

Ćwiczenie nr 12b

WYKORZYSTANIE POMIARU REFRAKCJI MOLOWEJ DO BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH (Pomiar refrakcji molowej i sprawdzenie jej addytywności)

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest teoretyczne i doświadczalne wyznaczenie refrakcji molowej wody i glicerolu oraz sprawdzenie właściwości addytywnych refrakcji molowej roztworów glicerolowodnych.

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:
 - glicerol 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. Przygotowanie roztworów glicerolu w wodzie

W kolbkach o pojemności 25 cm³ przygotować wodne roztwory glicerolu o stężeniach 5, 10, 20, 30 i 40% wag. (nie więcej niż po 10g każdego z roztworów).

D. Pomiary współczynnika załamania światła

Przy pomocy refraktometru Abbego zmierzyć współczynniki załamania światła każdego z przygotowanych roztworów oraz glicerolu i wody. Każdy pomiar powtórzyć trzykrotnie. Wyniki zapisać w tabeli 3.

Tabela 3.

% wag.	$x_{glic.}$	n	d [g/cm ³]	$R^d \cdot 10^6$ [m ³ /mol]	$R' \cdot 10^6$ [m ³ /mol]
woda	0		0,9982		
5			1,0118		
10			1,0263		
20			1,0554		
30			1,0804		
40			1,1160		
glicerol	1		1,2613		

E. Opracowanie wyników

- wyrazić stężenia przygotowanych roztworów w ułamkach molowych glicerolu $x_{glic.}$,
- obliczyć doświadczalną wartość refrakcji molowej wody ze wzoru (3) (patrz: część teoretyczna ćw. 12a),
- obliczyć doświadczalne wartości refrakcji molowych badanych roztworów glicerolowodnych ze wzoru (6),
- sporządzić wykres zależności współczynnika załamania światła od wartości ułamka molowego glicerolu w badanych roztworach, czyli funkcji $n = f(x_{glic.})$;
- sporządzić wykres zależności refrakcji molowej roztworu od jego stężenia, czyli funkcji $R_{roztw.} = f(x_{glic.})$,
- obliczyć doświadczalne wartości refrakcji molowych wody i glicerolu w oparciu o funkcję $R_{roztw.} = f(x_{glic.})$. W tym celu należy wyznaczyć parametry regresji liniowej $R_{roztw.} = f(x_{glic.})$, czyli parametry a i b funkcji $R_{roztw.} = a x_{glic.} + b$.

Zgodnie z równaniem (5) możemy napisać:

$$R_{roztw.} = x_{H_2O} R_{H_2O} + x_{glic.} R_{glic.} \quad (7)$$

skoro:

$$x_{H_2O} = 1 - x_{glic.} \quad (8)$$

możemy zapisać:

$$R_{roztw.} = (R_{glic.} - R_{H_2O})x_{glic.} + R_{H_2O} \quad (9)$$

Tak więc parametry a i b funkcji $R_{roztw.} = f(x_{glic.})$ są równe odpowiednio:

$$a = R_{glic.} - R_{H_2O} \quad \text{i} \quad b = R_{H_2O} \quad (10)$$

Doświadczalne wartości refrakcji molowych (R^d) wody i glicerolu wynoszą odpowiednio:

$$R^d_{H_2O} = b \quad \text{i} \quad R^d_{glic.} = a + b \quad (11)$$

- obliczyć teoretyczne wartości refrakcji molowych (R^t) wody i glicerolu korzystając z zamieszczonych w tabelach 1 lub 2 wartości refrakcji przypisanych poszczególnym atomom i wiązaniom wchodzącym w skład tych związków,
- obliczyć teoretyczne wartości refrakcji molowych (R^t) roztworów glicerolowodnych korzystając ze wzoru (5) i przyjmując za R_1 i R_2 wartości teoretyczne refrakcji molowych wody i glicerolu obliczone w poprzednim punkcie,
- wyniki obliczeń zapisać w tabeli 3 i porównać wartości refrakcji molowych obliczone teoretycznie z wyznaczonymi doświadczalnie.

F. 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 oświetlenia 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 pokrętła 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 nieprzeźroczystych). 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. 1. Refraktometr Abbe 5.

Pomiar próbek ciekłych

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

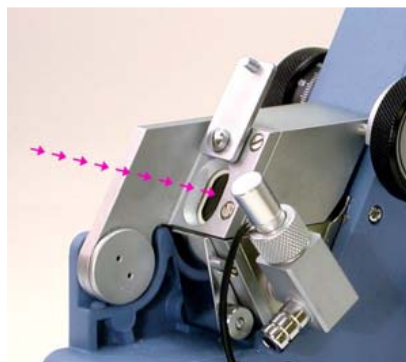
Aby zmierzyć współczynnik załamania światła (n_D) badanej próbki cieczy należy:



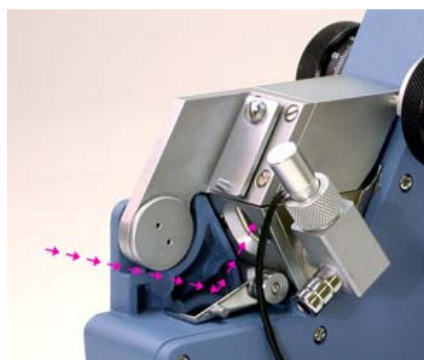
Obrócić pokrętkę blokującą i unieść górny pryzmat.



Umieścić za pomocą pipety kilka kropli cieczy badanej na dolnym pryzmacie, opuścić górny pryzmat i zablokować pokrętką. 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.

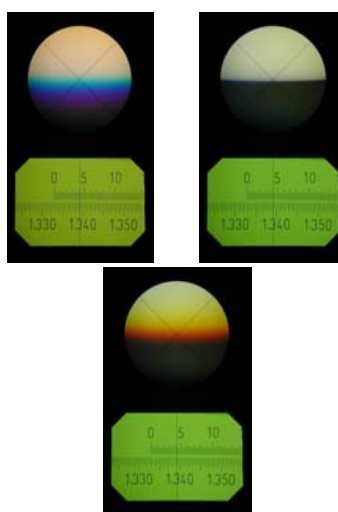


Dla próbek nieprzezroczystych stosuje się pomiar dla światła odbitego, ale linia graniczna jest gorzej widoczna. Należy zamknąć przesłonę na górnym pryzmacie i otworzyć reflektor (lusterko) pryzmatu dolnego. Przy takim ustawieniu światło odbija się od dolnej płaszczyzny próbki.



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.