преломления (см. с. 44—48) и плотность жидкости (см. с. 49) при одной и той же температуре. Экспериментальные данные и рассчитанные по уравнениям (20) или (21) значения μ^2 и μ заносят в таблицу:

Вещество	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Показатель преломления n	Плотность ρ	Температура, °C	μ^2	μ	μ^2	μ
					(по Онзагеру)		(по Сыркину)	

Результаты сравнивают с значением μ , определенным точными методами (см. Справочник М., табл. 74; Справочник химика, Изд. 3-е. Т. I. Л., «Химия», 1971. см. с. 963).

В качестве объектов исследования можно предложить хлорбензол, пиридин, этиловый эфир, ацетон, нитрометан, *о*-толуидин, нитробензол. Могут быть взяты и другие вещества, за исключением жидкостей, в которых между молекулами образуются водородные связи.

Примечание. Если показатель преломления не представляется возможным определить, можно принять для n^2 округленное значение 2.

Работа 10. Определение атомной поляризуемости неполярной молекулы

Цель работы. Расчет атомной поляризуемости по диэлектрической проницаемости и показателю преломления жидкости.

Порядок выполнения работы. Для неполярных молекул различие между молярной поляризацией P и молярной рефракцией R обусловлено атомной поляризацией:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{эл} + \alpha_{ат}) \quad (a)$$

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

Разделив выражение (а) на выражение (б), получим:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = 1 + \frac{\alpha_{ат}}{\alpha_{эл}} \quad (в)$$

Измерив диэлектрическую проницаемость жидкости ϵ и ее показатель преломления n при одной и той же температуре по методике, описанной на с. 44 и 54, рассчитывают отношение поляризуемостей по уравнению (в), используя табл. 8.

В качестве объекта исследования применим четыреххлористый углерод и другие неполярные жидкости, у которых ϵ отличается от n^2 не менее, чем на 5—7%. Результаты работы заносят в таблицу:

Вещество	Диэлектрическая проницаемость	Показатель преломления	Температура	$\frac{\alpha_{ат}}{\alpha_{эл}}$

Таблица 8. Значения функции $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot 10^4$ для n от 1,200 до 1,999

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
1.20	1279	1285	1291	1297	1303	1309	1315	1322	1328	1334	
1.21	1340	1346	1352	1358	1364	1370	1376	1382	1388	1394	
1.22	1400	1406	1412	1418	1424	1430	1436	1442	1448	1454	
1.23	1460	1466	1472	1478	1484	1490	1496	1502	1508	1514	
1.24	1520	1526	1532	1537	1543	1549	1555	1561	1567	1573	
1.25	1579	1585	1591	1597	1603	1608	1614	1620	1626	1632	
1.26	1638	1644	1650	1655	1661	1667	1673	1679	1685	1691	6
1.27	1696	1702	1708	1714	1720	1726	1731	1737	1743	1749	1 0,6
1.28	1755	1760	1766	1772	1778	1784	1789	1795	1801	1807	2 1,2
1.29	1812	1818	1824	1830	1835	1841	1847	1853	1858	1864	3 1,8
											4 2,4
1.30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	5 3,0
1.31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	6 3,6
1.32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	7 4,2
1.33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090	8 4,8
1.34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	9 5,4
1.35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	
1.36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	5
1.37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	1 0,5
1.38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	2 1,0
1.39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419	3 1,5
											4 2,0
1.40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472	5 2,5
1.41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	6 3,0
1.42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	7 3,5
1.43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630	8 4,0
1.44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	9 4,5
1.45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	
1.46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	4
1.47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	1 0,4
1.48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	2 0,8
1.49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	3 1,2
											4 1,6
1.50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986	5 2,0
1.51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	6 2,4
1.52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	7 2,8
1.53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	8 3,2
1.54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	9 3,6
1.55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	
1.56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	
1.57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	
1.58	3328	3333	3337	3342	3347	3351	3356	3361	3365	3370	
1.59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	
1.60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462	
1.61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508	
1.62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553	
1.63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598	
1.64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643	
1.65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687	

5

Продолжение

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
											5
1.66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731	1 0,5
1.67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775	2 1,0
1.68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818	3 1,5
1.69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861	4 2,0
											5 2,5
1.70	3865	3869	3874	3878	3882	3886	3890	3895	3899	3903	6 3,0
1.71	3908	3912	3916	3920	3924	3929	3933	3937	3941	3945	7 3,5
1.72	3950	3954	3958	3962	3966	3971	3975	3979	3983	3987	8 4,0
1.73	3991	3996	4000	4004	4008	4012	4016	4021	4025	4029	9 4,5
1.74	4033	4037	4041	4045	4049	4054	4058	4062	4066	4070	
1.75	4074	4078	4082	4086	4090	4094	4099	4103	4107	4111	
1.76	4115	4119	4123	4127	4131	4135	4139	4143	4147	4151	4
1.77	4155	4159	4163	4167	4171	4175	4179	4183	4187	4191	1 0,4
1.78	4196	4199	4203	4207	4211	4215	4219	4223	4227	4231	2 0,8
1.79	4235	4239	4243	4247	4251	4255	4259	4263	4267	4271	3 1,2
											4 1,6
1.80	4275	4279	4283	4287	4290	4294	4298	4302	4306	4310	5 2,0
1.81	4314	4318	4322	4326	4330	4333	4337	4341	4345	4349	6 2,4
1.82	4353	4357	4361	4364	4368	4372	4376	4380	4384	4388	7 2,8
1.83	4391	4395	4399	4403	4407	4410	4414	4418	4422	4426	8 3,2
1.84	4430	4433	4437	4441	4445	4449	4452	4456	4460	4464	9 3,6
1.85	4468	4471	4475	4479	4483	4486	4490	4494	4498	4501	
1.86	4505	4509	4513	4516	4520	4524	4527	4531	4535	4539	3
1.87	4542	4546	4550	4554	4557	4561	4565	4568	4572	4576	1 0,3
1.88	4579	4583	4587	4590	4594	4598	4601	4605	4609	4612	2 0,6
1.89	4616	4620	4623	4627	4631	4634	4638	4641	4645	4649	3 0,9
											4 1,2
1.90	4652	4656	4660	4663	4667	4670	4674	4678	4681	4685	5 1,5
1.91	4688	4692	4696	4699	4703	4706	4710	4714	4717	4721	6 1,8
1.92	4724	4728	4731	4735	4738	4742	4746	4749	4753	4756	7 2,1
1.93	4760	4763	4767	4770	4774	4777	4781	4784	4788	4791	8 2,4
1.94	4795	4798	4802	4805	4809	4812	4816	4819	4823	4826	9 2,7
1.95	4830	4833	4837	4840	4844	4847	4851	4854	4857	4861	
1.96	4864	4868	4871	4875	4878	4882	4885	4888	4892	4895	
1.97	4899	4902	4906	4909	4912	4916	4919	4923	4926	4929	
1.98	4933	4936	4940	4943	4946	4950	4953	4956	4960	4963	
1.99	4966	4970	4973	4977	4980	4983	4987	4990	4993	4997	

ЛИТЕРАТУРА

- Киреев В. А. Курс физической химии. М., Госхимиздат, 1955. 832 с. См. с. 96.
- Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1974. 400 с.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Металлургия, 1968. 520 с.
- Даниельс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1967. 784 с.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1973. 479 с.