

**Refrakcja roztworów dwuskładnikowych związków organicznych**

**ćwiczenie nr 31**

*opiekun: dr K. Łudzik*

**Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia**

1. Zjawisko załamania światła.
2. Pomiar współczynnika załamania światła
3. Współczynnik załamania światła a polaryzowalność cząsteczek.
4. Własności addytywne refrakcji molowej.
5. Sens fizyczny refrakcji właściwej i molowej
6. Związek refrakcji molowej z budową cząsteczek.
7. Pomiar gęstości ciał stałych i cieczy.

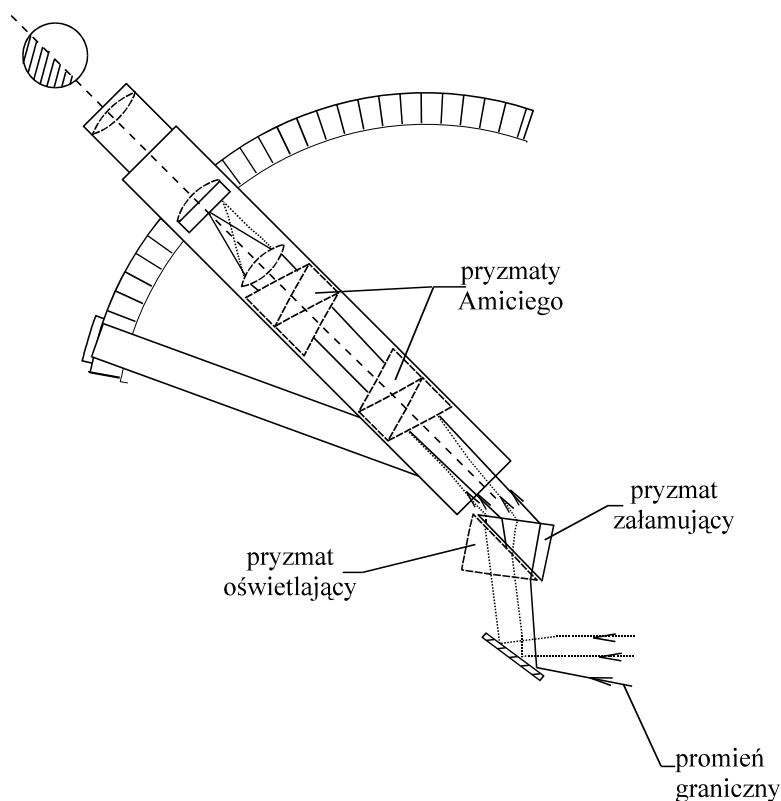
**Literatura**

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1982.
4. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
5. Barrow G., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie refrakcji molowych poszczególnych substancji organicznych i ich mieszanin dwuskładnikowych o stałym stosunku molowym na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła oraz gęstości badanych związków organicznych. Uzyskane dane pozwalają określić skład molowy i wagowy badanych mieszanin.

### Układ pomiarowy

Do pomiaru współczynnika załamania światła substancji stosowany jest refraktometr Abbego, zaś do pomiaru gęstości – piknometr. Zasada działania refraktometru oparta jest na pomiarze kąta granicznego. Ogólny schemat przyrządu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Refraktometr Abbego

### Zasada działania refraktometru

Cienką warstwę badanej cieczy umieszcza się pomiędzy dwoma pryzmatami wykonanymi ze szkła charakteryzującego się dużym współczynnikiem załamania światła. Odbite od zwierciadła promienie padają na pierwszy pryzmat, załamują się w nim i pod różnymi kątami padają na badaną substancję. Pryzmat ten pełni rolę pryzmatu oświetlającego. Do drugiego pryzmatu – załamującego, przechodzi tylko część promieniowania. Jest on częściowo oświetlony promieniami padającymi pod

kątem mniejszym lub równym kątowi granicznemu. Wszystkie promienie, które padają pod kątem większym niż graniczny zostają całkowicie odbite i nie przedostają się do drugiego pryzmatu. Promień zaznaczony na rysunku 1 linią ciągłą jest promieniem granicznym. Po opuszczeniu pryzmatu załamującego, promienie trafiają do lunetki. W okularze lunetki umieszczone są skrzyżowane pod kątem prostym „nici pajęcze”. Położenie zespołu pryzmatów względem lunetki zmienia się w taki sposób, aby pole widoczne w okularze było podzielone na część jasną i ciemną. Granicę obu pól ustawia się dokładnie na skrzyżowaniu nici pajęczych. Obrót pryzmatów jest zsynchronizowany ze skalą przyrządu, na której odczytuje się wprost wartości współczynnika załamania światła badanej cieczy. Refraktometr zaopatrzony jest w lupę, co pozwala na odczyt współczynnika załamania światła  $n$  z dokładnością  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Zastosowanie w pomiarach światła białego, zamiast monochromatycznego, powoduje zabarwienie i rozmycie granicy obu pól, a tym samym obniżenie dokładności pomiaru. Pewne skompensowanie zjawiska jest możliwe dzięki wbudowaniu w przyrząd zespołu pryzmatów Amicięgo, które odchylają silnie wszystkie promienie o długościach fal innych, niż żółta linia światła sodowego. Podczas pomiaru wskazane jest utrzymywanie stałej temperatury cieczy wprowadzonej między płaszczyzny pryzmatów. W tym celu są one obudowane osłoną metaliczną, przez którą może przepływać strumień wody z ultratermostatu.

#### **Pomiar współczynnika załamania światła**

- przy użyciu pipety automatycznej nanieść substancję na pryzmat refraktometru
- lusterkiem oświetlić skalę przyrządu tak aby w okularze były wyraźnie widoczne dwie krzyżujące się linie oraz skala wartości współczynnika załamania światła
- pokrętkiem znajdującym się z prawej strony okularu należy tak ustawić pryzmaty refraktometru, aby w okularze otrzymać ostrą granicę między polami jasnym i ciemnym
- przy pomocy pokrętła znajdującego się z lewej strony okularu ustawić granice pól dokładnie w punkcie krzyżowania się linii
- ze skali znajdującej się po lewej stronie odczytać wartość współczynnika załamania światła  $n$  z dokładnością  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$

*Uwaga. Jeżeli nie można uzyskać wyraźnej granicy pól jasnego i ciemnego, oznacza to, że ciecz w pryzmacie odparowała lub spłynęła. Należy ją ponownie nanieść na pryzmat.*

### Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

metanol, etanol, dioksan, toluen oraz ich mieszaniny o stałym stosunku molowym: metanol – dioksan, metanol – toluen, etanol – dioksan, etanol – toluen, piknometr, pipeta, suszarka.

### Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

1. Pusty, suchy piknometr zważyć na wadze analitycznej z dokładnością  $\pm 0,0002$  g i zanotować jego masę  $m_p$ .
2. Napełnić piknometr metanolem i zważyć go. Nadmiar cieczy wypełniającej kapilarę w korku piknomtru usunąć bibułą.
3. Przy użyciu refraktometru Abbego zmierzyć współczynnik załamania światła metanolu ( $n_s$ ) w temperaturze pomiaru  $t$ .

**Uwaga:** *Piknometr przed napełnieniem badaną cieczą powinien być starannie wysuszony suszarką. Przed każdorazowym pobraniem cieczy, końcówka pipety automatycznej również powinna być wysuszona suszarką.*

4. Czynności opisane w punktach 2 i 3 wykonać dla wszystkich substancji czystych i ich mieszanin, zapisując każdorazowo masy piknomtru i wartości współczynników załamania światła ( $n_s$  i  $n_{1,2}$ ).
5. Na końcu zważyć piknometr napełniony wodą destylowaną  $m_{p+w}$ .
6. Uzyskane wyniki zamieścić w poniższej tabeli.

Tabela wyników pomiarów:

składnik	Masa piknomtru z badaną cieczą [g]	Współczynnik załamania światła $n_s$ i $n_{1,2}$
metanol		
etanol		
dioksan		
toluen		
metanol+ dioksan		
metanol + toluene		
etanol + dioksan		
etanol + toluen		
woda		

Masa pustego piknomtru  $m_p$  [g] =

Temperatura otoczenia  $t$  [°C] =

### Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Obliczyć masę wody  $m_w$ , oraz wyznaczyć gęstość wody  $d_w$  w danej temperaturze  $t$  korzystając z danych zawartych w Tabeli 1.
2. Obliczyć objętość piknometru  $V$  wykorzystując wartości  $m_w$  i  $d_w$ .
3. Znając masy poszczególnych cieczy organicznych  $m_s$  i ich mieszanin  $m_{1,2}$  oraz objętość piknometru, wyznaczyć gęstości  $d_s$  i  $d_{1,2}$  wszystkich badanych cieczy.
4. Obliczyć refrakcję właściwą poszczególnych składników mieszanin  $r_s$  oraz mieszanin  $r_{1,2}$ , korzystając z ogólnej postaci równania:

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

5. Obliczyć refrakcję molową poszczególnych związków  $R_s$  na podstawie wzoru:

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

gdzie:  $n$  - współczynnik załamania światła badanej substancji,  $d$  - gęstość substancji,  $M$  - jej masa molowa

6. Korzystając z danych przedstawionych w Tabeli 2 obliczyć wartość refrakcji molowej  $R_D$  dla każdego składnika mieszaniny oraz porównać ją z wartością doświadczalną  $R_s$ . Ocenić, czy addytywny charakter refrakcji jest zachowany w przypadku wszystkich badanych związków.
7. Zakładając addytywność refrakcji molowej układu dwuskładnikowego  $R_{1,2}$ :

$$R_{1,2} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad (3)$$

oraz biorąc pod uwagę równania (2) oraz (3) można zapisać:

$$R_{1,2} = x_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} + x_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2} \quad (4)$$

gdzie:  $n_1$  i  $n_2$  - współczynnik załamania światła składników (1) oraz (2) mieszaniny,  $d_1$  i  $d_2$  - ich gęstości;  $x_1$  i  $x_2$  ułamki molowe tych składników,  $M_1$  i  $M_2$  - ich masy molowe

Refrakcję molową układu dwuskładnikowego  $R_{1,2}$  można równocześnie uzyskać na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika załamania światła mieszaniny dwuskładnikowej  $n_{1,2}$  oraz jej gęstości  $d_{1,2}$ . Zatem:

$$R_{1,2} = \frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{1,2}} \quad (5)$$

8. Obliczyć ułamki molowe  $x_1$  i  $x_2$  składników poszczególnych mieszanin. Do obliczeń wykorzystać zależność:  $x_1 + x_2 = 1$  oraz połączone równania (4) i (5):

$$x_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} + x_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{d_2} = \frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{1,2}}$$

9. Obliczyć ułamki wagowe  $w_1$  i  $w_2$  składników poszczególnych mieszanin.

10. Obliczenia dotyczące składu wykonać dla dwóch spośród badanych mieszanin wskazanych przez prowadzącego zajęcia.

11. Wyniki obliczeń przedstawić w poniższych tabelach:

Tabela wyników kalibracji piknometru:

Substancja	$m_w$ [g]	$d_w$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$V$ [cm <sup>3</sup> ]
Woda			

Tabela wyników obliczeń dla czystych substancji organicznych

Substancja czysta	$m_s$ [g]	$d_s$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$r_s$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$R_s$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$R_D$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
Metanol						
Etanol						
Dioksan						
Toluen						

Tabela wyników obliczeń dla mieszanin dwuskładnikowych:

mieszanina	$m_{1,2}$ [g]	$d_{1,2}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$r_{1,2}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$x_1$	$x_2$	$w_1$	$w_2$
metanol + dioksan							
metanol + toluen							
etanol + dioksan							
etanol + toluen							

Tabela 1. Gęstość wody w kilku temperaturach.

$t$ [°C]	$d$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$t$ [°C]	$d$ [g cm <sup>-3</sup> ]
13	0,999377	22	0,997770
14	0,999244	23	0,997538
15	0,999099	24	0,997296
16	0,998943	25	0,997044
17	0,998774	26	0,996783
18	0,998595	27	0,996512
19	0,998405	28	0,996232
20	0,998405	29	0,995944
21	0,997992	30	0,995646

Tabela 2. Wartości refrakcji atomowych wraz z poprawkami na szczególne ugrupowania atomowe dla linii  $D$  widma sodowego.

Nazwa	Refrakcja molowa $R_D$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
węgiel	2,418
wodór	1,100
tlen w grupie CO	2,211
tlen w grupie OH	1,525
tlen w eterach	1,643
azot w aminach I. rząd. alif.	2,322
azot w aminach II. rząd. alif.	2,502
azot w aminach III rząd. alif.	2,840
fluor	0,997
chlor	5,967
brom	8,865
jod	13,900
wiązanie podwójne	1,733
wiązanie potrójne	2,336