

2. Optické a elektrické vlastnosti molekul

2.a. Výtah z kapitoly 2a



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 rysku. Pyknometr zevně osušíme a zvážíme. Takto stanovíme 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:

$$\rho_t = \frac{m}{m_0}(\rho_0 - \rho^*) + \rho^* \quad (2.1.)$$

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



PROTOKOL: Tabulka 1: pro pyknometr se vzduchem, vodou a každou směsí alkoholů hmotnost pyknometru s náplní, hmotnost pouze náplně a specifická hmotnost dle vztahu (2.1.).

2.b. 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:

$$\varepsilon_{rel} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.2.)$$

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:

$$\varepsilon_{rel} = \frac{C}{C_0} \cong \frac{C}{C_{vzd}} \quad (2.3.)$$

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 nádoby k dielektrometru lze rezonanční obvod vyladit pomocnou kapacitou tak, aby celková kapacita byla "nulová". Po připojení nádoby 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 nádoby, která je rovna $\varepsilon_{rel}C_o$, jednak z kapacity přívodů C_p :

$$C_m = \varepsilon_{rel}C_o + C_p \quad (2.4.)$$

Pro stanovení relativní permitivity kapaliny je tedy nutné znát hodnotu C_o 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 elektrického pole \vec{E} o polarizaci \vec{P} .

$$\vec{P} = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.5.)$$

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:

$$P_M = P_{in} + P_{or} = \frac{\varepsilon_{rel} - 1}{\varepsilon_{rel} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.6.)$$

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):

$$P_a = P_{in} - P_e = P_M - R_M \quad (2.7.)$$

Refrakce R_M se získá měřením indexu lomu n refraktometrem (viz vztah **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Molární polarizace P_M se získá měřením relativní permitivity ε_{rel} (viz vztah (2.6.)).

?

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.** Pro výpočet relativní permitivity zkoumaných alkoholů podle (2.4.) je nutno znát hodnoty C_o a C_p . Proto při laboratorní teplotě změříme C_m tří zvolených dielektrik o známé hodnotě ϵ_{rel} (viz **TABULKA I**). Při volbě vzduchu jako dielektrika postačí změřit kapacitu prázdné suché nádobky. Jako další dvě dielektrika zvolíme benzen a trichlormethan. Ze tří dvojic rovnic o dvou neznámých vypočítáme tři dvojice hodnot C_o a C_p a do dalších výpočtů bereme průměrné hodnoty C_o a C_p .
- 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 (2.4.).
- 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 I**. Hustotu změříme pomocí pyknometru na těkavé látky. Obsah pyknometru vracíme zpět do zásobní láhve se zkoumanou kapalinou.



PROTOKOL: Tabulka 1: naměřené hodnoty kapacit C_m kalibračních kapalin, jejich tabelované hodnoty ϵ_{rel} . Výpočet hodnot C_o a C_p , průměrné hodnoty C_o a C_p . **Tabulka 2:** pro homologickou řadu alkoholů hodnoty kapacit C_m , relativní permitivity ϵ_{rel} experimentální a tabelované (viz **TABULKA II**). **Graf 1:** experimentální závislost relativní permitivity na počtu uhlíků v molekule alkoholu. **Tabulka 3:** tabulka dle výtahu z kapitoly 2a pro stanovení hustoty pyknometrem. **Tabulka 4:** pro tetrachlormethan a cyklohexan naměřený 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 **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, refrakce R_m (2.6.), molární atomová polarizace P_a a podíl P_a/P_m (v %).

TABULKA I: 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).

látka	$\rho_{20} / \text{kg m}^{-3}$	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 II: Hodnoty relativních permitivit vybraných alkoholů.

látka	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