

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра «Химия»

Ю.В. Толстенко, Э.В. Ткаченко

# **СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Учебно-методическое пособие**

к лабораторным занятиям по дисциплине «Физическая химия»  
для студентов очной формы обучения по направлениям 18.03.01  
– Химическая технология; 35.03.05 - Садоводство

Севастополь  
СевГУ  
2019

ББК 24.5я73  
УДК 544.164(075,8)  
Т572

**Р е ц е н з е н т:**

**Ю.А. Омельчук** – кандидат химических наук, доцент кафедры  
«Радиоэкология и экологическая безопасность»  
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

**Толстенко Ю.В.**

**Т572** Строение молекул. Электрические и оптические свойства:  
учеб.-метод. пособие / Ю.В. Толстенко, Э.В. Ткаченко. –  
Севастополь: СевГУ, 2019. – 27 с.: ил.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой курса «Физическая химия» и содержит теоретические основы, описания лабораторных работ по электрическим и оптическим свойствам молекул. Рассмотрен рефрактометрический метод определения строения молекул, что обеспечивает более эффективное выполнение студентами лабораторных работ по курсу «Физическая химия» в разделе «Строение вещества».

ББК 24.5я73  
УДК 544.164(075,8)

Учебно-методическое пособие рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «Химия», протокол № 7 от 15 апреля 2019 г.

© Толстенко Ю.В., Ткаченко Э.В., 2019  
© ФГАОУ ВО «Севастопольский  
государственный университет», 2019

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 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  $\mu$ , поляризуемость  $\alpha$  и рефракцию  $R$ .

#### 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):

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

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:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{д}} F, \quad (2)$$

где  $F$  – напряженность внутреннего поля в веществе, эл-ст. ед/см<sup>2</sup>.

Коэффициент пропорциональности  $\alpha_{\text{д}}$  называют деформационной поляризуемостью. Она может быть представлена как сумма двух слагаемых:

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

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

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 приблизительно  $\alpha_{\text{д}} = \alpha_{\text{эл}}$ .

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  $\alpha_d$ .

Из уравнения (4) следует, что  $\alpha_{op}$  уменьшается с ростом  $T$ , так как тепловое движение препятствует ориентации молекул.

Полная поляризуемость  $\alpha$  является суммой трех величин, и, как следует из уравнений (2) и (4), имеет размерность объема и измеряется в  $\text{см}^3$  или  $\text{\AA}$ .

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{op}. \quad (5)$$

### Мольная поляризация

В электрическом (электромагнитном) поле молекулы вещества поляризуются, и возникает состояние напряженности, характеризующееся величиной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Величина  $\epsilon$  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  $\epsilon$  уравнением

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

где  $N_A$  – число Авогадро,

$M$  – молекулярный вес,

$\rho$  – плотность  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

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

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

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

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 ( $P_{эл}=4/3\pi N_A\alpha_{эл}$ ), так как благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только легкие частицы – электроны. Для неполярных веществ

$$P_{оп} = 0 \text{ и } P = P_D \approx P_{эл}.$$

Рефракция

Электромагнитная теория Максвелла для прозрачных неполярных частиц приводит к соотношению

$$\varepsilon = n^2, \quad (8)$$

где  $n$  – показатель преломления.

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

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

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

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  $\text{см}^3$ , 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

$$\alpha_{эл} = r_m^3. \quad (11)$$

Тогда из уравнения (9) получим:

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

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 ( $C=C$ ), тройной связи ( $C\equiv C$ ) и другие, 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.

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

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

Правило аддитивности (13) может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают  $R$ , найденную опытным путем, 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.

В молекулах с такими связями  $\pi$ -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 мольной 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;

мольная в уравнении (14);

весовая в уравнении (15) соответственно.

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

### **Рефракция и размеры молекул**

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

### **Мольная рефракция и другие аддитивные характеристики веществ**

Термохимическая теплота сгорания, теплоемкость и т.п.  $X$  связаны с рефракцией  $R$  уравнением:

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



Коэффициенты а и b для важнейших рядов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – 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	7,332	19,25
Алифатические кетоны	140,2	187,1	7,155	14,81
Алифатические кислоты	139,3	-917,5	8,326	14,06

Рассчитанные по (16) термодинамическая 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  $\alpha$  и  $\beta$ . 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  $\omega_{FCD}$  очень чувствительна к присутствию и положению кратных связей в молекуле, например, для парафи-

нов  $\omega_{FCD} = 17$ , а для ароматических соединений  $\omega_{FCD} = 30$ . Это позволяет по величине дисперсии и показателю преломления определить принадлежность углеводорода к тому или иному классу соединений.

### Расчет дипольных моментов из экспериментальных данных

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

Первый метод определения сводится к измерению диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и показателя преломления  $n_D$  при постоянной температуре. Измерив  $\epsilon$ , 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

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

где  $N_1$  и  $N_2$  – соответственно молярные доли растворителя и растворенного вещества.

Измеряют диэлектрические проницаемости и плотности раствора и чистого растворителя.

Тогда, найдя  $P$  и  $P_1$  рассчитывают  $P_2$ . Аналогично определяют рефракцию, и по формуле (18) находят  $\mu$ .

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  $\mu$  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  $B = 4/9\pi N_A \mu^2 / k$  – константы, независимые от температуры.

Измерив  $\varepsilon$  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  $\alpha_d$ . Если известна  $R_\infty = 4/3\pi N_A \alpha_{эл}$ , то 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 процессе 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.

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 квантово-механическую природу. Его вклад в межмолекулярное взаимодействие наиболее значителен (исключая сильнополярные молекулы, где преобладает ориентационный эффект).

Энергия межмолекулярного взаимодействия  $W$  может быть рассчитана по формулам:

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

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

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

где  $I$  – потенциал ионизации молекул.

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

### Работа 1. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

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

#### 1. Определение относительной плотности веществ ( $d_4^t$ )

Ход работы

##### А. Определение водного числа пикнометра

Тщательно вымытый и высушенный пикнометр взвесить на аналитических весах. Результат записать до четвертого знака. Шприцем медленно наполнить пикнометр водой до метки. Туго свернутой в трубочку фильтровальной бумагой отобрать лишнее количество воды. Пикнометр тщательно обтереть фильтровальной бумагой снаружи и внутри над водой, закрыть пробкой, взвесить и записать результат до четвертого знака.

Определить водное число пикнометра по формуле:

$$B = \frac{P - P_B}{0,9970},$$

где  $P$  – масса пикнометра с водой;

$P_B$  – масса пустого (с воздухом) пикнометра;  
число 0,9970 – разность плотности воды (0,9982 г/см<sup>3</sup>) и  
плотности воздуха (0,0012 г/см<sup>3</sup>).

Результаты:

$P$  –

$P_B$  –

Расчеты:

$$B = \frac{P - P_B}{0,9970} =$$

Б. Определение относительной плотности испытуемого вещества

Чистый сухой пикнометр заполняют исследуемым веществом так, как описано для воды. Относительная плотность вещества подсчитывается по формуле:

$$d_4^{20} = \frac{P - P_{II}}{B} + 0,0012 ,$$

где  $P$  – масса пикнометра с водой;

$P_{II}$  – масса пикнометра с исследуемой жидкостью;

$B$  – водное число.

Результаты:

$P$  –

$P_{II}$  –

$B$  –

Расчеты:

$$d_4^{20} = \frac{P_{II} - P}{B} + 0,0012 =$$

Полученный результат проверить по справочнику и идентифицировать исследуемое вещество.

## 2. Измерение показателя преломления

Когда свет пересекает границу раздела двух прозрачных сред I и В (рис. 1), между углом падения  $i$  и углом преломления  $\beta$  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 В по отношению к среде I. Если в качестве среды I выбран вакуум, то показатель преломления  $n_B$  называют абсолютным показателем преломления.

Заменив среду В другой средой, например X, получим угол преломления  $x$ , и согласно (26)

$$\sin i / \sin x = n_{X,I}. \quad (27)$$

Общее уравнение для преломления света на границе В и X имеет вид:

$$\sin i / \sin \beta = n_{B,I} / n_{X,I} = n_B / n_X.$$

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

Тогда  $\sin i / \sin \beta = n_B / n_X > 1. \quad (28)$

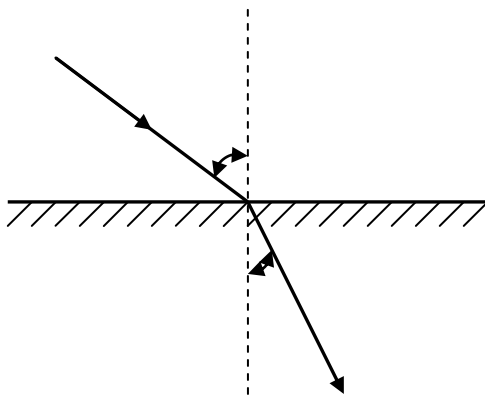


Рисунок 1 – Преломление луча на границе двух прозрачных сред

Если луч будет идти из среды по направлению к среде X, то при некотором угле  $\beta = \beta_0$  угол  $x$  примет максимальное значение  $x_0 = 90^\circ$ . 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 В под углом  $\beta' > \beta_0$ , то он вообще не попадает в среду X, отразившись от поверхности раздела (рис. 2).

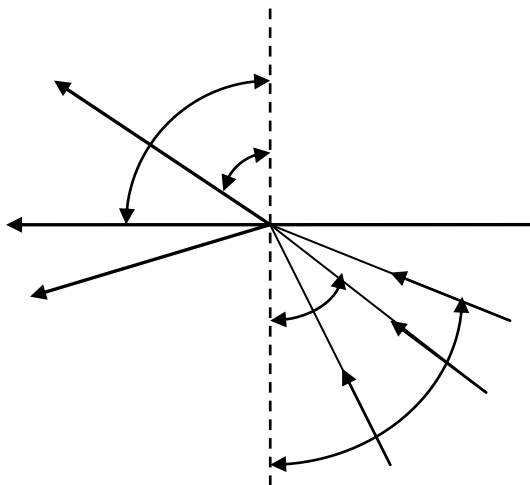


Рисунок – 2 Схема направления лучей при полном внутреннем отражении:

$a_0Ob_0$  – ход лучей при предельном угле;

$'Ob'$  – ход лучей при полном внутреннем отражении

Это явление называется полным внутренним отражением. Угол  $\beta_0$  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 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 спек-



тром и измерительных призм с преломляющим углом  $90^\circ$ . 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. 3).

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, 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.

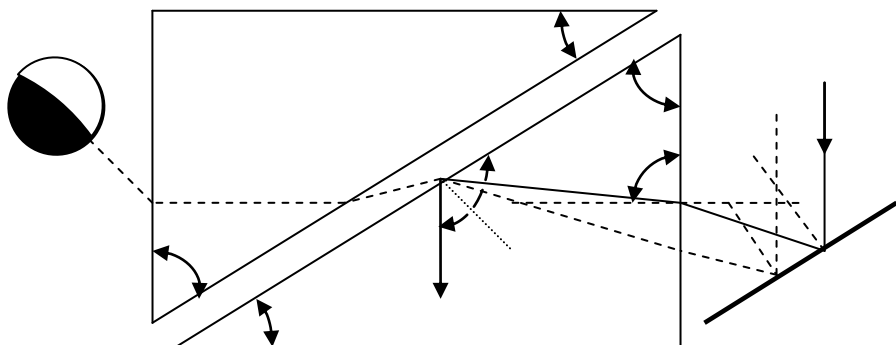


Рисунок 3

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, расположенного в нижней части фитильной 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, разложится в спектр (суммарная угловая дисперсия максимальна), а при 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 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. 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  $(1 - 2)10^{-4}$ . По окончании отсчета поверхности призм протирают, как описано выше, промывают спиртом или эфиром, вновь вытирают и оставляют призмы раскрытыми на 2 – 3 минуты для просушки.

### **Проверка шкалы рефрактометра**

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

### **Измерения и вычисления**

Все измерения, требуемые для определения рефракции, производят с помощью таблиц логарифмов и специальных вспомогательных таблиц.

#### **Опыт 1. Аддитивность рефракции**

**Цель работы:** Экспериментальное изучение аддитивности рефракции.

**Порядок выполнения работы.** Измеряют показатель прелом-

ления и плотность органической жидкости при одной и той же температуре. Вещество выбирают по указанию преподавателя. По уравнению (9) вычисляют мольную 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 таблице 2. Допустим, что опытным путем найдены рефракции толуола, молекула которого состоит из 7 атомов углерода, 8 атомов водорода и 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.

Таблица 2 – Ионные рефракции

( $R_D$ , газ,  $R_{D, \text{раств}}$  по Фаянсу;  $R_{D, \text{крист}}$  по Бокио и Бацанову)

Ионы	$R_D$ , газ	$R_{D, \text{раств}}$	$R_{D, \text{крист}}$	Ионы	$R_D$ , газ	$R_{D, \text{раств}}$	$R_{D, \text{крист}}$
$\text{Li}^+$	0,08	-0,32	0,20	$\text{NH}_4^+$	4,13	4,31	3,87
$\text{Na}^+$	0,47	0,20	0,47	$\text{NH}_3$	5,63	5,33	
$\text{K}^+$	2,25	2,25	2,25	$\text{NO}_3^-$	11,01	11,01	10,69
$\text{Rb}^+$	3,79	3,79	3,79	$\text{CN}^-$	8,68	8,68	8,36
$\text{Cs}^+$	6,53	6,53	6,53	$\text{CNS}^-$	17,78	17,78	16,49
$\text{Ca}^{2+}$	1,40	0,71	1,40	$\text{S}^{2-}$	22,70		13,40
$\text{Sr}^{2+}$	2,58	1,89	2,58	$\text{SO}_4^{2-}$	14,72	14,72	14,60
$\text{Ba}^{2+}$	4,73	4,37	4,73	$\text{F}^-$	2,44	2,60	3,37
$\text{H}^+$	0	-0,61	0	$\text{Cl}^-$	9,06	9,06	8,68
$\text{H}_2\text{O}$	3,76	3,71	3,7	$\text{Br}^-$	12,66	12,66	11,86
$\text{HO}^-$	4,76	5,15	4,44	$\text{I}^-$	19,22	19,22	17,70
$\text{O}^{2-}$	6,95		6,28				

Данные измерений заносят в таблицу.

№ измерения	Масса пустого пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с жидкостью	Плотность, $\rho$	Показатель Преломления, $n$	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}$	$r = \frac{R}{M}$

Вычисляют относительную и абсолютную ошибки в определении  $r = R/M$  и сравнивают среднее экспериментальное значение  $r_{\text{оп}}$  с вычисленным по справочной таблице. Разность между  $r_{\text{оп}}$  и  $r_{\text{выч}}$  должна быть меньше средней ошибки. Большее расхождение будет указывать на неправильность измерений и наличие некоторой систематической ошибки. При наличии в молекуле сопряженных связей большая разность ( $R_{\text{оп}} - R_{\text{выч}}$ ) может также указывать на экзальтацию рефракции.

По указанию преподавателя рассчитывают, исходя из рефракции соединения, его теплоту сгорания, теплоемкость, поляризуемость и эффективный радиус молекулы.

## Опыт 2. Рефракция смеси двух жидкостей

**Цель работы:** Изучение аддитивности рефракции смеси.

**Порядок выполнения работы.** Приготавливают смесь двух органических жидкостей. Процентный состав ее указывается преподавателем приблизительно, но взятые количества компонентов взвешиваются с необходимой точностью, затем точно рассчитываются концентрации.

После приготовления раствора определяют его плотность, показатель преломления и рассчитывают удельную рефракцию.

По табличным данным рассчитывают удельные рефракции компонентов и по уравнению (15) – теоретическое значение рефракции

смеси. Полученное значение рефракции сравнивают с экспериментальным. Результаты работы заносят в таблицу:

№ опыта	Масса пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с раствором	Плотность раствора, $\rho$	Показатель преломления раствора $n$	Рефракция раствора $n_{оп}$	Рефракция 1-го компонента $n_1$	Рефракция 2-го компонента $n_2$	Рефракция раствора $n_{выч}$	$n_{оп} - n_{выч}$

### Опыт 3. Анализ бинарной смеси

**Цель работы:** Определение количественного состава смеси по рефракции.

**Порядок выполнения работы.** Получают у руководителя жидкую смесь двух известных веществ. Измеряют показатель преломления смеси, определяют ее плотность и рассчитывают удельную рефракцию  $r$ . Удельные рефракции компонентов  $r_1$  и  $r_2$  определяют по табличным значениям  $\rho$  и  $n$  компонентов ( $\rho$  и  $n$  компонента должны относиться к одной и той же температуре). На основании уравнения (15) рассчитывают состав смеси:

$$g_1 = (r - r_2) / (r_1 - r_2); \quad g_2 = 1 - g_1,$$

где  $g_1$  и  $g_2$  весовые доли компонентов.

Результаты опытов сводят в аналогичную таблицу, приведенную в работе 2.

#### Опыт 4. Определение рефракции растворенного вещества

**Цель работы:** Определение рефракции растворенного вещества по рефракции раствора и растворителя по 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;

$r_1$  – удельная рефракция растворителя.

Рефракция растворенного вещества  $r_2$  вычисляется следующим образом.

Подставив в уравнение (15)  $G_2 = a / 100$  и  $g_1 = (100 - a) / 100$ , и, решая уравнение относительно  $r_2$ , получим:

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

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

№ опыта	Масса пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с раствором	Плотность раствора $\rho$	Показатель преломления	$r$ раствора	$r_1$ растворитель	$r_2$ или $R_2$

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

**Примечание.**

Концентрация раствора не должна быть слишком мала (не ниже 4%), иначе возможна большая ошибка в определении  $n_2$  при небольших ошибках в  $n$  и  $\rho$ .

**Опыт 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, то удельную рефракцию находят, как обычно, по измеренным  $n$  и  $\rho$ . Если же вещество кристаллическое, его растворяют в подходящем растворителе (например, нафталин в четыреххлористом углероде, бензоле, эфире, спирте). 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  $R_{\text{оп}} = n_2 M$  и сравнивают с  $R_{\text{выч}}$ , рассчитанной по таблицам атомных рефракций или рефракций связей. Разность  $R_{\text{оп}} - R_{\text{выч}}$  составит экзальтацию рефракции ER. Результаты сводят в таблицу, аналогичную приведенной в работе 4.

**Опыт 6. 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.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических специальностей. - М.: Академия, 2011.
2. Бурмистрова О.А., Карапетьянц И.Х. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 2006. - С. 112 – 130.
3. Гончарук В.К., Широкова Н.И., Масленникова И.Г., Шевякова Т.С. Методические рекомендации выполнения лабораторной работы по теме «Идентификация химических веществ. – Владивосток: ТОВМИ, 2008, печатная.
4. Гончарук В.К., Широкова Н.И., Масленникова И.Г., Шевякова Т.С. Практикум по химии. – Владивосток: ТОВМИ, 2009, в печати.

## СОДЕРЖАНИЕ

Строение молекул. Электрические и оптические свойства.	3
Экспериментальная часть	13
Р а б о т а 1. Рефрактометрия	
Опыт 1. Аддитивность рефракции	20
Опыт 2. Рефракция смеси двух жидкостей	21
Опыт 3. Анализ бинарной смеси	22
Опыт 4. Определение рефракции растворенного вещества	23
Опыт 5. Экзальтация рефракции	24
Опыт 6. Определение концентрации раствора по показателю преломления	24

Учебное издание

**Толстенко Юлия Викторовна  
Ткаченко Элла Владимировна**

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА**

*Учебно-методическое пособие*

*В авторской редакции*

Изд. № 227/19. Объем 1,75 п.л.  
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»