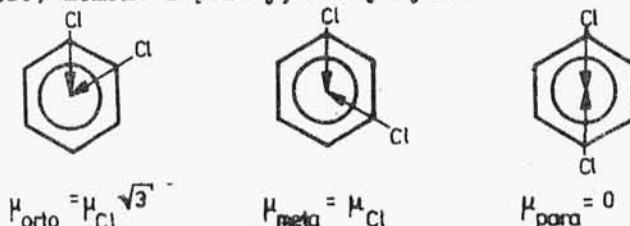


nić: CH_3 , chlorowe, NO_2 i CN . Do podstawników nieregularnych należą: OH , NH_2 , CHO itd.

Momenty dipodstawionych pochodnych benzenu można obliczyć na podstawie wartości momentów odpowiednich monopodstawionych pochodnych. Wiedząc, że kąt między wektorami w odmianie orto wynosi 60° , zaś w odmianie meta 120° , można dla jednakowych podstawników regularnych (np. Cl) obliczyć ze wzorów (1.379) lub (1.380) moment dipolowy, który wynosi



Wyniki eksperymentalne zgadzają się na ogół z wartościami obliczonymi. Większe odchylenia występują jedynie dla odmiany orto, gdyż blisko położone grupy indukują w sobie nawzajem dodatkowe momenty skierowane przeciwnie do pierwotnych, a jednocześnie odpychają się one, przez co ulega zmianie kąt między wektorami.

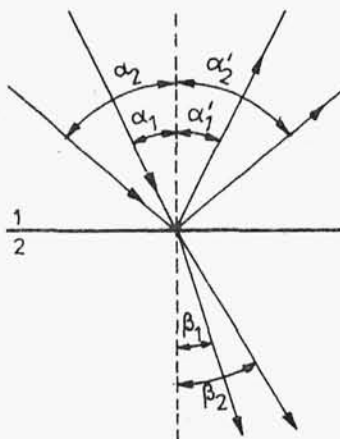
Te rozważania są słuszne tylko dla dipodstawionych pochodnych benzenu zawierających podstawniki regularne, ponieważ takie cząsteczki są płaskie (koplanarne).

Pochodne benzenu z dwoma podstawnikami nieregularnymi nie spełniają już tych zależności. Ich odmiany para mają momenty dipolowe różne od zera, np. hydrochinon $\mu = 1,4$, p-fenylenodiamina $\mu = 1,5$ i aldehyd tereftalowy $\mu = 2,35$. Jest to spowodowane tym, że te grupy funkcyjne nie leżą w płaszczyźnie pierścienia.

1.28.Refraktometria

Jeżeli promień świetlny pada pod pewnym kątem na granicę dwóch ośrodków przezroczystych, to ulega na powierzchni granicznej częściowo odbiciu, a częściowo załamaniu. W wyniku tego ostatniego zjawiska zmienia on swój pierwotny kierunek

(rys.1.111). Przyczyną załamania jest zmiana prędkości światła przy przejściu z jednego ośrodka do drugiego. Różnym kątom padania $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ odpowiadają różne kąty załamania $\beta_1, \beta_2 \dots$. Istnieje jednak dla zjawiska załamania światła monochromatycznego na granicy ośrodków izotropowych związek między różnymi kątami padania i załamania, wyrażony prawem Snelliusa, zgodnie z którym stosunek sinusa kąta padania do sinusa kąta załamania jest dla danej pary ośrodków wielkością stałą, równą stosunkowi prędkości światła w obydwu ośrodkach.



Rys.1.111

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \beta_2} = \frac{c_1}{c_2} = \text{const.} \quad (1.434)$$

Jeżeli kąt β jest mniejszy od kąta α , to ośrodek drugi nazywamy optycznie gęstszym. Prędkość światła w ośrodku optycznie gęstszym jest mniejsza niż w ośrodku optycznie rzadszym. Ośrodkiem optycznie najrzadszym jest próżnia.

Ponieważ współczynnik załamania ośrodka jest definiowany jako stosunek prędkości światła w próżni c_0 do prędkości światła w danym ośrodku c

$$n = \frac{c_0}{c}, \quad (1.435)$$

więc zależność (1.434) przyjmuje postać:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}. \quad (1.436)$$

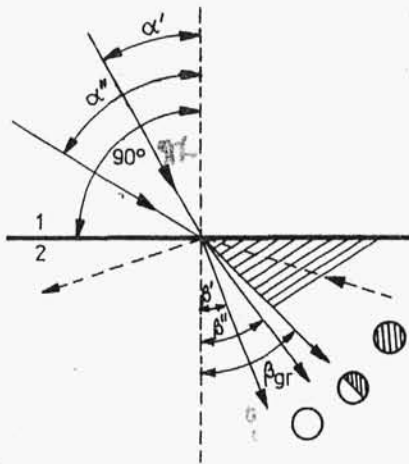
Dla danej pary ośrodków n_{21} jest współczynnikiem załamania ośrodka 2 względem ośrodka 1.

Jeżeli ośrodek 1 będzie próżnią ($n_1 = 1$), wówczas

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_2. \quad (1.437)$$

Współczynnik załamania danego ośrodka względem próżni nosi nazwę bezwzględnego współczynnika załamania.

Ze względu na to, że prędkość światła w powietrzu jest bliska jego prędkości w próżni, współczynnik załamania dla powietrza tylko nieznacznie różni się od 1. Przyjmując, że dla powietrza spełniona jest zależność (1.437), popełnia się błąd wynoszący około 0,03%.



Rys.1.112

Gdy promień przechodzi z ośrodka optycznie rzadszego do gęstszego, wtedy załamuje się w kierunku normalnej. Jeżeli w sposób ciągły zwiększamy kąt padania, zwiększa się również kąt załamania. Dla kąta padania równego 90° kąt załamania uzyskuje wielkość maksymalną i nazywa się go wtedy kątem granicznym (rys.1.112) lub granicznym kątem całkowitego odbicia, ponieważ światło padające od strony ośrodka 2 ulega całkowitemu odbiciu od granicy obu ośrodków, jeżeli kąt padania

β jest większy od kąta granicznego (promień przerywany na rys.1.112).

Gdy światło przechodzi z ośrodka 1 do ośrodka 2, kąt β stanowi rozgraniczenie pomiędzy częścią oświetloną i nie oświetloną ośrodka optycznie gęstszego. Jeżeli skieruje się lunetę na światło załamane pod tym kątem, otrzymany w polu widzenia pole jasne, ostro odgraniczone od ciemnego.

Dla kąta granicznego wzór Snelliusa przyjmuje postać

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin \beta_{gr}} = \frac{1}{\sin \beta_{gr}} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.438)$$

Wzór (1.438) ma sens tylko dla $n_1 < n_2$, ponieważ $\sin \beta_{gr}$ nie może być większy od jedności.

Z równania (1.438) można wyznaczyć współczynnik załamania światła n_1 przez pomiar kąta granicznego, gdy jest znany współczynnik załamania n_2 ośrodka optycznie gęstszego.

Współczynnik załamania światła jest dla każdej substancji czystej wielkością charakterystyczną, mogącą służyć do oceny jej czystości, podobnie jak gęstość, temperatura topnienia lub temperatura wrzenia. Zależy on od długości fali użytego światła i rośnie ze spadkiem długości fali. Światło o krótszej fali załamuje się silniej aniżeli o dłuższej. Współczynnik załamania światła zależy również od temperatury, a dla gazów także od ciśnienia.

W celu zabezpieczenia się przed wpływem wymienionych parametrów, pomiary przeprowadza się w świetle jednorodnym (najczęściej dla linii D światła sodowego o długości 589,3 nm) i w ustalonej temperaturze, np.: n_D^{25} oznacza, że pomiaru dokonano w temp. 25°C, przy użyciu światła sodowego.

Wpływ temperatury na wielkość współczynnika załamania jest bardzo wyraźny i tak np. dla wody wynosi

$$n_D^{15} = 1,33395, \quad n_D^{25} = 1,33252.$$

Funkcją współczynnika załamania światła, gęstości i masy molowej jest refrakcja molowa, zdefiniowana w 1880 roku przez Lorentza i Lorentza

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}. \quad (1.439)$$

Jest to dla danej substancji wielkość charakterystyczna, której wartość nie zależy od temperatury, ciśnienia ani stanu skupienia.

Refrakcję molową wyraża się w cm^3 , np. refrakcja propionu (acetonu) wynosi 16,15 cm^3 . Objętość molowa acetonu jest równa $V_D^{20} = 73,53 \text{ cm}^3$. Różnica objętości molowej i refrakcji jest w przybliżeniu sumą pustych przestrzeni, znajdujących się między cząsteczkami w moli ciekłego acetonu.

Refrakcja molowa związków chemicznych jest wielkością addytywną, to znaczy, że można ją wyznaczyć przez zsumowanie stabelaryzowanych wartości refrakcji przypisanych poszczegół-

nym atomom, grupom atomów i charakterystycznym wiązaniom występującym w danej cząsteczce. Na przykład refrakcja atomowa węgla związanego pojedynczymi wiązaniami wynosi 2,418, wodoru - 1,100, zaś tlenu w grupie CO - 2,211. Refrakcja acetonu obliczona na podstawie zasady addytywności wynosi

$$3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 2,211 = 16,065 \text{ cm}^3.$$

Różnica jest niewielka: $16,15 - 16,065 = 0,085$ i dlatego obliczając refrakcję molową z pomiarów współczynnika załamania i gęstości oraz porównując otrzymany wynik z wartością obliczoną teoretycznie (na podstawie tablic) można wyciągnąć wnioski dotyczący budowy danej cząsteczki.

Podobnie jak refrakcję molową, również funkcję, zwaną parachorą (punkt 1.7) można wyznaczyć doświadczalnie oraz obliczyć z udziałów atomów i wiązań i wykorzystać do rozstrzygnięcia, który z możliwych wzorów strukturalnych odpowiada rzeczywistej budowie danego związku.

1.29. Interferometria

Jest to metoda analizy mieszanin gazowych i ciekłych (wykorzystująca zjawisko interferencji światła), polegająca na wyznaczaniu różnicy wartości współczynników załamania światła substancji badanej i substancji porównawczej. Jeżeli obie substancje: porównawcza i badana pozostają w tej samej temperaturze, można wtedy uzyskać dokładność pomiaru $2 \cdot 10^{-8}$.

Podstawą metody jest obserwacja przesunięcia linii interferencyjnych. Linie interferencyjne powstają przez nakładanie się dwóch lub więcej fal. Prowadzi to do wzmocnienia lub osłabienia (w zależności od różnicy faz fal składowych w danym punkcie przestrzeni) natężenia fali wypadkowej. Jeśli nakładają się dwie fale o amplitudach A_1 i A_2 oraz fazach φ_1 i φ_2 , to natężenie fali wypadkowej jest określone zależnością

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1.140)$$