

Задача 4.1.3

Рефрактометр Аббе

Лось Денис (группа 611)

25 апреля 2018

Цель работы: знакомство с методом измерения показателей преломления твёрдых и жидких сред в монохроматическом свете.

В работе используются: технический рефрактометр Аббе; осветитель; набор стеклянных образцов; жидкости с неизвестными показателями преломления (глицерин, этиловый спирт); монобромнафталин; дистиллированная вода.

Теоритическая часть: рефрактометрия

Показатели преломления жидких и твёрдых тел могут измерять с большой точностью. При данной температуре и для данной длины волны они являются важнейшими постоянными, характеризующими вещество. Измерения показателей преломления может быть использовано для исследования веществ — соответствующий раздел науки носит название **рефрактомерии**.

В основе рефрактометрического метода исследования лежит формула Лоренц-Лорентца, связывающая показатель преломления n изотропного вещества с числом молекул N в единице объёма и поляризуемостью α молекул вещества:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (1)$$

Величина

$$r = \frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества, называется **удельной рефракцией**. Согласно (1) удельная рефракция чистого химического вещества зависит только от молекулярных характеристик (массы молекулы m_0 и поляризуемости α) и равна

$$r = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha}{m_0} = \text{const.}$$

Предполагая, что оптическое поведение молекул каждого компонента смеси практически не зависит от присутствия других компонентов, можно записать удельную

рефракцию смеси веществ через удельные рефракции компонентов и их массовые доли

$$r = r_1 c_1 + r_2 c_2 + \dots \quad (3)$$

Согласно опыту во многих опытах эмпирическое правило об аддитивности рефракций может быть применено и для расчёта рефракции сложного химического соединения, если известны рефракции составляющих его элементов.

Для каждого элемента удобно ввести понятие **атомной рефракции** R как произведения удельной рефракции r на его атомную массу A :

$$R = Ar,$$

и аналогично для химического соединения — понятие **молекулярной рефракции** R_M :

$$R_M = Mr = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{\alpha}, \quad (4)$$

где M — молекулярная масса соединения, N_A — постоянная Авогадро.

Если принять аддитивность молекулярной рефракции, можно записать её как сумму рефракций атомов, составляющих молекулу:

$$R_M = q_1 A_1 r_1 + q_2 A_2 r_2 + \dots = q_1 R_1 + q_2 R_2 + \dots,$$

где q_1, q_2, \dots — числа атомов элементов, входящих в состав молекулы.

Теоритическая часть: рефрактометр Аббе

Технический рефрактометр Аббе служит для быстрого (и сравнительно грубого) измерения показателей преломления жидких и твёрдых тел.

Пусть луч света падает на границу раздела двух сред со стороны оптически более плотной среды ($n = n_2$). Для углов падения меньших предельного $\varphi_{\text{пр}}$, свет частично проникает в оптически менее плотную среду ($n = n_1$), и частично отражается. При $\varphi_{\text{пр}} < \varphi < 90^\circ$ преломлённый луч отсутствует, и наступает полное отражение.

Предельный угол $\varphi_{\text{пр}}$ соответствует углу преломления 90° , следовательно,

$$\sin \varphi_{\text{пр}} = \frac{n_1}{n_2}.$$

Зная показатель преломления одной из сред и определяя на опыте предельный луч, можно найти показатель преломления второй среды.

Пусть свет падает на границу раздела со стороны оптически менее плотной среды. В зависимости от угла падения луч во второй среде может составлять с нормалью углы, расположенные в интервале от нуля до $\varphi_{\text{пр}}$. Предельный угол преломления $\varphi_{\text{пр}}$ соответствует углу падения 90° .

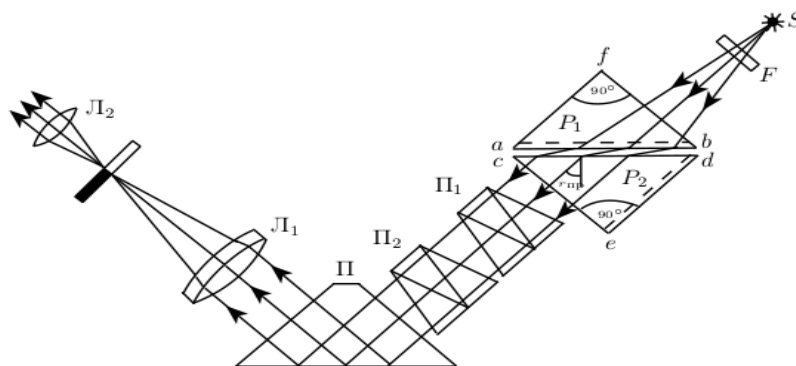


Рис. 1: Ход лучей в рефрактометре при измерении показателя преломления жидкости методом скользящего луча

Метод скользящего луча Оптическая схема рефрактометра Аббе и ход лучей при измерении показателя преломления жидкости по методу скользящего луча показаны на рис. 1.

Основной частью рефрактометра являются две стеклянные прямоугольные призмы P_1 и P_2 , изготовленные из стекла с большим показателем преломления. Свет проникает в призму P_1 через грань bf и попадает в жидкость через матовую грань ab . Свет, рассеянный матовой поверхностью, проходит слой жидкости и под всевозможными углами падает на грань cd призмы P_2 .

Если свет, выходящий из грани se , пропустить через собирающую линзу $Л_1$, то в её фокальной плоскости наблюдается резкая граница света и темноты. Граница рассматривается с помощью линзы $Л_2$. Линзы $Л_1$ и $Л_2$ образуют зрительную трубу, установленную на бесконечность. В их общей фокальной плоскости находится изображение шкалы величин показателя преломления и указатели (нить и перекрестие). В поле зрения окуляра $Л_2$ трубы одновременно можно увидеть только часть изображения шкалы и часть поля сфокусированных лучей, выходящих из призмы P_2 . Вращая систему призм P_1 и P_2 и, следовательно, изменяя наклон предельного пучка лучей относительно оси зрительной трубы, можно добиться, чтобы граница света и тени оказалась в поле зрения окуляра $Л_2$ и совпала с положением указателя. Значение показателя преломления жидкости отсчитывается по шкале на уровне резкой границы света и тени.

Если источник света S не является монохроматическим, то наблюдаемая в окуляре трубы граница света и темноты часто оказывается размытой и окрашенной из-за дисперсии показателя преломления исследуемого вещества (т. е. из-за зависимости n от длины волны λ). Для того чтобы получить и в этом случае резкое изображение границы, на пути лучей, выходящих из призмы P_2 , помещают компенсатор с переменной дисперсией. Компенсатор содержит две одинаковые дисперсионные призмы Амичи (призмы Π_1 и Π_2), каждая из которых состоит из трёх склеенных призм, обладающих различными показателями преломления и различной дисперсией. Призмы рассчитываются так, чтобы монохроматический луч с длиной волны $\lambda_D = 589,3$ нм (среднее значение длины волны жёлтого дублета натрия) не испытывал отклонения. Лучи с другими длинами волн отклоняются в ту или иную сторону.

Для поворота призм друг относительно друга служат специальная рукоятка и система конических шестерен, с помощью которых призмы одновременно поворачиваются в противоположных направлениях. Вращая ручку компенсатора, следует добиваться того, чтобы граница света и тени в поле зрения стала достаточно резкой. Положение границы при этом соответствует длине волны λ_D , для которой обычно и приводятся значения показателя преломления.

В некоторых случаях, когда дисперсия исследуемого вещества особенно велика, диапазон компенсатора оказывается недостаточным и чёткой границы получить не удаётся. В этом случае стоит устанавливать перед осветителем жёлтый светофильтр.

Метод полного внутреннего отражения На рис.2 показан ход лучей в рефрактометре при работе по методу полного внутреннего отражения.

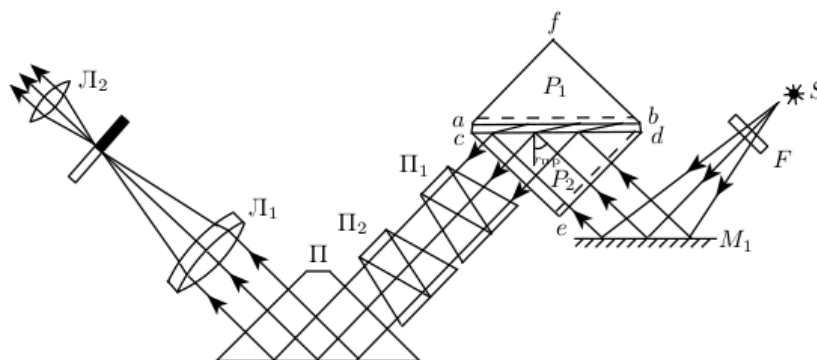


Рис. 2: Ход лучей в рефрактометре при измерении показателя преломления жидкости методом полного внутреннего отражения

В этом случае свет от источника S после отражения от зеркала M_1 падает на матовую грань ed призмы P_2 (в методе скользящего луча эта поверхность закрывается металлической шторкой). После рассеяния на грани ed свет падает на границу раздела стекло-жидкость под всевозможными углами. При $r > r_{\text{пр}}$ наступает полное внутреннее отражение, при $r < r_{\text{пр}}$ свет отражается частично. В поле зрения трубы наблюдается граница света и полутени.

Экспериментальная установка: работа с прибором

Измерение показателя преломления проводят в следующем порядке. Откинув призму P_1 , с помощью пипетки помещают каплю исследуемой жидкости на поверхность призмы P_2 . Возвратив призму P_1 в исходное положение, направляют свет от осветителя на грань bf верхней призмы P_1 (при измерениях по методу скользящего луча) или с помощью зеркала M_1 — на грань ed нижней призмы P_2 (при измерениях по методу полного внутреннего отражения). В первом случае шторка L должна закрывать грань ed призмы P_2 , а во втором её необходимо отвести в сторону.

С помощью зеркала M_2 направляют свет от окна в лаборатории (или от осветительной лампы) на шкалу показателей преломления, находящуюся за матовым стек-

лом в корпусе прибора. Яркость освещения шкалы подбирают, наблюдая её изображение через окуляр Л2. Вращая блок призм Р1 и Р2 с помощью ручки Н1, приводят границу света и темноты в поле зрения окуляра; вращая ручку Н2 компенсатора добиваются того, чтобы эта граница была резкой. После этого по шкале определяют величину показателя преломления.

Формула расчёта случайной погрешности

$$\Delta_{n_{\text{случ}}} = \sqrt{\frac{(n_1 - n_0)^2 + (n_2 - n_0)^2 + \dots}{n(n-1)}} \quad (5)$$

Ход работы

Скольз.	Внутр. отр.	n	$\Delta_{n_{\text{сист}}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$
1.3305	1.3305	1.3307	0.0003	0.0002
1.3310	1.3310			
1.3305	1.3305			

Таблица 1: Измерение показателя преломления дистиллированной воды

Измерение показателя преломления дистиллированной воды

Таблица с результатами измерения показателя преломления дистиллированной воды с помощью методов скользящего луча и полного внутреннего отражения соответствует таблице 1. Сравнивая с эталонным значением $n = 1.33291$ получаем поправку к шкале $\Delta = 0.00221$.

Измерение показателя преломления стеклянных образцов

В приведённых таблицах непосредственные измерения приведены без учёта поправки в отличие от итоговых результатов.

$n_{\text{внутр. отр.}}$	n	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$
1.5140	1.5151	0.0013
1.5155		
1.5155		
1.5155		

Таблица 2: Измерения показателя преломления стеклянной пластинки

В результате получаем показатель преломления **стеклянной пластинки**

$$n = (1.5173 \pm 0.0013)$$

$n_{\text{изм. скольз.}}$	$n_{\text{изм. внутр. отр.}}$	$n_{\text{скольз.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$	$n_{\text{внутр. отр.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$
1.6525	1.6535				
1.6530	1.6535				
1.6530	1.6535	1.6529	0.0001	1.6533	0.0002
1.6530	1.6530				
1.6530	1.6530				

Таблица 3: Измерения показателя преломления призмы

В итоге показатель преломления **призмы**

$$n_{\text{скольз.}} = (1.6552 \pm 0.0003)$$

$$n_{\text{внутр. отр.}} = (1.6556 \pm 0.0004)$$

Измерение показателя преломления глицерина

$n_{\text{изм. скольз.}}$	$n_{\text{изм. внутр. отр.}}$	$n_{\text{скольз.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$	$n_{\text{внутр. отр.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$
1.468	1.468				
1.468	1.468				
1.468	1.468	1.468	0	1.468	0
1.468	1.468				
1.468	1.468				

Таблица 4: Измерения показателя преломления глицерина

В итоге показатель преломления **глицерина**

$$n_{\text{скольз.}} = (1.4703 \pm 0.0003)$$

$$n_{\text{внутр. отр.}} = (1.4703 \pm 0.0003)$$

Измерение показателя преломления этилового спирта

$n_{\text{изм. скольз.}}$	$n_{\text{изм. внутр. отр.}}$	$n_{\text{скольз.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$	$n_{\text{внутр. отр.}}$	$\Delta_{n_{\text{случ}}}$
1.359	1.359				
1.359	1.358				
1.359	1.359	1.359	0	1.359	0.0002
1.359	1.359				
1.359	1.359				

Таблица 5: Измерения показателя преломления этилового спирта

В итоге показатель преломления **этилового спирта**

$$n_{\text{скольз.}} = (1.362 \pm 0.0003)$$

$$n_{\text{внутр. отр}} = (1.362 \pm 0.0004)$$

Определение молекулярных рефракций воды, глицерина и этилового спирта

Используя (4) и считая молекулярные массы равными соответственно 18, 92, 46 $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ для воды, глицерина и этилового спирта, найдём их соответствующие значения молекулярной рефракции

$$R_{\text{воды}(1)} = (3.702 \pm 0.004) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

$$R_{\text{глиц}(2)} = (20.372 \pm 0.011) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

$$R_{\text{этил}(3)} = (12.931 \pm 0.006) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

Учитывая, что

$$\Delta_R = \left(\frac{M}{\rho} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \right) \cdot \Delta_n$$

Определение атомных рефракций углерода, водорода и кислорода

Пользуясь правилом аддитивности, мы можем получить

$$R_C = \frac{2R_2 - 5R_1 - R_3}{4} = (2.326 \pm 0.008) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \quad \alpha_C = (9.22 \pm 0.03) \cdot 10^{-33} \text{см}^3$$

$$R_H = \frac{3R_1 - 2R_2 + 3R_3}{8} = (1.144 \pm 0.004) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \quad \alpha_H = (4.54 \pm 0.02) \cdot 10^{-33} \text{см}^3$$

$$R_O = \frac{2R_2 + R_1 - 3R_3}{4} = (1.413 \pm 0.004) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \quad \alpha_H = (5.60 \pm 0.02) \cdot 10^{-33} \text{см}^3$$

Определение молекулярной рефракции метилового спирта и его показателя преломления

$$R_{\text{CH}_4\text{O}} = (8.315 \pm 0.018) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

$$n_{\text{CH}_4\text{O}} = (1.334 \pm 0.003)$$

Определение показателей преломления льда и алмаза

$$n_{\text{лёд}} = (1.301 \pm 0.003)$$
$$n_{\text{алмаз}} = (2.429 \pm 0.009)$$

Выводы

В ходе работы мы определили показатели преломления, а также нашли молекулярные рефракции исследуемых веществ. Полученные результаты для глицерина, этилового спирта, а также алмаза, льда и метилового спирта лежат с учётом определённой в начале работы поправки в пределах погрешности относительно эталонных значений. К сожалению, неизвестны эталонные значения для стеклянных образцов, используемых в работе.

Стоит отметить, что введённая в начале работы поправка является сама по себе весьма существенной, однако именно благодаря её введению удаётся получить соответствующие результаты. Заметим, что её величина не менялась в течение работы, а следовательно, природа её возникновения связана с неточностями в устройстве самого прибора.

Приведём эталонные значения, которые можно сравнить со значениями, найденными с использованием принципа аддитивности и приведёнными на предыдущих двух страницах настоящего доклада.

Образец	n	$n_{\text{изм}}$
Метил. спирт	1.331	(1.334 ± 0.003)
Лёд	1.310	(1.301 ± 0.003)
Алмаз	2.420	(2.429 ± 0.009)