

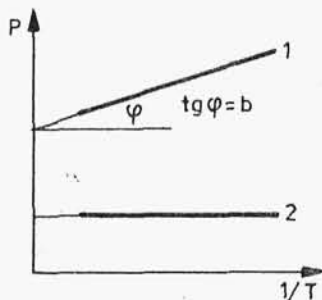
## 2.16. Wyznaczanie momentu dipolowego

Najprostsza metoda wyznaczania momentu dipolowego polega na wykorzystaniu równania Debye'a (wzór (1.430)), zgodnie z którym polaryzowalność molowa jest liniową funkcją  $1/T$

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (2.48)$$

gdzie:  $a = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}$ ,  $b = \frac{N \mu^2}{9 \epsilon_0 k}$ .

Aby znaleźć moment dipolowy, należy wyznaczyć względną przenikalność elektryczną i gęstość substancji w kilku temperaturach, obliczyć  $P$  ze wzoru (1.416) oraz wykreślić zależność  $P$  od  $1/T$  w postaci linii prostej (1) (rys.2.43). Tangens kąta jej nachylenia określa wartość  $b$ , z której wyliczamy  $\mu$ . Ekstrapolacja prostej do wartości  $1/T = 0$  pozwala odczytać z wykresu wartość  $a$  i obliczyć stąd  $\alpha$ , tj. sumę  $\alpha_E + \alpha_A$ . Dla cząsteczek niepolarnych  $b = 0$ , wobec czego prosta biegnie równolegle do osi odciętych (2).



Rys.2.43

Podczas wyprowadzania równania (1.430) Debye pominął oddziaływania pomiędzy dipolami, więc równanie to jest słuszne tylko dla rozcieńczonych gazów.

Przedstawioną metodą można wyznaczyć moment dipolowy substancji tylko wtedy, gdy nie zależy on od temperatury, ponieważ badaną substancję należy przeprowadzić w stan pary.

Większość pomiarów przenikalności elektrycznej wykonuje się jednak nie w fazie gazowej, lecz sporządza się rozcieńczone roztwory badanej polarnej substancji w niepolarnym rozpuszczalniku (np. w benzenie, tetrachlorometanie itp.). Na podstawie zasady addytywności możemy napisać

$$P_{12} = P_1 x_1 + P_2 x_2 = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{12}}, \quad (2.49)$$

przy czym indeks 1 odnosi się do rozpuszczalnika, 2 - do substancji rozpuszczonej i 12 - do roztworu.

Analogiczna zależność jest słuszna dla refrakcji

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 = \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{12}} \quad (2.50)$$

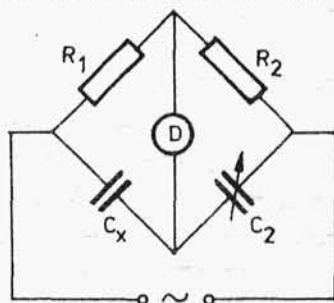
Znając  $P_1$  i  $R_1$  oraz ułamki molowe, można na podstawie zmierzonych dla roztworów o różnych stężeniach wartości  $\epsilon_{12}$ ,  $\rho_{12}$  i  $n_{12}$  obliczyć wartości  $P_{12}$  i  $R_{12}$ , a następnie  $P_2$  i  $R_2$ . Ponieważ jednak nawet dla rozcieńczonych roztworów zasada addytywności nie jest ściśle spełniana, należy ekstrapolować  $P_2$  dla  $x_2 \rightarrow 0$  otrzymując  $P_{2\infty}$ . Podobnie oblicza się  $R_{2\infty}$  i przyjmuje, że suma molowej polaryzacji elektronowej i atomowej, czyli polaryzacja indukowana jest równa  $1,15 R_{2\infty}$ . Po odjęciu  $1,15 R_{2\infty}$  od wyekstrapolowanej wartości  $P_{2\infty}$  otrzymuje się polaryzację orientacji

$$P_{20} = \frac{N \mu^2}{3 \epsilon_0 kT} \quad (2.51)$$

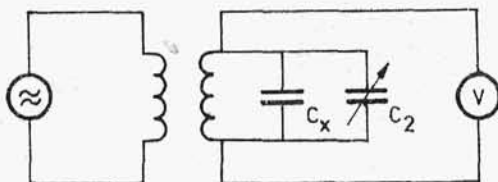
a stąd oblicza się  $\mu$ .

Podstawową wielkością fizyczną, konieczną do obliczenia momentu dipolowego jest więc  $\epsilon$ . Pomiar względnej przenikalności elektrycznej polega na wyznaczeniu różnicy pojemności kondensatora pustego i kondensatora z dielektrykiem. Pojemność mierzy się metodą mostkową lub rezonansową.

Zasada metody mostkowej (wykorzystywanej również do pomiaru przewodnictwa - rys.2.23) jest podana na rys.2.44. Do obwo-



Rys.2.44



Rys.2.45

du prądu zmiennego zamiast pojemności wprowadza się oporność pojemnościową  $Z = 1/\omega C$ . Gdy dobierze się pojemność  $C_2$  tak, że detektor D nie wykazuje przepływu prądu, spełniona jest zależność

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{Z_x}{Z_2} = \frac{C_2}{C_x} \quad (2.52)$$

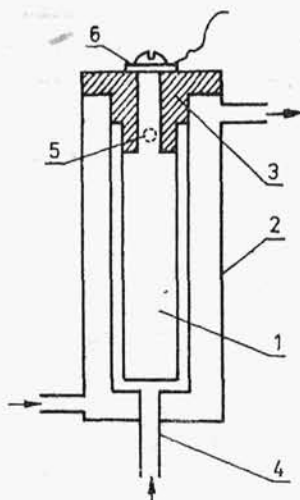
Zasadę metody rezonansowej podano na rys.2.45. Układ pomiarowy składa się z dwóch obwodów, pomiędzy którymi istnieje sprzężenie indukcyjne cewek. W pierwszym obwodzie znajduje się generator wysokiej częstotliwości, którego drgania przenoszona się do drugiego obwodu. W drugim obwodzie wystąpi rezonans, widoczny jako maksimum napięcia wskazywanego przez woltomierz, gdy spełniona jest zależność

$$\omega^2 = \frac{1}{L C} \left[ s^{-2} = \frac{A}{V \cdot s} \cdot \frac{V}{C} \right], \quad (2.53)$$

gdzie:  $\omega$  - częstość drgań [ $s^{-1}$ ],

$L$  - indukcyjność cewek [ $V \cdot s/A$ ],

$C$  - suma pojemności  $C_x + C_2$ ;  $C_x$  - pojemność kondensatora pomiarowego,  $C_2$  - pojemność kondensatora o zmiennej pojemności.



Rys.2.46

Rezonans napięć możemy uzyskać zmieniając pojemność  $C_2$  przy stałej częstości  $\omega$  lub zmieniając częstość przy stałej pojemności  $C$ .

Kondensator pomiarowy jest przedstawiony schematycznie na rys.2.46. Tworzy go metalowy walec 1, umieszczony w środku metalowego cylindra 2. Te dwie "okładki" kondensatora są oddzielone izolatorem 3, który utrzymuje walec 1 w położeniu centrycznym. Przestrzeń pomiędzy walcem 1 a cylindrem 2 jest wypełniona powietrzem lub badaną cieczą. Cylinder posiada płaszczyznę zewnętrzną, przez którą przepływa woda z termostatu (utrzymującą stałą temperatu-

rę kondensatora), oraz dwa króćce: do napełniania i opróżniania 4 i przelewowy 5 (prostopadły do płaszczyzny rysunku). Kondensator podłącza się do ~~obudowy~~ pomiarowego przez zacisk 6 i obudowę.

Najpierw wyznacza się pojemność kondensatora pustego  $C_0$ , która składa się z pojemności czynnej  $C_c$  i pojemności doprowadzeń (szkodliwej)  $C_B$

$$C_0 = C_c + C_B \quad (2.54)$$

Pojemność szkodliwą eliminujemy wyznaczając pojemność kondensatora z czystym rozpuszczalnikiem

$$C_1 = \epsilon_1 C_c + C_B \quad (2.55)$$

Na końcu wyznacza się pojemność kondensatora z roztworem

$$C_{12} = \epsilon_{12} C_c + C_B \quad (2.56)$$

Z tych trzech równań wynika, że poszukiwana wartość względnej przenikalności elektrycznej roztworu wynosi

$$\epsilon_{12} = \frac{C_{12} - C_0}{C_1 - C_0} (\epsilon_1 - 1) + 1 \quad (2.57)$$

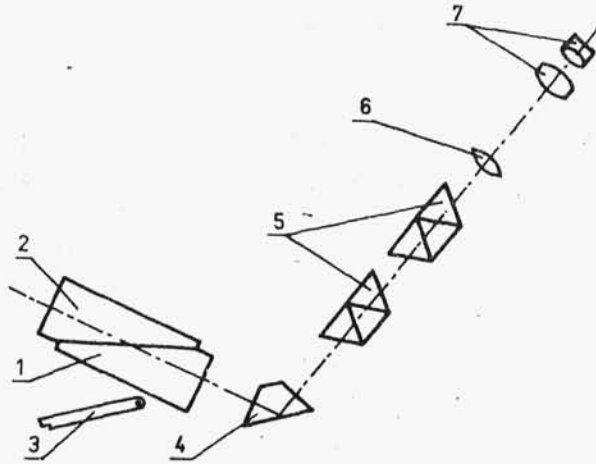
## 2.17. Pomiary refraktometryczne i interferometryczne

### 2.17.1. Wyznaczanie współczynnika załamania światła

Wyznaczanie współczynnika załamania światła polega na pomiarze kąta padania, przy którym następuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia (w promieniu odbitym zawiera się wtedy całkowita energia promienia padającego). Przyrządy służące do tego celu noszą nazwę refraktometrów. Pozwalają one uzyskać wartości bezwzględne mierzonych współczynników; dokładność pomiarów uzależniona jest jednak w bardzo dużym stopniu od temperatury i dla zwykłych refraktometrów nie przekracza  $1 \cdot 10^{-4}$ . W precyzyjnych przyrządach, przy utrzymywaniu stałej

temperatury w granicach 0,01 stopnia można osiągnąć dokładność pomiaru do  $1 \cdot 10^{-6}$ .

Najbardziej rozpowszechnionym typem refraktometru jest refraktometr Abbego (rys.2.47), produkowany również w kraju.



Rys.2.47

Główną częścią tego przyrządu jest podwójny pryzmat składający się z pryzmatu refraktrycznego 1 i pryzmatu oświetlającego 2. Pomiedzy przylegające do siebie płaszczyzny pryzmatów wprowadza się kilka kropeł badanej cieczy. Współczynnik załamania tej cieczy musi być mniejszy od współczynnika załamania szkła pryzmatów (zależność (1.438)). Wprowadzona ciecz tworzy równoległą warstewkę między płaszczyznami pryzmatów. Pomiaru można wykonywać w świetle przechodzącym lub odbitym. Podczas pomiaru w świetle przechodzącym wiązka promieni świetlnych skierowana zostaje do pryzmatu 2 przez okienko oświetlające i pada na fabrycznie zmatowioną powierzchnię przylegania do warstwy cieczy. Każdy punkt tej powierzchni można uważać za źródło światła, z którego światło rozprasza się we wszystkich kierunkach. Mogą wtedy mieć miejsce następujące przypadki:

1. Promienie trafiają w warstewkę cieczy optycznie rzadszej pod kątem większym od kąta granicznego. Następuje całkowite odbicie światła i pochłonięcie przez obudowę pryzmatu 2. Światło nie przedostaje się do pryzmatu refraktrycznego. W polu widzenia okularu 7 obserwujemy ciemność.

2. Promienie trafiając w warstewkę cieczy pod kątem mniejszym od granicznego ulegają częściowo odbiciu i częściowo załamaniu. Załamane promienie przechodzą przez warstwę cieczy i następnie odchylone przez pryzmat 1 do pierwotnego kierunku trafiają do pryzmatu kierującego 4, obiektywu 6 i okularu 7. Pole widzenia jest oświetlone.

3. Jeżeli promienie z pryzmatu 2 padają na płaszczyznę cieczy pod kątem granicznym, to w okularze widać pole jasne (u góry) i ciemne (u dołu). Sprowadzając widoczną w okularze granicę cienia na skrzyżowanie nitek, odczytuje się na skali refraktometru wprost wartość współczynnika załamania światła.

Podczas pomiaru w świetle odbitym okienko w pryzmacie oświetlającym jest zamknięte. Światło odbija się od lustra 3, wpada przez fabrycznie zmatowioną powierzchnię do pryzmatu 1. Mogą wtedy mieć miejsce następujące przypadki:

1. Promienie padając na granicę pryzmat-ciecz pod kątem większym od granicznego ulegają odbiciu i trafiają do okularu. Pole widzenia jest oświetlone.

2. Promienie padają na warstwę cieczy pod kątem mniejszym od granicznego, przechodzą przez ciecz do pryzmatu 2 i są pochłaniane przez jego obudowę. W okularze 7 obserwuje się ciemność.

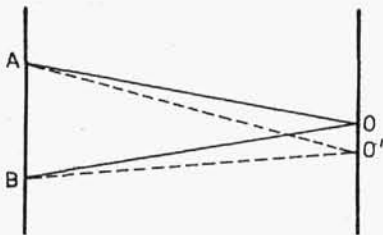
3. Promienie trafiają na granicę pryzmat-ciecz pod kątem granicznym. W polu widzenia okularu obserwujemy granicę cienia odpowiadającą kątowi granicznemu, przy czym pole ciemne jest u góry, a pole jasne u dołu. Zaciemnienie obserwowane w świetle odbitym jest słabsze niż w świetle przechodzącym. Pomiary w świetle odbitym wykonuje się więc dla cieczy silnie absorbujących światło (mocno zabarwionych).

Ponieważ kąt załamania zależy od długości fali użytego światła, to po oświetleniu pryzmatów światłem białym następuje jego rozkład widmowy i w polu widzenia okularu na pograniczu jasnej i ciemnej części pojawia się pasmo tęczy. Aby otrzymać wyraźną granicę między polem jasnym i ciemnym, stosuje się kompensator 5, złożony z dwóch pryzmatów Amicięgo, których zadaniem jest usunięcie barwnego pasma przez ponowne złożenie światła rozszczepionego na światło białe.

Z kolei wiązka promieni pada na obiektyw 6 i zostaje zogniskowana w górnym okienku pola widzenia okularu 7. Za pomocą gałki umieszczonej na zewnątrz refraktometru przesuwamy linię graniczną na skrzyżowanie nici w górnym okienku. Jednocześnie w dolnym okienku widocznym w okularze przesuwana się skala z dwiema podziałkami. Górna podaje wartość współczynnika załamania, a dolna wyraża procent zawartości cukru w roztworze.

## 2.17.2. Wyznaczanie różnicy współczynników załamania światła

Przyrządy służące do wyznaczania różnicy współczynników załamania noszą nazwę interferometrów. Za pomocą tych przyrządów obserwuje się przesunięcie prążków interferencyjnych, uzyskanych w sposób przedstawiony na rys. 1.115. To przesunięcie powstaje na skutek tego, że część strumieni świetlnych wychodzących ze szczelin A i B pada bezpośrednio na ekran E dając stały obraz prążków interferencyjnych, a część przechodzi



Rys. 2.48

przez kowety, w których znajduje się badany gaz lub roztwór. Promienie padające bezpośrednio na ekran dają na nim np. prążek zerowego rzędu w punkcie O (rys. 2.48).

Prędkość światła w danym ośrodku jest funkcją współczynnika załamania światła  $c = c_0/n$  (zależność (1.435)). Zmiana współ-

czynnika załamania światła  $n$  pociąga za sobą zmianę prędkości światła  $c$ , a to z kolei (zgodnie z równaniem:  $\lambda = c/\nu$ ) zmianę długości fali  $\lambda$ , ponieważ częstość drgań  $\nu$  nie zależy od ośrodka. Jeżeli na drodze promieni wychodzących ze szczelin A i B ustawimy kowety zawierające substancje o różnych współczynnikach załamania, bieg promieni zostanie w różnym stopniu zakłócony, wskutek czego nastąpi przesunięcie prążka do punktu O'. Wielkość tego przesunięcia jest proporcjonalna do różnicy współczynników załamania obu substancji i do długości kowet.