

2. Optické a elektrické vlastnosti molekul



Měření indexu lomu ponorným refraktometrem je založeno na zjištění mezního úhlu lomu β_{lim} , pro který platí dle Snellova zákona vztah:

$$\sin \beta_{lim} = \frac{n}{n_g} \quad (2.1.)$$

kde n je index lomu měřeného prostředí a n_g index lomu skla použitého pro hranol refraktometru. Mezní úhel je dán polohou rozhraní mezi osvětlenou a temnou částí zorného pole odečtenou na empirické stupnici přístroje. Z kalibrační tabulky k ní najdeme odpovídající index lomu. Index lomu je závislý na vlnové délce procházejícího světla, na teplotě a na tlaku. Na teplotě a na tlaku je pro danou vlnovou délku nezávislá specifická refrakce daná výrazem:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (2.2.)$$

kde n je index lomu prostředí a ρ jeho specifická hmotnost (hustota). Specifická refrakce má u směsi aditivní charakter, mění se lineárně se složením. Například pro binární směs platí:

$$R = p \cdot R_1 + (1 - p)R_2 \quad (2.3.)$$

kde R_1 a R_2 jsou specifické refrakce čistých složek a p je hmotnostní zlomek složky 1 ve směsi.

K refraktometrickému zjišťování složení směsi se v praxi proto používá často závislosti indexu lomu n na složení x . Protože závislost $n = f(p)$ není lineární, je nutno sestavit kalibrační křivku, která však platí jen pro danou teplotu měření.

Pro čisté látky definujeme též tzv. molární refrakci R_M , která je dána součinem specifické refrakce R a molární hmotnosti dané látky M . Molární refrakce je veličinou konstitutivní a lze ji teoreticky spočítat jako součet atomových refrakcí atomů skládajících molekulu s korekcemi pro různé vazebné typy (viz **TABULKA I**).

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \sum \nu_i \cdot R_A^i \quad (2.4.)$$

kde ν_i je počet atomů i -tého typu v molekule. Tato rovnice platí pro nepolární i polární látky, neboť v elektromagnetickém poli světelného záření se chování jejich molekul velmi málo liší.



MĚŘENÍ PYKTOMETREM: Nejprve zvážíme prázdný, čistý a suchý pyknometr. Potom ho naplníme měřenou kapalinou s teplotou nižší nežli je teplota lázně termostatu, do které pyknometr vkládáme. Po ustálení teploty dle konstrukce pyknometru přebytečná kapalina buď sama přeteče, nebo ji odsajeme injekční stříkačkou po rýsku. Pyknometr zevně osušíme a zvážíme. Takto stanovíme

TABULKA I: Atomová refrakce

Atom i :	C	H	O (v OH)
$R_A^i / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	2,4	1,1	1,5

hmotnost pyknometru se všemi sledovanými kapalinami nebo jejich směsmi a nakonec i destilované vody. Vodu používáme ke kalibraci skutečného objemu pyknometru. Pro teplotu lázně zjistíme v tabulkách hustotu vody a následně vypočteme skutečný objem pyknometru zaujímaný vodou při teplotě měření v termostatu.

Vážení lze zpřesnit korekcí na vztlak pyknometru vzduchem tak, že hustotu zkoumané kapaliny při teplotě t vypočteme podle vztahu:

$$\rho_t = \frac{m}{m_0}(\rho_0 - \rho^*) + \rho^* \quad (2.5.)$$

kde ρ_0 je specifická hmotnost vody při teplotě lázně (vyhledáme v tabulkách), m je hmotnost zkoumané kapaliny, m_0 hmotnost vody a ρ^* je specifická hmotnost suchého vzduchu ($1,168 \text{ kg/m}^3$ při teplotě 25°C a tlaku $100,0 \text{ kPa}$).

2.a. Měření permitivity polárních látek



Permitivita a index lomu jsou důležité makroskopické konstanty, charakterizující vlastnosti zkoumaných látek z hlediska jejich chování ve vnějším elektrickém poli.

Experimentální veličinou charakterizující polárnost látky je její permitivita ε (dříve dielektrická konstanta), kterou nejčastěji vyjadřujeme jako relativní permitivitu:

$$\varepsilon_{rel} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.6.)$$

kde ε_0 je permitivita vakua $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Relativní permitivitu lze také stanovit jako poměr kapacity C kondenzátoru, jehož dielektrikem je zkoumaná látka a kapacity C_0 téhož kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum:

$$\varepsilon_{rel} = \frac{C}{C_0} \cong \frac{C}{C_{vzd}} \quad (2.7.)$$

Kapacitu C_0 lze nahradit kapacitou vzduchu C_{vzd} , neboť relativní permitivita suchého vzduchu ε_{rel} je přibližně rovna jedné (při teplotě 25°C a tlaku $101,33 \text{ kPa}$ je přesně: $1,000536$).

Měření permitivity spočívá v měření kapacity kondenzátoru, který je realizován kapacitní nádobkou. Deskami kondenzátoru jsou dva soustředné válce z nekorodujícího kovu navzájem izolované křemenným nebo teflonovým kroužkem. Do prostoru mezi tyto dva válce se nalije měřená kapalina. Kapacitní nádobka se připojuje k rezonančnímu obvodu dielektrometru, který pracuje na kompenzačním principu.

Bez připojení nádobky k dielektrometru lze rezonanční obvod vyladit pomocnou kapacitou tak, aby celková kapacita byla "nulová". Po připojení nádobky se rezonance poruší a na indikátoru se objeví výchylka. Opět provedeme vyladění obvodu a odečteme kapacitu C_m . Ta je složena jednak z vlastní kapacity nádobky, která je rovna $\varepsilon_{rel} C_0$, jednak z kapacity přívodů C_p :

$$C_m = \varepsilon_{rel} C_0 + C_p \quad (2.8.)$$

Pro stanovení relativní permitivity kapaliny je tedy nutné znát hodnotu C_0 a C_p z měření alespoň dvou kapalin o známých hodnotách ε_{rel} .

Zvýšení kapacity kondenzátoru vložením měřeného dielektrika mezi jeho desky je způsobeno polarizací tohoto dielektrika. K polarizaci dochází i u nepolárních molekul. Rozeznáváme proto polarizaci indukovanou a orientační. Ve vnějším elektrickém poli se oba typy molekul se orientují ve směru siločar s opačnou polaritou a zeslabují intenzitu vnějšího elektrické pole \vec{E} o polarizaci \vec{P} .

$$\vec{P} = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.9.)$$

Vynásobením polarizace P molární hmotností sledované látky získáme hodnotu molární polarizace P_M . Každá molekula polární látky přispívá k celkové molární polarizaci svojí molární indukovanou polarizací P_{in} a molární orientační polarizací P_{or} . Souvislost mezi relativní permitivitou ε_{rel} a molární polarizací P_M vystihuje Debyeova rovnice:

$$P_M = P_{in} + P_{or} = \frac{\varepsilon_{rel} - 1}{\varepsilon_{rel} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.10.)$$

v níž M je molární hmotnost a ρ je specifická hmotnost zkoumané látky. Tato rovnice byla odvozena za předpokladu, že molekuly polární látky jsou dostatečně od sebe vzdáleny, takže spolu neinteragují. Při měření polárních látek v kondenzovaném stavu však není tento předpoklad zcela splněn. Proto se hodnota molární polarizace polárních kapalin získává z experimentálních dat jejich roztoků v nepolárních rozpouštědlech v závislosti na koncentraci a jejich extrapolací na nekonečné zředění. V případě nepolární látky ($P_{or} = 0$) tvoří molární indukovanou polarizaci P_{in} molární polarizace elektronová P_e a atomová P_a . Současně platí, že atomová molární polarizace P_a je rovna rozdílu mezi molární polarizací P_M a molární refrakcí R_M (nazývanou též optickou polarizací):

$$P_a = P_{in} - P_e = P_M - R_M \quad (2.11.)$$

Refrakce R_M se získá měřením indexu lomu n refraktometrem (viz vztah (2.4.)).

Molární polarizace P_M se získá měřením relativní permitivity ε_{rel} (viz vztah (2.10.)).



ÚKOL: Stanovte relativní permitivity homologické řady alkoholů. Na základě měření relativní permitivity a indexu lomu dvou nepolárních kapalin, porovnejte hodnoty jejich molárních refrakcí a molárních polarizací. Odhadněte podíl molární atomové polarizace na molární polarizaci.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: dielektrometr s kapacitní nádobkou, refraktometr, pyknometr, automatická pipeta, injekční stříkačky, pyktometr; benzen, cyklohexan, trichlormethan, tetrachlormethan, homologická řada alkoholů (methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol).



Některé látky používané v této úloze jsou zdraví škodlivé. Pracujeme proto v digestoři a kapaliny pipetujeme automatickou pipetou s výměnou špičkou nebo používáme injekční stříkačky.



Postup:

1. Kalibrace nádobky. Při laboratorní teplotě změříme C_m tří zvolených dielektrik o známé hodnotě ε_{rel} (viz **TABULKA II**). Při volbě vzduchu jako dielektrika postačí změřit kapacitu prázdné suché nádobky. Jako další dvě dielektrika zvolíme benzen a trichlormethan.

2. Měření relativních permitivit homologické řady alkoholů, tetrachlormethanu a cyklohexanu. Při měření alkoholů začínáme nejnižším homologem

a postupujeme k homologům vyšším. Nádobky nevyplachujeme, ale necháme vyschnout. Podobně změříme C_m pro tetrachlormethan a cyklohexan. Hodnoty relativní permitivity vypočteme s použitím vztahu (2.8.).

3. Měření indexu lomu a hustoty tetrachlormethanu a cyklohexanu.

Refraktometrem se sodíkovou výbojkou změříme index lomu n_D tetrachlormethanu a cyklohexanu. Hodnoty by se neměly znatelně lišit od hodnot n_D , které uvádí

TABULKA II. Hustotu změříme pomocí pyknometru na těkavé látky. Obsah pyknometru vracíme zpět do zásobní láhve se zkoumanou kapalinou.



VYHODNOCENÍ: Pro výpočet relativní permitivity ϵ_{rel} zkoumaných alkoholů podle

TABULKA II: Specifická hmotnost (hustota), relativní permitivita a index lomu vybraných kapalin. Index lomu platí pro 20°C a vlnovou délku 589,3 nm (žlutý sodíkový dublet).

látká	$\rho_{20} / \text{kg m}^{-3}$	ϵ_{rel}^{20}	n_D^{20}
voda	998,2	80,360	1,3330
trichlormethan	1498,5	4,810	1,4467
benzen	879,0	2,282	1,5015
tetrachlormethan	1595,0	2,236	1,4607
cyklohexan	779,0	2,020	1,4266

TABULKA III: Hodnoty relativních permitivit vybraných alkoholů.

látká	methanol	ethanol	n-propanol	n-butanol	n-pentanol	n-hexanol
ϵ_{rel}^{20}	33,5	25,1	21,0	17,9	15,0	13,1

(2.8.) je nutno naměřit kapacitu C_m a znát parametry C_o a C_p , které určíme z kalibračního měření nádobky. Pro kalibrační měření vyneseme lineární graf funkce (2.8.) a proložíme jej přímkou. Směrnice udává parametr C_o a úsek C_p . Pokud je regresní koeficient $R^2 > 0.95$, kalibrační experiment zopakujeme.



PROTOKOL: Tabulka 1: naměřené hodnoty kapacit C_m kalibračních kapalin, jejich tabelované hodnoty ϵ_{rel} . Výpočet parametrů C_o a C_p . **Tabulka 2:** pro homologickou řadu alkoholů hodnoty kapacit C_m , relativní permitivity ϵ_{rel} experimentální a tabelované (viz **TABULKA III**). **Graf 1:** experimentální závislost relativní permitivity na počtu uhlíků v molekule alkoholu. **Tabulka 3:** pro pyknometr se vzduchem, vodou a každou směsí alkoholů hmotnost pyknometru s náplní, hmotnost pouze náplně a specifická hmotnost dle vztahu (2.5.). **Tabulka 4:** pro tetrachlormethan a cyklohexan naměřené a tabelovaný index lomu n i specifická hmotnost ρ , experimentální hodnoty C_m a ϵ_{rel} , molární hmotnost M_r , vypočtená hodnota molární polarizace P_m dle vztahu (2.2.), refrakce R_m (2.10.), molární atomová polarizace P_a a podíl P_a/P_m (v %).