

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №74

ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Поляков Даниил, 19.Б23-фз

Цель работы: экспериментально определить дипольный момент молекулы изопропилового спирта.

Оборудование

- стаканчик для жидкостей;
- конденсаторный частотомер;
- изопропиловый спирт;
- циклогексан;
- дозаторы;
- нагреватель;
- термopара;
- рефрактометр.

Расчётные формулы

Все перечисленные ниже формулы представлены в гауссовой системе единиц.

- Молекулярная поляризация циклогексана:

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1}$$

ε_1 — диэлектрическая проницаемость циклогексана;
 M_1 — молярная масса циклогексана;
 ρ_1 — плотность циклогексана.

- Диэлектрическая проницаемость раствора:

$$\varepsilon_{12} = \left(2 \frac{\nu_0 - \nu_{12}}{\nu_{12}} + \left(\frac{\nu_0 - \nu_{12}}{\nu_{12}} \right)^2 \right) \cdot (\varepsilon_1 - 1) \cdot \left(2 \frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu_1} + \left(\frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu_1} \right)^2 \right)^{-1} + 1$$

ν_0 — частота генератора с пустым стаканчиком;

ν_1 — частота генератора со стаканчиком, наполненным циклогексаном;

ν_{12} — частота генератора со стаканчиком, наполненным раствором;

ε_1 — диэлектрическая проницаемость циклогексана.

- Молярная масса раствора:

$$M_{12} = \frac{M_1 M_2 (\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2)}{M_1 \rho_2 V_2 + M_2 \rho_1 V_1}$$

M_1 — молярная масса циклогексана;
 M_2 — молярная масса спирта;
 ρ_1 — плотность циклогексана;
 ρ_2 — плотность спирта;
 V_1 — объём циклогексана;
 V_2 — объём спирта.

- Плотность раствора:

$$\rho_{12} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

ρ_1 — плотность циклогексана;
 ρ_2 — плотность спирта;
 V_1 — объём циклогексана;
 V_2 — объём спирта.

- Молекулярная поляризация раствора:

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{M_{12}}{\rho_{12}}$$

ϵ_{12} — диэлектрическая проницаемость раствора;
 M_{12} — молярная масса раствора;
 ρ_{12} — плотность раствора.

- Молекулярная поляризация спирта:

$$P_2 = \frac{P_{12} (M_1 \rho_2 V_2 + M_2 \rho_1 V_1) - P_1 M_2 \rho_1 V_1}{M_1 \rho_2 V_2}$$

P_{12} — молекулярная поляризация раствора;
 P_1 — молекулярная поляризация циклогексана;
 M_1 — молярная масса циклогексана;
 M_2 — молярная масса спирта;
 ρ_1 — плотность циклогексана;
 ρ_2 — плотность спирта;
 V_1 — объём циклогексана;
 V_2 — объём спирта.

- Молекулярная рефракция спирта:

$$R = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2}$$

n_2 — показатель преломления спирта;
 M_2 — молярная масса спирта;
 ρ_2 — плотность спирта.

- Дипольный момент молекулы спирта (первый способ):

$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{(P_2 - R)kT}{\pi N_A}}$$

P_2 — молекулярная поляризация спирта;
 R — молекулярная рефракция спирта;
 k — постоянная Больцмана;
 T — температура спирта;
 N_A — постоянная Авогадро.

- Определение дипольного момента молекулы вторым способом:

$$\left. \begin{array}{l} P_2 - R = \frac{4\pi N_A \mu^2}{9kT} \\ y \equiv P_2 - R \\ x \equiv \frac{1}{T} \end{array} \right\} \Rightarrow y = ax + b, \quad \mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{ak}{\pi N_A}}$$

P_2 — молекулярная поляризация спирта;

R — молекулярная рефракция спирта;

N_A — постоянная Авогадро;

k — постоянная Больцмана;

T — температура спирта;

μ — дипольный момент молекулы спирта;

x и y аппроксимируются линейной зависимостью;

a, b — коэффициенты аппроксимации. Коэффициент b используется, чтобы компенсировать возможную неточность найденного R .

- Формулы для вычисления погрешностей:

- Абсолютная погрешность прямых измерений:

$$\Delta_{\bar{x}} = \sqrt{t^2 \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} + (\Delta_{x, \text{сист}})^2}$$

n — количество измерений;

t — коэффициент Стьюдента;

$\Delta_{x, \text{сист}}$ — систематическая погрешность.

- Абсолютная погрешность косвенных измерений:

$$\Delta_{f(x_1, x_2, \dots)} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta_{x_2}\right)^2 + \dots}$$

- $\Delta_{\mu} = \left| \frac{\partial \mu}{\partial a} \cdot \Delta_a \right| = \left| \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\Delta_a}{a} \right|$

Порядок измерений

1. Устанавливаем пустой стаканчик в частотомер и измеряем частоту ν_0 .
2. Наливаем в стаканчик $V_1 = 20$ мл чистого циклогексана. Устанавливаем стаканчик с веществом в частотомер и измеряем частоту ν_1 .
3. Добавляем в стаканчик с циклогексаном примерно $\Delta V_2 = 0.4$ мл изопропилового спирта и перемешиваем раствор. Устанавливаем стаканчик с раствором в частотомер и измеряем частоту ν_{12} . Повторяем измерение, постепенно добавляя спирт в раствор, пока его количество в растворе не достигнет 2 мл.
4. Устанавливаем последний полученный раствор в частотомер и включаем нагреватель. С помощью термометра снимаем значения температуры T и соответствующие им значения частоты ν_{12} . Диапазон колебаний показаний термометра составляет 2°C , поэтому снимаем значение температуры в середине этого диапазона (а не в момент, когда эта температура только наступила). Продолжаем измерения, пока температура не достигнет 60°C .
5. С помощью рефрактометра измеряем показатель преломления спирта n .

Результаты

Примечание: построение графиков и аппроксимация зависимостей выполнены с помощью ПО MATLAB. Погрешности прямых измерений и коэффициентов аппроксимации рассчитаны с доверительной вероятностью $P = 95\%$.

Известные параметры веществ:

- диэлектрическая проницаемость циклогексана: $\varepsilon_1 = 2.03$
- молярная масса циклогексана: $M_1 = 84.16$ г/моль
- плотность циклогексана: $\rho_1 = 0.779$ г/см³
- молярная масса спирта: $M_2 = 60.09$ г/моль
- плотность спирта: $\rho_2 = 0.786$ г/см³

Рассчитываем молекулярную поляризацию циклогексана:

$$P_1 = 27.6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

1. Определение дипольного момента молекулы спирта методом изменения концентрации спирта в растворе

Цена деления частотомера — 0.01 кГц, однако погрешность всех измеренных значений частоты оценим как 0.1 кГц из-за флуктуаций показаний прибора, которые могли быть вызваны, например, недостаточно равномерным растворением веществ, наличием пузырьков воздуха в растворе и флуктуациями температуры.

Частота генератора с пустым стаканчиком:

$$\nu_0 = 3578.7 \pm 0.1 \text{ кГц}$$

Частота генератора со стаканчиком, наполненным циклогексаном:

$$\nu_1 = 3212.8 \pm 0.1 \text{ кГц}$$

Объём циклогексана в стаканчике:

$$V_1 = 20.0 \pm 0.1 \text{ мл}$$

Температура раствора:

$$T = 14 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$$

Показатель преломления спирта:

$$n_2 = 1.3785 \pm 0.0010$$

Рассчитываем молекулярную рефракцию спирта:

$$R = 17.6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Далее в таблице значения молекулярных поляризаций и дипольного момента указаны в гауссовой системе единиц.

Таблица 1. Зависимость частоты конденсатора от количества спирта в растворе и рассчитанные параметры раствора

V_2 , мл	ν_{12} , кГц	ϵ_{12}	M_{12} , г/моль	ρ_{12} , г/см ³	P_{12} , см ³ /моль	P_2 , см ³ /моль	μ , Д
0.38	3203.06	2.06	83.53	0.779	28.0	43.9	1.11
0.76	3190.47	2.10	82.93	0.779	28.6	47.8	1.19
1.16	3176.90	2.15	82.34	0.779	29.3	49.7	1.23
1.56	3161.03	2.21	81.77	0.780	30.1	52.3	1.28
1.96	3142.48	2.27	81.23	0.780	31.0	55.4	1.33

Наблюдаем систематическое нарастание дипольного момента с увеличением концентрации спирта в растворе, чего быть не должно. Среднее значение дипольного момента молекулы спирта и его среднеквадратичное отклонение:

$$\bar{\mu} = 1.23 \pm 0.11 \text{ Д}$$

2. Определение дипольного момента молекулы спирта методом изменения температуры раствора

Измерения проводились с последним раствором из предыдущей части работы.

Таблица 2. Зависимость частоты конденсатора от температуры раствора и рассчитанные параметры раствора

T , °C	ν_{12} , кГц	ϵ_{12}	P_{12} , см ³ /моль	$P_2 - R$, см ³ /моль
14	3142.43	2.27	31.0	37.8
16	3143.24	2.27	30.9	37.4
18	3143.55	2.27	30.9	37.2
20	3144.00	2.26	30.9	37.0
22	3144.38	2.26	30.9	36.8
24	3144.86	2.26	30.9	36.6
26	3145.38	2.26	30.8	36.3
28	3145.97	2.26	30.8	36.0
30	3146.28	2.26	30.8	35.9
32	3146.72	2.26	30.7	35.7
34	3147.11	2.25	30.7	35.5
36	3147.43	2.25	30.7	35.3
38	3148.01	2.25	30.7	35.0
40	3148.57	2.25	30.6	34.7
42	3149.09	2.25	30.6	34.5
44	3149.78	2.24	30.6	34.1
46	3150.29	2.24	30.5	33.9
48	3151.15	2.24	30.5	33.4
50	3151.77	2.24	30.4	33.1
52	3152.71	2.23	30.4	32.7
54	3153.51	2.23	30.3	32.3
56	3154.60	2.23	30.3	31.7
58	3155.59	2.22	30.2	31.2
60	3156.78	2.22	30.1	30.6

Аппроксимируем зависимость $P_2 - R = f(T^{-1})$ и найдём дипольный момент из полученного коэффициента (см. **Расчётные формулы**).

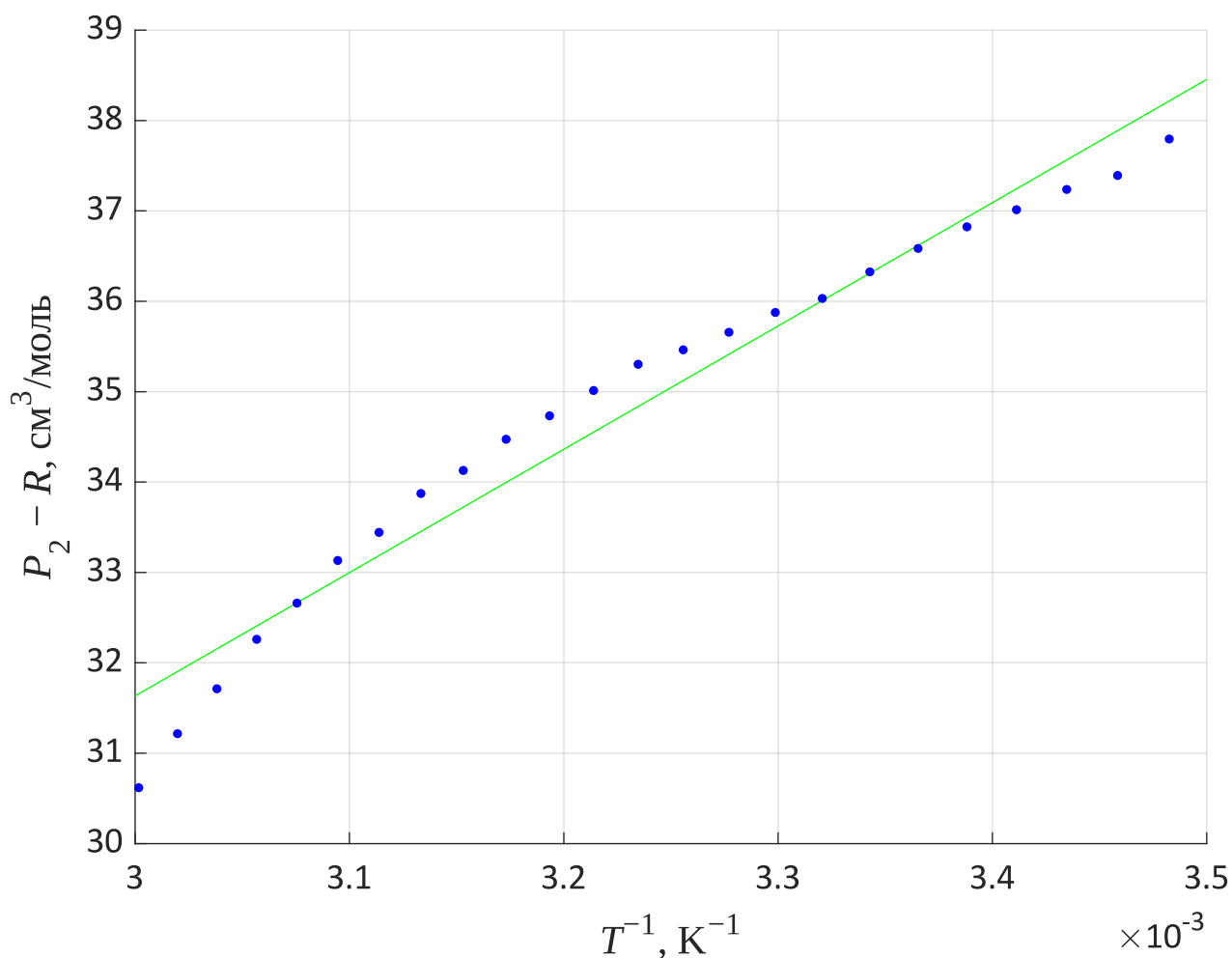


График 1. Зависимость собственной молекулярной поляризации спирта от обратной температуры

Форма зависимости не является линейной. Это может быть связано с отсутствием теплового равновесия в растворе, т. к. измерения проводились в процессе нагревания. Также это могло быть вызвано постепенным испарением раствора.

Находим дипольный момент:

$$a = (1.36 \pm 0.12) \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1} \Rightarrow \mu = 1.50 \pm 0.07 \text{ Д}$$

Выводы

Вещества, молекулы которых не имеют центра симметрии, обладают собственным электрическим дипольным моментом, т. е. ориентируются в определённом направлении даже при отсутствии внешнего поля. Для того, чтобы поляризация молекул могла быть описана теоретическими формулами, взаимодействие между молекулами должно быть ослаблено. Для этого исследуемое вещество (изопропиловый спирт) было разбавлено в неполярном веществе (циклогексан).

В ходе работы был определён дипольный момент молекулы спирта двумя способами:

- измерение частоты при разной концентрации спирта в растворе, нахождение значений дипольного момента для каждой концентрации и их усреднение:

$$\mu = 1.23 \pm 0.11 \text{ Д}$$

- измерение частоты при разной температуре раствора, построение зависимости поляризации от температуры и нахождение дипольного момента из аппроксимирующего коэффициента:

$$\mu = 1.50 \pm 0.07 \text{ Д}$$

Значение дипольного момента молекулы спирта, полученное в профессиональных исследованиях:

$$\mu = 1.66 \text{ Д}$$

Значение, полученное в работе вторым способом, ближе к действительному.