

Ćwiczenie nr 12a

WYKORZYSTANIE POMIARU REFRAKCJI MOLOWEJ DO BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH (Refrakcja molowa a budowa związku chemicznego)

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wykorzystanie refrakcji molowej do wyznaczenia wzoru strukturalnego dioksanu oraz nieznanego stężenia wodnego roztworu dioksanu.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Prawa odbicia i załamania światła.
2. Współczynnik załamania światła.
3. Refrakcja molowa.
4. Addytywność refrakcji molowej substancji i roztworów.

Literatura obowiązuja:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. S. Danek, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1977.
3. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz. 1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Część teoretyczna

Promień świetlny przechodząc przez granicę dwóch ośrodków różniących się prędkością rozchodzenia się światła, ulega częściowemu odbiciu i załamaniu. Zgodnie z prawem Sneliusa, dla danej pary ośrodków stosunek sinusa kąta padania do sinusa kąta załamania jest wielkością stałą, zwaną współczynnikiem załamania światła lub współczynnikiem refrakcji, i równą stosunkowi prędkości rozchodzenia się światła w tych ośrodkach. Prawo to opisuje następujące równanie:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n = \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

w którym α i β są odpowiednio kątem padania i załamania promienia świetlnego, n jest współczynnikiem załamania światła, c_1 i c_2 są prędkościami rozchodzenia się światła w obu ośrodkach.

Współczynnik załamania danego ośrodka wyznaczony względem próżni nazywa się bezwzględnym współczynnikiem załamania światła (N). Wartość tę wyznacza się z reguły jedynie dla gazów. Dla cieczy i ciał stałych wyznacza się współczynniki załamania względem powietrza. W warunkach laboratoryjnych dokonuje się tych pomiarów dla linii D widma sodowego.

Badanie współczynnika załamania jest wykorzystywane między innymi do określenia budowy związków chemicznych. Zgodnie z równaniem Lorentza-Lorentza, daną substancję chemiczną charakteryzuje refrakcja właściwa r_w oraz molowa R :

$$r_w = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{1}{d} \quad (2)$$

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{d} \quad (3)$$

gdzie: n jest współczynnikiem załamania światła, M jest masą molową, a d gęstością badanej substancji.

Jednostką refrakcji molowej jest m^3/mol . Współczynnik załamania światła jest wielkością niemianowaną.

Refrakcja molowa jest wielkością stałą i charakterystyczną dla danego związku chemicznego. Nie zależy od temperatury i od ciśnienia, zależy natomiast od długości fali świetlnej, dla której jest wyznaczana.

Refrakcja molowa substancji chemicznej jest wielkością addytywną, to znaczy jest sumą refrakcji molowych wiązań, atomów i grup atomów występujących w cząsteczce danego związku, czyli:

$$R = \sum n_i R_i \quad (4)$$

gdzie n_i jest liczbą określonych wiązań, atomów lub grup atomów w cząsteczce a refrakcje molowe odpowiadające tym fragmentom cząsteczki mają wartości R_i .

W tabelach 1 i 2 zebrano wartości refrakcji atomów i ich grup oraz wiązań pomiędzy wybranymi atomami dla linii D widma sodowego.

Tabela 1. Refrakcje atomów i grup atomów dla linii D widma sodowego.

Nazwa	Symbol	$R_D \cdot 10^6$ [m ³ /mol]
węgiel	C	2,418
wodór	-H	1,100
tlen w grupie karbonylowej	=O	2,211
tlen w grupie hydroksylowej	-O-	1,525
tlen w eterach	>O	1,643
azot w aminach I-rz. alifatycznych	-NH ₂	2,322
azot w aminach II-rz. alifatycznych	-NH-	2,502
azot w aminach III-rz. alifatycznych	≡N	2,840
siarka w merkaptanach	-SH	7,690
wiązanie podwójne		1,733
wiązanie potrójne		2,336
pierścień benzenowy		5,200

Tabela 2. Refrakcje molowe wiązań dla linii D widma sodowego.

Symbol	$R_D \cdot 10^6$ [m ³ /mol]	Symbol	$R_D \cdot 10^6$ [m ³ /mol]
C-H	1,68	C=S	11,91
C-N	1,57	N-H	1,76
C=N	3,76	O-H	1,80
C-F	1,44	Si-C	2,52
C-Cl	6,51	Si-H	3,17
C-Br	9,39	P-C	3,58
C-I	14,61	P-H	4,01
C-C	1,296	P-O	3,10
C=C	4,17	S-H	4,80
C≡C	6,24	S-O	4,94
C-O	1,54	S→O	0,20
C=O	3,32	N-N	1,99

Korzystając z refrakcji molowej atomów i wiązań można obliczyć refrakcję molową związku chemicznego, gdy znana jest jego budowa. Refrakcję można wyznaczyć także doświadczalnie, mierząc w danej temperaturze współczynnik załamania światła i gęstość danej substancji.

Porównując wyznaczoną doświadczalnie wartość refrakcji molowej z wartościami obliczonymi teoretycznie dla prawdopodobnych struktur badanego związku, można określić jego rzeczywistą strukturę.

Właściwości addytywne ma również refrakcja molowa roztworu co oznacza, że jest ona sumą udziałów refrakcji molowych poszczególnych jego składników. Dla roztworu dwuskładnikowego właściwości addytywne refrakcji molowej opisuje następujące równanie:

$$R_{roztw.} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad (5)$$

gdzie: x_1 i x_2 są uławkami molowymi substancji 1 i 2 będących składnikami roztworu, a R_1 i R_2 odpowiadają ich refrakcjom molowym.

Wartość refrakcji molowej roztworu dwuskładnikowego wyznaczyć można również doświadczalnie mierząc współczynnik załamania światła tego roztworu $n_{roztw.}$. Korzystamy wówczas z następującej zależności:

$$R_{roztw.} = \left(\frac{n_{roztw.}^2 - 1}{n_{roztw.}^2 + 2} \right) \cdot \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{roztw.}} \right) \quad (6)$$

gdzie: x_1 i x_2 są uławkami molowymi składników, M_1 i M_2 są ich masami molowymi, a $d_{roztw.}$ jest gęstością roztworu.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
 - refraktometr Abbego,
 - ultratermostat,
 - kolbki miarowe o poj. 25 cm³ – 5 szt.,
 - pipety miarowe o poj. 2, 5 i 10 cm³ – 3 szt.
2. Odczynniki:
 - dioksan cz.d.a.,
 - woda destylowana.

B. Przygotowanie termostatu do pracy

- włączyć termostat do sieci,
- ustawić niewielki przepływ wody,
- ustawić żadaną temperaturę (20°C) na termometrze kontaktowym (temperaturę sprawdzamy na termometrze kontrolnym).

C. Pomiary współczynnika załamania światła

1. Wyznaczanie wzoru strukturalnego dioksanu

Przy pomocy refraktometru Abbego mierzymy współczynnik załamania światła dioksanu. (szczegółowa instrukcja obsługi przyrządu, znajduje się w części E na końcu opisu ćwiczenia). W tym celu należy:

- 3-5 kropli cieczy nanieść na pryzmat refraktometru i zamknąć obie jego części,
- odsłonić okienko w ruchomej części pryzmatu,
- przy pomocy lusterka znajdującego się z lewej strony okularu oświetlić skalę przyrządu: w okularze powinny być wyraźnie widoczne dwie krzyżujące się linie oraz skala wartości n_D ,
- przy pomocy pokrętki znajdującego się z prawej strony okularu należy tak ustawić pryzmaty refraktometru aby w okularze otrzymać ostrą granicę światła i cienia,
- przy pomocy pokrętki znajdującego się lewej strony okularu ustawić granicę światła i cienia dokładnie w punkcie krzyżowania się linii,
- odczytać wartość współczynnika załamania światła n_D ze skali znajdującej się poniżej skrzyżowanych linii.

Pomiar wykonujemy trzykrotnie, a po każdym pomiarze należy osuszyć pryzmaty refraktometru.

2. Wyznaczanie nieznanego stężenia roztworu dioksanu

- Przygotowujemy serię wodnych roztworów dioksanu o stężeniach 5, 10, 15 i 20% wagowych (nie więcej niż po 10 g każdego roztworu).
- Przy pomocy refraktometru Abbego (patrz punkt C.1.) mierzymy współczynniki załamania światła przygotowanych roztworów, wody oraz roztworu o nieznanym stężeniu przygotowanego przez asystenta – wyniki zapisujemy w tabeli 3.

Tabela 3. Doświadczalne wartości współczynników załamania światła.

C (% wag.)	x_1 ułamek molowy	n	$n_{\text{śred.}}$
0 (woda)	0	1. 2. 3.	
5		1. 2. 3.	
10		1. 2. 3.	
15		1. 2. 3.	
20		1. 2. 3.	
C_x		1. 2. 3.	

D. Opracowanie wyników

1. Wyznaczanie wzoru strukturalnego dioksanu

- w oparciu o równanie (3) obliczamy doświadczalną refrakcję molową dioksanu przyjmując za współczynnik załamania światła (n) wartość zmierzoną przy pomocy refraktometru (wartość średnia z trzech pomiarów).
- gęstość dioksanu w temperaturze 20°C wynosi 1,03 g/cm³ a masa molowa $M = 88,11$ g/mol.

- znając wzór sumaryczny dioksanu wyznaczamy jego trzy potencjalne wzory strukturalne, np. R–COOH, R₁–COO–R₂ oraz związek o budowie pierścieniowej,
- korzystając z danych zawartych w tabelach 1 i 2 obliczamy teoretyczne wartości refrakcji molowych dla każdej z założonych w poprzednim punkcie struktur dioksanu.

Porównując doświadczalną wartość refrakcji molowej dioksanu z wartościami obliczonymi teoretycznie dla każdej z zaproponowanych struktur, określamy faktyczną budowę strukturalną cząsteczki dioksanu.

2. Wyznaczanie nieznanego stężenia dioksanu

- stężenia przygotowanych roztworów należy wyrazić w ułamkach molowych dioksanu x_1 (obliczenia zamieścić w tabeli 3),
- na podstawie danych zawartych w tabeli 3 wykreślić krzywą kalibracyjną, to jest wykres funkcji $n = ax_1 + b$,
- metodą najmniejszych kwadratów obliczyć parametry a i b krzywej kalibracyjnej,
- znając parametry a i b krzywej kalibracyjnej oraz współczynnik załamania światła nieznanego roztworu, obliczyć jego stężenie wyrażone w ułamku molowym dioksanu,
- obliczyć %-ową zawartość dioksanu w roztworze o nieznanym stężeniu.

E. Obsługa Refraktometru Abbego

Refraktometr Abbego jest przyrządem umożliwiającym pomiar współczynnika załamania światła w cieczy, o ile odpowiadająca mu wartość jest mniejsza od współczynnika załamania światła w szkłe. Podstawowym elementem refraktometru jest pryzmat refraktometryczny w obudowie z poziomo ustawioną płaszczyzną pomiarową. Takie położenie płaszczyzny pomiarowej zabezpiecza przed spływaniem badanej cieczy z pryzmatu. Nad pryzmatem znajduje się pryzmat górny umieszczony w zawiasowo zamocowanej obudowie, służący do oświetlania substancji mierzonych w świetle przechodzącym. Podczas pomiaru wiązka promieni skierowana zostaje do pryzmatu przez okienko oświetlające pryzmat górny. Po załamaniu na płaszczyźnie pomiarowej przedostaje się do wnętrza kadłuba refraktometru, gdzie po przejściu przez pryzmat kierujący trafia do zespołu pryzmatów Amiciego. Po przejściu przez pryzmat Amiciego wiązka promieni pada na obiektyw i zostaje zogniskowana w górnym okienku pola widzenia okularu. W dolnym okienku pola widzenia okularu widoczna jest podziałka współczynników załamania.

Próbkę umieszcza się na pryzmacie pomiarowym i podświetla zewnętrznym źródłem światła (np. światło dzienne lub zwykła lampka biurowa) poprzez odpowiednie ustawienie chromowanego reflektora. Regulacja pryzmatów

achromatycznych za pomocą pokręta dyspersji umożliwia otrzymanie pomiaru dla właściwej długości fali (589 nm dla pomiarów standardowych). Pojedynczy wizjer służy do obserwacji linii granicznej i odczytywania wyniku pomiaru ze zintegrowanej skali (współczynnik refrakcji). Refraktometr można skonfigurować zarówno do pomiarów dla światła przechodzącego jak i odbitego (dla próbek niehomogenicznych lub nieprzezroczystych). Obudowy obu pryzmatów (zarówno nieruchomego jak i unoszonego do góry) są wyposażone w końcówki do podłączenia obiegu termostatującego celem utrzymania zadanej temperatury pryzmatów i próbki badanej. Temperatura pryzmatu jest monitorowana elektronicznie i prezentowana na zasilanym bateriami wyświetlaczu. Przy dobrej kontroli temperatury i precyzyjnej kalibracji możliwe jest dokonywanie pomiarów współczynnika refrakcji do 4 miejsca po przecinku. Wygodne jest utrzymywać temperaturę 20°C, dzięki czemu nie ma potrzeby stosowania współczynnika korygującego.



Rys. 5. Refraktometr Abbe 5.

Pomiar próbek ciekłych

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów należy termostatować refraktometr przez kilka minut w odpowiedniej dla danego ćwiczenia temperaturze.

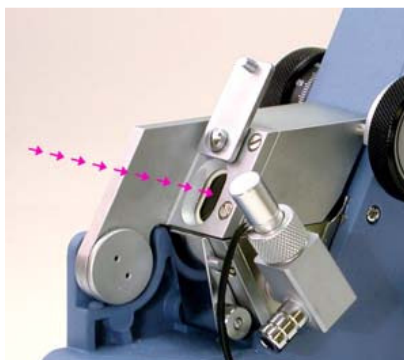
Aby zmierzyć współczynnik załamania światła (n_D) badanej próbki cieczy należy:



Obrócić pokrętkę blokującą i unieść górny pryzmat.

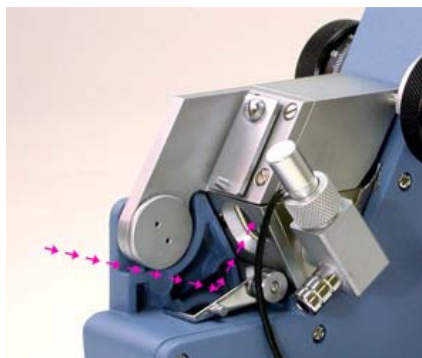


Umieścić za pomocą pipety kilka kropli cieczy badanej na dolnym pryzmacie, opuścić górny pryzmat i zablokować pokrętkę. Próbka nie może zawierać bąbelków powietrza i powinna równomiernie pokrywać powierzchnię pryzmatu.



Dla próbek przezroczystych (najczęściej jednorodnych próbek płynów) stosuje się pomiar dla światła przechodzącego.

W tym celu należy otworzyć przesłonę na górnym pryzmacie i zamknąć reflektor (lusterko) pryzmatu dolnego. Przy takim ustawieniu światło przechodzi przez górny pryzmat i próbkę.

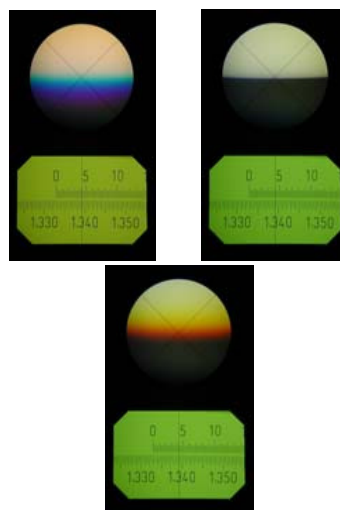


Dla próbek nieprzezroczystych stosuje się pomiar dla światła odbitego, ale linia graniczna jest gorzej widoczna. Należy zamknąć przesłonę na górnym pryzmacie i otworzyć reflektor (lusterko) pryzmatu dolnego. Przy takim ustawieniu światło odbija się od dolnej płaszczyzny próbki.



Patrząc przez wizjer obracać go w celu uzyskania ostrego obrazu skali i ekranu linii granicznej.

Obracając pokrętko dyspersji usunąć z ekranu kolory: niebieski w jednym kierunku i czerwony w kierunku przeciwnym ustawiając ostrą linię graniczną.



Obracając pokrętko pomiarowe ustawić linię graniczną (krawędź pomiędzy jasnym i ciemnym obszarem) na przecięciu linii krzyża pomiarowego.



Obracając kolektor światła ustawić optymalną jasność skali. Zanotować wynik odczytany ze skali współczynnika refrakcji oraz temperaturę. Po dokonaniu pomiarów usunąć próbki z pryzmatów możliwie szybko przy pomocy chusteczki nasączonej alkoholem i wytrzeć do sucha.

Uwaga!

Niedopuszczalne jest pozostawienie próbki pomiędzy pryzmatami na dłuższy czas i doprowadzenie do jej wyschnięcia, gdyż może to spowodować sklejenie się pryzmatów. **Po każdym pomiarze pryzmaty refraktometru należy przetrzeć ściereczką zwilżoną etanolem i osuszyć.**

Pryzmatów nie należy pocierać szorstkimi materiałami, gdyż może to prowadzić do zarysowania powierzchni pryzmatu i w konsekwencji rozmycia linii granicznej oraz większego zanieczyszczenia próbek.

Do czyszczenia pryzmatów nie zaleca się stosowania agresywnych rozpuszczalników, takich jak aceton – należy używać alkoholi lub innych łagodnych rozpuszczalników.