

9. ELEKTRYCZNE, OPTYCZNE I MAGNETYCZNE WŁASNOŚCI CZĄSTECZEK

Refleksje młode

stn 633

Rozwój teorii wiązania chemicznego jest ściśle związany z rozwojem metod doświadczalnych pozwalających badać budowę cząsteczek i ich wzajemne oddziaływanie. Obok wspomnianych już wielokrotnie metod dyfraktometrycznych i metod spektroskopowych, którym poświęcony będzie rozdział 10, ważną rolę odgrywają tu badania zachowania się cząsteczek w polach elektrycznych i magnetycznych. Pola te oddziałują przede wszystkim na powłoki elektronowe cząsteczek; dlatego dane uzyskane w badaniach tego rodzaju pozwalają wyciągać różnorodne wnioski dotyczące struktury elektronowej, jak np. symetrii rozkładu ładunku elektronowego w cząsteczce, obecności w niej niesparowanych elektronów itp.

O strukturze elektronowej i związanej z nią geometrii cząsteczki dostarczają też informacji takie zjawiska optyczne, jak załamanie i rozpraszanie światła w materii, czy skręcanie przez niektóre ośrodki płaszczyzny spolaryzowanego światła. Zjawiska te zachodzą w wyniku działania szybkozmiennego pola elektromagnetycznego fali świetlnej na powłoki elektronowe cząsteczek.

Wreszcie badania wpływu zewnętrznych pól pomagają zrozumieć mechanizm oddziaływań wzajemnych, do których dochodzi, gdy cząsteczka znajduje się w polach wytwarzanych przez otaczające ją cząsteczki.

9.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek

W punkcie 8.3.4 stwierdziliśmy, że heterojądrowa cząsteczka dwuatomowa (np. HF) jest polarna, tzn. ma różny od zera elektryczny moment dipolowy. Wypadkowy rozkład ładunków elektrycznych w takiej cząsteczce jest równoważny rozkładowi przedstawionemu na rys. 9.1, gdzie dwa jednakowe co do bezwzględnej wartości ładunki punktowe, $+q$ i $-q$, są rozsunięte na odległość r . Zgodnie z równaniem definiującym moment dipolowy:

$$\mu = \sum_i q_i r_i \quad (9.1)$$

gdzie r_i oznacza wektor wodzący ładunku q_i , otrzymujemy dla rozpatrywanego dipola:

$$\mu = qr$$

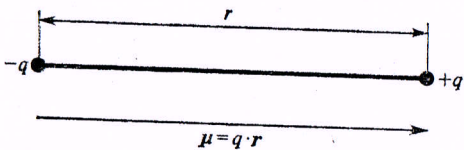
przy czym kierunek wektorów r i μ jest zgodny w tym przypadku z kierunkiem wiązania w cząsteczce, a zwrot μ wskazuje, zgodnie z umową, od ładunku ujemnego ku dodatniemu.

Zauważmy, że obliczona na podstawie wzoru (9.1) wartość μ obojętnej cząsteczki nie zależy od wyboru początkowego punktu układu współrzędnych, od którego prowadzimy wektory wodzące r_i do ładunków q_i . Jeśli bowiem przesuniemy początek układu O o R do punktu O' , to

$$\mu = \sum_i q_i(r_i - R) = \sum_i q_i r_i - \sum_i q_i R = \mu - R \sum_i q_i = \mu$$

gdź dla obojętnej cząsteczki suma ładunków $\sum_i q_i = 0$.

Obliczony na podstawie wzoru (9.1) moment dipolowy dowolnej cząsteczki jest wektorową sumą, której wartość liczbową i kierunek wynikają z przestrzennego rozkładu jąder



Rys. 9.1. Rozkład ładunków w dipolu elektrycznym i jego moment

i elektronów w cząsteczce. Moment dipolowy wieloatomowej cząsteczki staramy się często przedstawić jako wektorową sumę momentów poszczególnych jej ugrupowań, co wymaga jednak uwzględnienia wzajemnych oddziaływań pomiędzy tymi grupami (patrz niżej).

Zgodnie z wzorem (9.1) momenty dipolowe mają wymiar [ładunek \cdot długość]. Rząd wartości μ jest zazwyczaj taki, jak gdyby dwa elementarne ładunki, $+e$ i $-e$, zostały rozdzielone na odległość rzędu wymiarów cząsteczki (10^{-8} cm). Ponieważ e jest rzędu 10^{-10} jedn. elektrostat. ładunku, więc powszechnie używaną jednostką momentu dipolowego jest

$$1 \text{ D (debaj)}^* = 1 \cdot 10^{-18} \text{ jedn. elektrostat. ładunku} \cdot \text{cm} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m (kulombometrów)}$$

Jeśli dielektryk zawierający polarne cząsteczki znajdzie się w stałym polu elektrycznym (lub w polu zmiennym, o niezbyt wysokiej częstotliwości), to cząsteczki te starają się ustawić zgodnie z kierunkiem pola. Uporządkowanie dipoli cząsteczkowych powoduje polaryzację dielektryku, zwaną *polaryzacją orientacyjną* lub *dipolową*.

Jednakże pole elektryczne działa na cząsteczki dielektryku w inny jeszcze sposób, a mianowicie powoduje przesunięcia w nich ładunków ujemnych i dodatnich w przeciwne strony i w ten sposób indukuje momenty dipolowe. Powoduje to tzw. *polaryzację indukowaną* dielektryku. Polaryzacja indukowana występuje w każdym dielektryku wprowadzonym w pole elektryczne, bez względu na to, czy zawiera on tylko cząsteczki niepolarne, czy polarne i czy zachodzi w nim polaryzacja orientacyjna. Dlatego zajmiemy się przede wszystkim ilościowym opisem polaryzacji indukowanej.

* Nazwa ta upamiętnia zasługi P. Debye'a (1884-1966) w dziedzinie badania momentów dipolowych.

9.1.1. Polaryzacja i

Rozważmy płaski naładowane tak, że tora wynosi w próż elektrycznego ozna trykiem (założymy t pojemność kondens

Bezwymiarowy i przedstawia wzglę dielektryku. Poniew ładunek zaś q na ok szenie pojemności okładkami. Wobec równa jest U/d (gdz w kondensatorze ul

Przyczyną tego : dla uproszczenia, że polaryzację indukoi przez μ_{ind} , liczbę ze

nazywamy *wektore* on sumaryczny mc Schematyczny c okładki naładowan indukowane wewn spowodowane pola nich przy ujemnej z dodatnią okładką wej krawędzi jest l przylegającej do jed elektryczne pochod: ma wartość $-2i4\pi$ wynosi więc:

9.1.1. Polaryzacja indukowana i polaryzowalność cząsteczek

Rozważmy płaski kondensator, którego przewodzące okładki o dużej powierzchni są naładowane tak, że jedna ma ładunek $+q$, a druga $-q$. Niech pojemność tego kondensatora wynosi w próżni C_0 , natężenie zaś panującego w nim wówczas jednorodnego pola elektrycznego oznaczmy przez E_0 . Po wypełnieniu przestrzeni między okładkami dielektrykiem (założymy tu, iż jest to jednorodny dielektryk izotropowy, np. gazowy albo ciekły), pojemność kondensatora rośnie do wartości C , przy czym

$$C = \epsilon C_0 \quad (9.2)$$

Bezwymiarowy współczynnik ϵ jest dla wszystkich dielektryków większy od jedności i przedstawia *względną przenikalność elektryczną* (zwaną też dawniej *stałą dielektryczną*) dielektryku. Ponieważ z definicji pojemność rozpatrywanego kondensatora wynosi q/U , ładunek zaś q na okładkach nie uległ zmianie przez wprowadzenie dielektryku, więc zwiększenie pojemności jest spowodowane zmniejszeniem różnicy potencjałów U pomiędzy okładkami. Wobec tego, że wartość natężenia pola panującego wewnątrz kondensatora równa jest U/d (gdzie d — odległość pomiędzy okładkami), wynika stąd, iż natężenie pola w kondensatorze uległo przez wprowadzenie dielektryku zmniejszeniu i wynosi:

$$E = \frac{E_0}{\epsilon} \quad (9.3)$$

Przyczyną tego zmniejszenia natężenia jest polaryzacja dielektryku. Zakładając na razie dla uproszczenia, że cząsteczki jego są niepolarne i zewnętrzne pole wywołuje w nim tylko polaryzację indukowaną, oznaczmy moment dipolowy wyindukowany w każdej cząsteczce przez μ_{ind} , liczbę zaś dipoli wyindukowanych w jednostkowej objętości przez N . Iloczyn:

$$P = N\mu_{\text{ind}} \quad (9.4)$$

nazywamy *wektorem polaryzacji dielektrycznej*. W rozważanym przypadku przedstawia on sumaryczny moment wyindukowany w jednostkowej objętości dielektryku.

Schematyczny obraz dipoli wyindukowanych w dielektryku wprowadzonym pomiędzy okładki naładowanego kondensatora przedstawia rys. 9.2. Widoczne jest, że ładunki wyindukowane wewnątrz dielektryku znoszą się wzajemnie, a dodatkowe pole elektryczne spowodowane polaryzacją pochodzi tylko od powierzchniowej warstwy ładunków dodatnich przy ujemnej okładce kondensatora i warstwy ładunków ujemnych sąsiadujących z dodatnią okładką. Dlatego wyindukowany moment P kostki dielektryku o jednostkowej krawędzi jest liczbowo równy powierzchniowej gęstości ładunku na ścianie tej kostki przylegającej do jednej z okładek. W związku z tym, jak wynika z praw elektrostatyki, pole elektryczne pochodzące od indukowanych ładunków i skierowane przeciwnie do pola E_0 ma wartość $-2/4\pi P$. Sumaryczne pole panujące wewnątrz kondensatora z dielektrykiem wynosi więc:

$$E = E_0 - 2/4\pi P \quad (9.5)$$

Wielkość $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho}$ będziemy nazywać *polaryzowalnością molową* i oznaczać symbolem Π^* . Jeśli polaryzowalność molowa jest związana tylko z polaryzacją indukowaną i równa prawej stronie równania (9.9), to nazywamy ją *indukowaną polaryzowalnością molową* (Π_{ind}).

W szczególnym przypadku rozrzedzonych gazów ε jest niewiele większe od 1 i $\varepsilon+2 \approx 3$, wobec czego równanie (9.9) upraszcza się:

$$\Pi_{\text{ind}} = (\varepsilon-1) \frac{M}{\rho} = 2(4\pi N_0 \alpha) \quad (9.9a)$$

Polaryzacja indukowana jest wywołana przede wszystkim przesunięciem elektronów cząsteczki względem jąder. Prócz tego jednak pole elektryczne powoduje pewną deformację szkieletu cząsteczki, tj. przesunięcie równowagowych położenia jąder. Stosownie do tego możemy przedstawić polaryzowalność α jako sumę *polaryzowalności elektronowej* α_e i *atomowej* α_a ; ta ostatnia osiąga co najwyżej 15–20% α_e . Równanie (9.9) można więc zapisać w postaci:

$$\Pi_{\text{ind}} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = 2 \frac{4}{3} \pi N_0 (\alpha_e + \alpha_a) = \Pi_e + \Pi_a \quad (9.9b)$$

gdzie $\Pi_e = 2(4\pi N_0 \alpha_e)/3$ przedstawia *molową polaryzowalność elektronową*, a $\Pi_a = 2(4\pi N_0 \alpha_a)/3$ — *molową polaryzowalność atomową*.

9.1.2. Polaryzacja orientacyjna i polaryzowalność molowa substancji o cząsteczkach polarnych

Rozpatrzmy obecnie zachowanie się cząsteczek polarnych w statycznym polu elektrycznym. Obok polaryzacji indukowanej wystąpi wówczas polaryzacja orientacyjna. Zajmiemy się tą ostatnią zakładając, że stężenie polarnych cząsteczek jest małe (rozrzedzony gaz) i można wobec tego zaniedbać ich wzajemne oddziaływanie. Zakładamy też stałość momentu dipolowego.

Działaniu pola porządkującego dipole przeszkadzają bezładne ruchy termiczne cząsteczek; dlatego — w przeciwieństwie do polaryzacji indukowanej, praktycznie niezależnej od temperatury — *polaryzacja orientacyjna maleje ze wzrostem temperatury*. W związku z tym także przenikalność elektryczna ośrodka zawierającego polarne cząsteczki jest funkcją temperatury. Teorię polaryzacji orientacyjnej, wyjaśniającą jej zależność temperaturową, rozwinął P. Debye (1912) wzorując się na klasycznej teorii orientacji paramagnetycz-

* Utał się zwyczaj nazywania Π polaryzacją molową. Jednakże taka nazwa jest myląca, gdyż wielkość ta ma zupełnie inny sens fizyczny niż wektor polaryzacji P , natomiast jest ściśle związana z polaryzowalnością cząsteczki α . Dlatego termin „polaryzowalność molowa” należy uznać za racjonalniejszy, na co zresztą zwracano już niejednokrotnie w literaturze uwagę.

nych cząst
p. 9.4.3).

Jeśli n
kami kon
dipola zal

Minin
termiczny
maitszym

czek, kt
warty w
wektory
wanej n

Wob
żeniem:

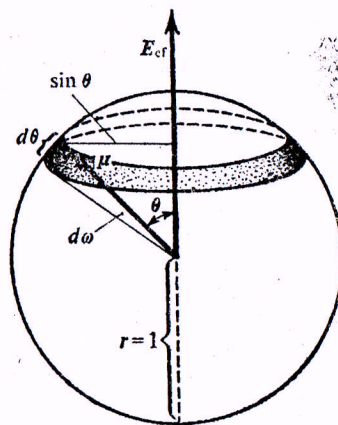
gdzie w
w rozp
Wk
tość rz
szczeg
mome

nych cząsteczek w polach magnetycznych, opracowanej przez P. Langevina (1905) (por. p. 9.4.3).

Jeśli na polarną cząsteczkę o momencie dipolowym μ , znajdującą się pomiędzy okładkami kondensatora, działa pole efektywne E_{ef} , to energia potencjalna V cząsteczkowego dipola zależy od kąta θ pomiędzy wektorami E_{ef} i μ , gdyż dana jest skalarnym iloczynem:

$$V = -\mu \cdot E_{ef} = -\mu E_{ef} \cos \theta \quad (9.10)$$

Minimalnej energii odpowiada równoległe ustawienie wektorów ($\theta = 0$), lecz na skutek termicznych ruchów cząsteczek dipole ich są w każdej chwili zorientowane pod najrozmaitszymi kątami względem kierunku pola. Oznaczmy przez dN liczbę polarnych cząste-



Rys. 9.4. Obliczenie elementarnego kąta bryłowego $d\omega$ obejmującego wektory μ skierowane względem E_{ef} pod kątami zawartymi w przedziale $[\theta, \theta + d\theta]$

czek, które są ustawione w danej chwili tak, że kąt pomiędzy wektorami μ i E_{ef} jest zawarty w przedziale $[\theta, \theta + d\theta]$. Tym samym dN przedstawia liczbę cząsteczek, których wektory μ leżą wewnątrz elementarnego kąta bryłowego $d\omega$, liczbowo równego zakreskowanej na rys. 9.4 powierzchni pasa na kuli o promieniu $r = 1$:

$$d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

Wobec zależności (9.10) dN jest, zgodnie ze statystyką Boltzmannna, opisane wyrażeniem:

$$dN = A \exp(-V/kT) d\omega = A \exp(\mu E_{ef} \cos \theta / kT) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (9.11)$$

gdzie współczynnik proporcjonalności A zależy od całkowitej liczby polarnych cząsteczek w rozpatrywanej objętości dielektryku.

Wkład każdej polarnej cząsteczki do polaryzacji orientacyjnej jest określony przez wartość rzutu jej momentu na kierunek pola, tj. wartość $\mu \cos \theta$. Ponieważ wartości θ są dla poszczególnych cząsteczek różne, obliczamy średnią wartość tego rzutu ($\bar{\mu}$) sumując rzuty momentów cząsteczek ustawionych względem E_{ef} pod wszelkimi możliwymi kątami θ

z przedziału $(0, \pi)$ i dzieląc tę sumę przez ogólną liczbę cząsteczek*. Tak więc

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta A \exp(\mu E_{ef} \cos \theta / kT) 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi A \exp(\mu E_{ef} \cos \theta / kT) 2\pi \sin \theta d\theta} = \\ &= \frac{\mu \int_0^\pi \exp(\mu E_{ef} \cos \theta / kT) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(\mu E_{ef} \cos \theta / kT) \sin \theta d\theta} \end{aligned} \quad (9.12)$$

Oznaczając $\mu E_{ef} / kT = a$ i podstawiając $\cos \theta = y$ (wobec czego $\sin \theta d\theta = -dy$) oraz zauważając, że $y = 1$ dla $\theta = 0$, a $y = -1$ dla $\theta = \pi$, otrzymujemy ostatni wzór w postaci:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ay} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy} \quad (9.12a)$$

Po scałkowaniu:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{ctgh} a - \frac{1}{a} \equiv L(a) \quad (9.13)$$

$L(a)$ nazywamy *funkcją Langevina*. Funkcja $\operatorname{ctgh} a$ rozwinięta w szereg potęgowy ma postać:

$$\operatorname{ctgh} a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$$

a więc dla $a \ll 1$ można przyjąć, z bardzo dobrym przybliżeniem, $L(a) = a/3$. Ponieważ z reguły $\mu < 10 \text{ D}$, a pola stosowane przy pomiarach momentów dipolowych nie przekraczają $10^2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, więc łatwo policzyć, że w temperaturach bliskich pokojowej istotnie $a \ll 1$. Z wzoru (9.13) otrzymujemy wówczas:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 E_{ef}}{3kT} \quad (9.14)$$

W przypadku silnych pól elektrycznych należy w rozwinięciu funkcji Langevina uwzględnić jeszcze następny wyraz, przez co w równaniu (9.14) pojawiłby się ujemny składnik proporcjonalny do μ^4 i do E_{ef}^3 . W takich warunkach ϵ dielektryku o polarnych cząsteczkach staje się funkcją natężenia przyłożonego pola, więc P przestaje być liniową funkcją E .

* Porównaj p. 2.2.1, obliczenie średniej szybkości cząsteczek.

W szybkozmiennych polach o częstościach rzędu 10^{14} Hz, co odpowiada falom promieniowania widzialnego, atomy tworzące szkielet cząsteczki są już zbyt bezwładne, by przesunąć się przy zmianach kierunku pola. Przy tak wysokich częstościach zanika więc nie tylko polaryzacja orientacyjna, ale i część indukowanej, a polaryzowalność molowa jest wówczas ograniczona wyłącznie do polaryzowalności elektronowej Π_e [por. wzór (9.9b)].

W obszarze częstości optycznych nie jest oczywiście możliwe wyznaczenie ε przez pomiar pojemności kondensatorów. Mierzy się natomiast dla badanego ośrodka współczynnik załamania n monochromatycznego światła o częstości ν i stąd otrzymuje wartość ε odpowiadającą tej częstości, na mocy zależności:

$$\varepsilon = n^2 \quad (9.20)$$

wynikającej z teorii fal elektromagnetycznych Maxwella.

Wobec tego, że przy częstościach fal świetlnych zachodzą tylko przesunięcia elektronów w cząsteczkach, można obliczyć molową polaryzowalność elektronową Π_e wyznaczając doświadczalnie wielkość wprowadzoną przez L. Lorenza (1870) i H. A. Lorentza (1879), zwaną *refrakcją molową* (R):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}], [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (9.21)$$

Ponieważ jednak n jest funkcją częstości promieniowania ν (zjawisko dyspersji światła), więc wartość R zależy też od ν . We wzorach (9.9b) czy (9.16) wartości α_e i Π_e odnoszą się do pola statycznego, tj. odpowiadają $\nu = 0$. Dlatego chcąc dokładnie obliczyć Π_e należy ekstrapolować wartości n lub R , wyznaczone zwykle przy użyciu światła widzialnego, do wartości odpowiadających $\nu = 0$ (długość fali $\lambda = \infty$):

$$\Pi_e = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} R = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = 2 \left(\frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_e \right) \quad (9.22)$$

Ekstrapolowaną wartość R oblicza się na podstawie wzorów wynikających z teorii dyspersji, bądź uzyskuje na podstawie graficznej ekstrapolacji wartości n zmierzonych dla różnych długości fal. Jednakże w wielu przypadkach rezygnuje się z dość uciążliwej ekstrapolacji, która zmienia wartość R stosunkowo niewiele i przyjmuje się $\Pi_e \approx R$, gdzie R obliczone jest na podstawie wartości n wyznaczonej dla wybranej długości fali światła widzialnego (najczęściej dla promieniowania linii D widma atomów sodu — n_D).

Dla substancji niepolarnych różnica pomiędzy wartościami R i polaryzowalności molowej Π jest niewielka, a wartości n^2 zmierzone dla światła widzialnego i ε wyznaczone w polu statycznym są też zbliżone. Na przykład dla ciekłego benzenu, w temp. 293 K, $n_D^2 = 2,25$, a $\varepsilon = 2,28$. Natomiast w przypadku substancji polarnych $R \ll \Pi$ i $n^2 \ll \varepsilon$, gdyż największy wkład do wartości Π wnosi tu Π_{or} . Na przykład dla alkoholu benzylowego, w temp. 293 K, $n_D^2 = 2,73$, $\varepsilon = 16,3$, dla wody, w temp. 298 K, $n_D^2 = 1,78$, $\varepsilon = 78,3$.

Bezpośredni związek R z polaryzowalnością elektronową cząsteczek sprawia, iż refrakcja molowa jest dla danej substancji wysoce charakterystyczną wielkością, której wartość praktycznie nie zależy od temperatury, ciśnienia ani stanu skupienia.

Jeśli wzajemne oddziaływania składników roztworu nie zmieniają w istotny sposób polaryzowalności ich cząsteczek, to refrakcje składników są addytywne, tj.:

$$R_r = \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \cdot \frac{M_r}{\rho_r} = \sum_i x_i R_i \quad (9.23)$$

Wielkości oznaczone indeksem „r” odnoszą się tu do roztworu, przy czym M_r ($= \sum_i x_i M_i$) oznacza jego średnią masę molową, a x_i i R_i — ułamek molowy i refrakcję molową i -tego składnika.

W szeregach homologicznych związków organicznych obserwuje się regularne zmiany R , jak np. przyrost wartości R o $4,647 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ spowodowany wprowadzeniem grupy $-\text{CH}_2-$ do cząsteczki. Podobne prawidłowości doprowadziły do stwierdzenia, że refrakcja molowa związków organicznych jest wielkością addytywną, dającą się przedstawić jako

Tabela 9.1

Niektóre wartości refrakcji atomowych i grupowych (w $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) według A. I. Vogla (1948)

| Atomy i grupy atomowe | R_D | Atomy i grupy atomowe | R_D |
|--|--------|--|-------|
| C | 2,591 | O w eterach | 1,764 |
| H | 1,028 | >CO w ketonach | 4,601 |
| $-\text{CH}_2-$ | 4,647 | $-\text{COO}-$ w estrach | 6,200 |
| $-\text{CH}_3$ | 5,653 | $-\text{OH}$ w alkoholach | 2,646 |
| $-\text{C}_2\text{H}_5$ | 10,300 | $-\text{COOH}$ | 7,226 |
| $-\text{C}_3\text{H}_7$ (n-) | 14,965 | $-\text{NH}_2$ (w alif. aminach I rz.) | 4,438 |
| $-\text{C}_3\text{H}_7$ (izo-) | 14,975 | >NH (w alif. aminach II rz.) | 3,610 |
| Podwójne wiązanie $\text{C}=\text{C}$ | 1,575 | >NH (w arom. aminach II rz.) | 4,673 |
| Potrójne wiązanie $\text{C}\equiv\text{C}$ | 1,977 | >N- (w alif. aminach III rz.) | 2,744 |
| Sześciocząłony pierścień węglowy | -0,15 | >N- (w arom. aminach III rz.) | 4,243 |
| $-\text{C}_6\text{H}_5$ (fenyl) | 25,359 | $-\text{Cl}$ | 5,844 |

suma udziałów składowych atomów i ich ugrupowań oraz dodatkowych udziałów wnoszonych przez wiązania wielokrotne czy struktury pierścieniowe. Tablice tych udziałów (patrz tab. 9.1) pozwalają obliczyć R_D dla założonej struktury związku o znanym wzorze sumarycznym i porównać ją z wartością doświadczalną, uzyskaną przez pomiar n_D i gęstości ρ . Zgodność uzyskanych wartości (w granicach kilku cm^3 na mol) przemawia za słusznością przyjętego wzoru strukturalnego.

Badania rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów pozwoliły stwierdzić, że ich refrakcje molowe dają się przedstawić jako suma wartości R charakterystycznych dla skła-

W ujęciu klasycznym częstość promieniowania ν musi być w tym celu równa częstości z którą wektor \mathbf{p} wykonuje ruch precesyjny wokół wektora \mathbf{B} . Częstość precesji wektora \mathbf{p} oblicza się tak samo, jak częstość precesji Larmora, która, na podstawie wzorów (7.81) i (7.82), wynosi:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B$$

9.1. Polaryzowalność i momenty dipolowe cząsteczek 635

dowych jonów; przestaje to być jednak słuszne dla małych odległości pomiędzy jonami*. Refrakcje jonowe, a więc i polaryzowalności powłok elektronowych jonów, rosną ze wzrostem stosunku promienia jonu do jego ładunku (np. w szeregu F^- , Cl^- , Br^- , I^-), a w jonach izoelektronowych rosną z malejącym ładunkiem jądra [np. $R(Ca^{2+}) < R(K^+) < R(Cl^-)$].

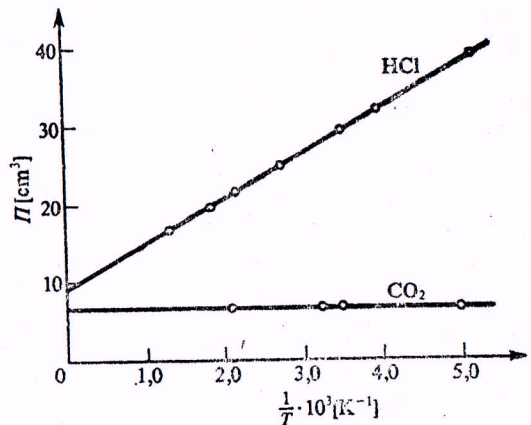
9.1.4. Pomiary momentów dipolowych

Najdokładniejsze wartości momentów dipolowych uzyskuje się mierząc je dla cząsteczek w fazie gazowej. Najprostsza i często stosowana metoda polega na wykorzystaniu równania Debye'a (9.16), zgodnie z którym polaryzowalność molowa jest liniową funkcją $1/T$:

$$\Pi = a + \frac{b}{T}$$

gdzie $a = 2/3 \pi N_0 \alpha$, $b = 2/9 \pi N_0 \mu^2 / k$. Wyznaczając Π przez pomiary ϵ i g w różnych temperaturach dostajemy wykres zależności $\Pi = f(1/T)$ w postaci linii prostej. Tangens kąta jej nachylenia określa wartość b , z której wyliczamy μ . Ekstrapolacja prostej do wartości $1/T = 0$ pozwala odczytać z wykresu wartość a i obliczyć stąd α , tj. sumę $\alpha_e + \alpha_a$. Dla cząsteczek niepolarnych $b = 0$, wobec czego prosta biegnie równoległe do osi odciętych (rys. 9.5).

Momenty dipolowe cząsteczek trudno lotnych substancji nieorganicznych (np. KCl, BaO) wyznacza się tzw. metodą elektrycznego rezonansu. W metodzie tej bada się



Rys. 9.5. Zależność polaryzowalności molowej (Π) od $1/T$ dla HCl ($\mu = 1,03$ D) i CO₂ ($\mu = 0$)

wpływ mikrofalowego promieniowania wzbudzającego rotacje polarnych cząsteczek na tor wiązki molekularnej biegnącej w polach elektrycznych; znając parametry pola i częstość absorbowanego promieniowania można obliczyć moment dipolowy. Inna metoda wyznaczania momentów dipolowych cząsteczek gazu polega na badaniu efektu Starka w widmach rotacyjnych (por. p. 10.3.7). Metody elektrycznego rezonansu i efektu Starka

* Podstawowe badania w tej dziedzinie przeprowadził, począwszy od 1924 r., wybitny fizykochemik polskiego pochodzenia, Kazimierz Fajans (1887–1975).

tość jednej działki, a to pozwoli nam znaleźć h . Rzeczywistą grubość płytki mierzymy zwykłą śrubą mikrometryczną. Pomiaru te należy wykonać co najmniej trzy razy. Stąd obliczamy d_{sr} i h_{sr} , które podstawiamy do wzoru (6).

Tabela obserwacji

| Płytki nr rodzaj | Grubość płytki d | d_{sr} | Grubość pozorna h | h_{sr} | $n = \frac{d_{sr}}{h_{sr}}$ |
|------------------|--------------------|----------|---------------------|----------|-----------------------------|
| | | | | | |

Ocena błędów. Do obliczenia błędu w wyznaczaniu n oceniamy błędy pomiarów Δh i Δd .

Δh — jest to błąd pomiaru dokonanego za pomocą mikroskopu. Należy przede wszystkim sprawdzić doświadczalnie, jaki błąd możemy popełnić przy nastawianiu na ostrość, bowiem niedokładność odczytu na bębnie śruby mikrometrycznej odgrywa mniejszą rolę.

Dla Δd błąd odczytu jest mały. Główne znaczenie ma nierówność samej płytki; dlatego też mierzymy grubość w kilku miejscach i oceniamy średnie odchylenie.

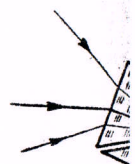
53. Wyznaczanie współczynnika załamania światła za pomocą refraktometru Abbego

Całkowite odbicie wewnętrzne światła. Uproszczony sposób wyznaczania współczynnika załamania (definicja współczynnika załamania i podstawowe prawo Snelliusa patrz str. 289) opiera się na wyzyskaniu zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia światła. Ma ono miejsce wówczas, gdy promień świetlny biegnie ze środowiska optycznie gęstszego od rzadszego, np. z wody do powietrza, przy czym pada na powierzchnię graniczną pod kątem większym od tzw. kąta granicznego (rys. 180). Jest to taki kąt padania w środowisku optycznie gęstszym, dla którego kąt załamania w środowisku rzadszym wynosi 90° . Ze względu na zasadę odwracalności biegu promienia świetlnego (patrz str. 290) napiszemy

$$n_{1,2} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \beta_g} = \frac{1}{\sin \beta_g} \quad (1)$$

β_g jest kątem granicznym.

Zjawisko odbitym za...
Opierając...
współczynnik...
niczny β_g . N...
refraktometru...
do wyznaczenia...
czy. Można r...
współczynnik...
Refraktometru...
konaniu skład...
matów P_1 i...
tzn. ze szkła...
nia. Między...
kropel badan...
łamania pow...
towego. Ciec...
pryzmatów...
różnymi ką...
mieni ulega...
chodzi dalej



Ry

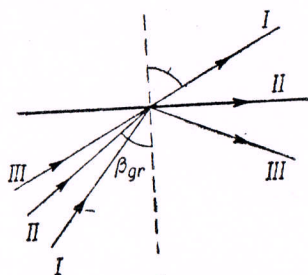
wotnego kie...
ną jest pro...
cieczy i w...
tem większ...
kiemu bie...
części — j...
(oczywiście...
ustawienie

Zjawisko to nosi nazwę odbicia całkowitego, ponieważ w promieniu odbitym zawiera się całkowita energia promienia padającego.

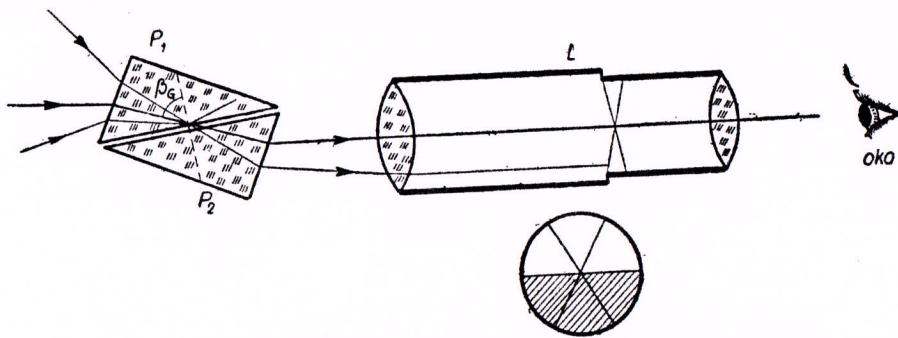
Opierając się na równaniu (1) możemy w prosty sposób znaleźć współczynnik załamania n , wyznaczając doświadczalnie kąt graniczny β_g . Na tej zasadzie oparta jest budowa refraktometrów. Służą one przede wszystkim do wyznaczania współczynników załamania cieczy. Można również dokonywać nimi pomiarów współczynników załamania ciał stałych.

Refraktometr Abbego w najprostszym wykonaniu składa się z dwóch prostokątnych pryzmatów P_1 i P_2 (rys. 181) ze szkła flintowego, tzn. ze szkła o dużym współczynniku załamania. Między te pryzmaty wprowadzamy kilka kropeł badanej cieczy, której współczynnik za-

łamania powinien być mniejszy niż współczynnik załamania szkła flintowego. Ciecz tworzy między przeciwprostokątnymi powierzchniami obu pryzmatów cienką, płasko-równoległą warstwę, na którą padają pod różnymi kątami promienie wychodzące z pryzmatu P_1 . Część tych promieni ulega całkowitemu odbiciu na powierzchni cieczy, część zaś przechodzi dalej, przenika pryzmat P_2 i opuszcza go nie zmieniając pier-



Rys. 180. Całkowite wewnętrzne odbicie światła

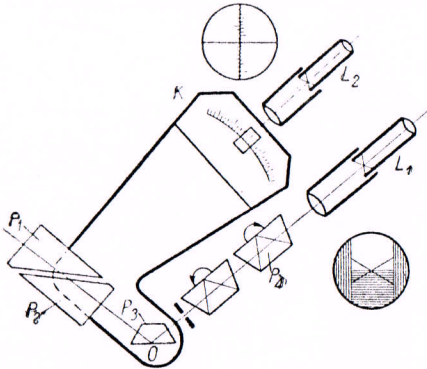


Rys. 181. Bieg promieni świetlnych w refraktrometrze Abbego

wotnego kierunku. Promień zaznaczony na rysunku 181 linią wzmocnioną jest promieniem granicznym, ostatnim z promieni, które wnikają do cieczy i wchodzi do pryzmatu P_2 . Wszystkie promienie padające pod kątem większym od granicznego ulegają całkowitemu odbiciu. Dzięki takiemu biegowi promieni pole widzenia lunetki L podzielone jest na dwie części — jasną i ciemną, oddzielone od siebie ostrą linią graniczną (oczywiście pod warunkiem użycia światła monochromatycznego). Przez ustawienie lunetki tak, aby umieszczony w płaszczyźnie ogniskowej

obiektywu krzyż z nitek pajęczych znalazł się na linii granicznej, odczytać możemy wartość kąta granicznego β_g , a ze wzoru (1) obliczyć współczynnik załamania światła badanej cieczy. Posługiwanie się zwykłym refraktometrem Abbego wymaga stosowania światła monochromatycznego (zwykle żółtego światła sodu), gdyż przy stosowaniu światła białego występuje zjawisko rozszczepienia światła, czyli dyspersji. Kąt graniczny jest dla każdej długości fali inny; dlatego to przy użyciu światła niejednorodnego mielibyśmy nie ostrą linię graniczną, lecz rozmytą smugę o barwach tęczy.

Uniwersalny refraktometr Abbego, którym się posługujemy w ćwiczeniu, pozwala na użycie światła białego — dzięki dodatkowym kompensującym dyspersję urządzeniom; poza tym konstrukcja jego ułatwia pracę. Poza wymienionymi pryzmatami P_1 i P_2 (rys. 182) ma on dodatkowe pryzmaty P_3 i P_4 . Pryzmat P_3 służy do zmiany kierunku biegu promieni wychodzących z pryzmatu P_2 . Dzięki temu lunetkę L_1 , przez którą obserwujemy linię graniczną, można ustawić pod kątem 45° do poziomu, co ułatwia obserwację. Z pryzmatem P_3 obracającym się dokoła osi w punkcie O sprzężona jest podziałka K sporządzona w ten sposób, że odczytuje się z niej wprost wartość współczynnika



Rys. 182. Uproszczony schemat uniwersalnego refraktometru Abbego

załamania n badanej cieczy (bez wyznaczania kąta granicznego). Odczytu dokonujemy za pomocą lunetki L_2 , przy czym widzimy dwie podziałki, jedną — podającą wartość współczynnika załamania n , drugą — podającą procentową zawartość ciała suchego, w tym przypadku w wodnym roztworze cukru.

Dwa pryzmaty kompensacyjne P_4 niweczą rozszczepienie światła białego, którym się tutaj możemy posługiwać. Działają one w ten sposób, że powstającą przy załamaniu w warstewce cieczy barwną i rozbieżną wiązkę promieni świetlnych zamieniają na równoległą do żółtego promienia światła sodu. Dzięki temu linia graniczna w polu widzenia lunetki jest pozbawiona tęczy i odpowiada kątowi granicznemu dla linii D sodu. Co więcej, kąt obrotu obu pryzmatów P_4 , które obracają się w kierunkach przeciwnych, mierzy dyspersję ciała badanego. Dyspersją nazywamy tu różnicę współczynnika załamania promieni świetlnych o długości fali odpowiadających prążkom Fraunhoffera F i C .

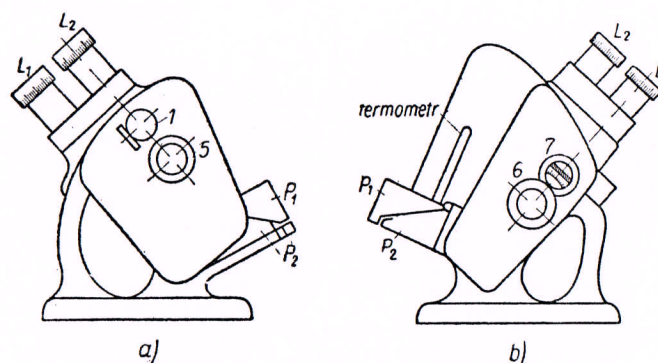
Wy
(rys. 18
szonym
oświetl
go tak,
okularu
P o
ciecz
matu L
badane
rytymi
wytwa
oko do

Rys.

działką
nitek p
usuwa
przez c
ku 7, l
lunetki
Następ
czynnik
Pon
wartoś
na pod
Cel
mania
w wod
niki p

Wykonanie ćwiczenia. Czynności wstępne. Refraktometr (rys. 183 a) umieszczamy na stole oświetlonym białym światłem rozproszonym (słonecznym lub elektrycznym). Otwieramy okienko 1, które oświetla pole widzenia lunetki L_2 i obracając jej okular ustawiamy go tak, aby widzieć ostro podziałkę i nitkę pajęczą. Notujemy położenie okularu i ustawiamy na tej samej kresce okular lunetki L_1 .

Pomiar współczynnika załamania i dyspersji cieczy. Podnosimy pryzmat P_1 i sprawdzamy, czy powierzchnia pryzmatu P_2 jest sucha i czysta. Za pomocą pipetki nalewamy kilka kropeł badanej cieczy na pryzmat P_2 — w miejscu oznaczonym kreskami wyrytymi na jego oprawce. Pryzmat P_2 zamykamy. Między pryzmatami wytwarza się teraz płasko-równoległa warstewka cieczy. Przybliżamy oko do lunetki L_1 i obracamy gałkę 5 (połączoną z pryzmatem P_3 i po-



Rys. 183. Uniwersalny refraktometr Abbego: a) strona lewa, b) strona prawa

działką) aż do chwili, gdy linia graniczna znajdzie się na skrzyżowaniu nitek pajęczych. Na ogół granica ta będzie otoczona tęczową obwódką, usuwamy ją obracając połączoną z pryzmatami P_4 gałką 6 (rys. 183 b), przez co kompensujemy dyspersję. Teraz notujemy tę podziałkę w okienku 7, która odpowiada znikaniu zabarwienia linii granicznej w okularze lunetki L_1 . W czasie trwania tych operacji patrzymy przez tę lunetkę. Następnie spoglądamy przez lunetkę L_2 i tu odczytujemy wartość współczynnika załamania n_D (dla światła żółtego).

Pomiar powtarzamy kilka razy (najmniej trzy) i znajdujemy średnie wartości n_D oraz dyspersji $n_F - n_C$, znalezionej w specjalnych tablicach na podstawie odczytu podziałki w okienku 7.

Celem niniejszego ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika załamania n_D oraz dyspersji $n_F - n_C$ dla różnych roztworów gliceryny w wodzie, poczynając od stężenia 0% do 100% w odstępach co 20%. Wyniki pomiarów otrzymane dla różnych roztworów wpisujemy w tabelkę

obserwacji. Na podstawie tej tabelki sporządzamy 2 wykresy. Pierwszy — wyraża współczynnik załamania n_D , drugi — dyspersję $n_F - n_C$ jako funkcję stężenia. Z krzywych tych wyznaczamy stężenie roztworu o nieznannej zawartości gliceryny mierząc odpowiednie wartości współczynnika załamania i dyspersji.

Tabelka obserwacji

| Nazwa cieczy | Współczynnik załamania | | | | Dyspersja | | | | $n_F - n_C$ |
|--------------|------------------------|---|---|--------|-----------|---|---|---------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | średni | 1 | 2 | 3 | średnia | |
| | | | | | | | | | |

Ocena błędów. Wartość błędu zależy od czystości powierzchni pryzmatów (uważać, aby płyny o różnym stężeniu nie mieszały się ze sobą) oraz od dokładności otrzymania ostrej linii granicznej i nastawienia jej na skrzyżowanie nitek pajęczych (duże znaczenie mają indywidualne właściwości oka obserwatora).

Błąd współczynnika załamania i wskazań podziałki w okienku 7 wyznaczamy jako błędy maksymalne. Na błąd dyspersji składa się błąd odczytu w okienku 7 i odpowiadający mu błąd interpolacji tablic.

Należy porównać wielkości otrzymanych błędów współczynnika załamania i dyspersji z otrzymanymi na wykresie i mierzonymi wzdłuż rzędnej odstępstwami punktów obserwowanych od „krzywej wygładzonej”.

54. Refraktometr Abbego uproszczonej konstrukcji

Idea budowy refraktometru Abbego uproszczonej konstrukcji oparta jest oczywiście na zjawisku całkowitego odbicia (str. 292). Składa się on z lunetki A zaopatrzonej w okular Gaussa (rys. 184) oraz z dwu prostokątnych pryzmatów P_1 i P_2 złożonych razem i tworzących szklaną kostkę. Kostka ta może się obracać naokoło osi prostopadłej do osi lunetki i połączona jest z odpowiednim ramieniem zaopatrzonym w noniusz. Kąt obrotu kostki odczytujemy na nieruchomej tarczy kołowej, na której tle przesuwa się ramię z noniuszem. Zwykle najmniejsza działka na skali tarczy wynosi $0,5^\circ$. Ponieważ 15 działek noniusza odpowiada 14 działkom skali, przeto 1 działka noniusza różni się o $1/15$ od podziałki tarczy, czyli o 2 minuty. A zatem kąt obrotu układu pryzmatów można odczytać z dokładnością do 2 minut. Lunetka połączona jest

na stałe
szym w
Mied
stewka

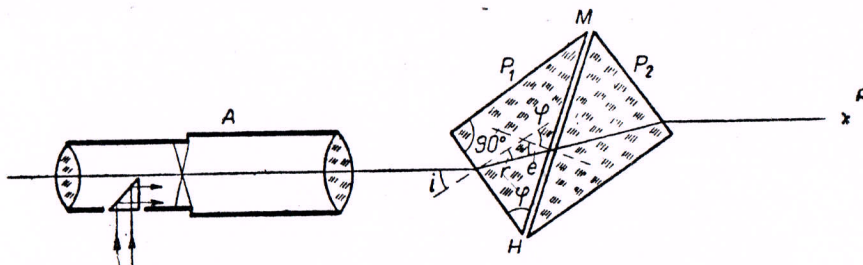
Przy p
zjawisk
rzadszy
mierów

Jeśli
we ws
układ
całe p
skrećin
padaly
pola v
odpowi
pod ką
promie
granicz
miejsce
HM p
Prz
o wsp
mienia
np. P₁

n₁ ozn
do cie

na stałe z tarczą. Pryzmaty są wykonane ze szkła o możliwie największym współczynniku załamania N .

Między pryzmatami może być warstewka powietrza lub też warstewka cieczy, której współczynnik załamania n chcemy wyznaczyć.



Rys. 184. Bieg promieni w uproszczonym refraktometrze Abbego

Przy przejściu promieni przez układ pryzmatów P_1 i P_2 może zajść zjawisko całkowitego odbicia od ścianki graniczącej ze środowiskiem rzadszym. Warunkiem tego, aby mogło wystąpić całkowite odbicie, jest nierówność

$$n < N.$$

Jeśli przed refraktometrem ustawimy w punkcie P promieniujące we wszystkich kierunkach źródło światła, to dopóki światło pada na układ pryzmatów w ten sposób, że będzie on dla nich przezroczysty — całe pole widzenia lunetki będzie jednakowo jasne. Jeżeli natomiast skreścimy układ pryzmatów tak, aby promienie równoległe do osi lunety padały na powierzchnię HM pod kątem granicznym, wówczas połowa pola widzenia wyda się jasna, a połowa ciemna. Część jasna będzie odpowiadała przenikaniu promieni padających na powierzchnię HM pod kątem mniejszym od granicznego, część ciemna będzie odpowiadała promieniom, które padły na powierzchnię HM pod kątem większym od granicznego i uległy całkowitemu odbiciu. Ostra granica obu pól jest miejscem, do którego dobiegały promienie padające na powierzchnię HM pod kątem granicznym.

Przypuśćmy, że między pryzmatami znajduje się warstewka cieczy o współczynniku załamania n . By zdać sobie sprawę z przebiegu promienia granicznego, wystarczy wziąć pod uwagę jeden z pryzmatów, np. P_1 . We wzorze

$$\frac{\sin e}{\sin 90^\circ} = n_1$$

n_1 oznacza współczynnik załamania przy przejściu promienia z pryzmatu do cieczy, a więc ze środowiska optycznie gęstszego od rzadszego; musi

być zatem $n_1 < 1$. Wyznaczywszy doświadczalnie kolejno współczynnik załamania szkła względem powietrza N i współczynnik załamania cieczy względem szkła n_1 , możemy obliczyć współczynnik załamania cieczy względem powietrza. Posługujemy się znaną zależnością między współczynnikami załamania trzech sąsiadujących ze sobą środowisk (powietrza, cieczy i szkła, z którego zrobiony jest pryzmat)

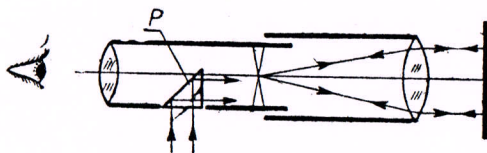
$$\frac{\sin e}{\sin 90^\circ} = n_1 = \frac{n}{N}$$

$$n = N \sin e. \quad (1)$$

Z równania (1) możemy już znaleźć n . Przedtem jednak trzeba wyznaczyć współczynnik załamania pryzmatu N oraz znaleźć kąt graniczny e .

Wykonanie ćwiczenia. Wstępem do wyznaczania N jest pomiar kąta łamiącego pryzmatu. A zatem wyznaczenie współczynnika załamania badanej cieczy względem powietrza trzeba rozłożyć na 3 czynności: 1) wyznaczenie kąta łamiącego φ pryzmatu, 2) wyznaczenie współczynnika załamania N pryzmatu, 3) wyznaczenie kąta granicznego e .

1. Wyznaczanie kąta łamiącego φ pryzmatu. Służy do tego okular Gaussa, który nakładamy zamiast zwykłego okularu. Ma on z boku otwór (rys. 185), w którym umieszczony jest pryzmat szklany



Rys. 185. Okular Gaussa

P odbijający promienie boczne. Te odbite promienie oświetlają krzyż z nitki pajęczych, umocowany w ognisku obiektywu lunetki refraktometru. Krzyż stanowi oświetlony przedmiot, obiektyw lunetki utworzyłby jego obraz w nieskończoności. Ale poza lunetką znajduje się ściana pryzmatu; odbija ona padające na nią promienie. Po powtórnych ich załamaniu w soczewce (po odbiciu bieżącej one jako wiązka równoległa) powstaje w płaszczyźnie ogniskowej obraz krzyża. Jeśli ściana odbijająca jest prostopadła do osi lunetki, obraz ten musi zlać się z krzyżem widzianym bezpośrednio przez okular. W przeciwnym razie krzyż widziany bezpośrednio przez okular i jego obraz będą względem siebie przesunięte. Na tej właściwości okularu Gaussa oparty jest sposób pomiaru kąta łamiącego pryzmatu. Zdejmujemy jeden pryzmat (ten, który nie jest umocowany na stałe) i ustawiamy pozostały pryzmat tak (rys. 186), aby płaszczyzna przyprostokątna EH była prostopadła do osi lunetki (co poznamy po tym, iż obraz krzyża pokryje się z krzyżem). Odczytujemy położenie wskazówki połączonej z układem pryzmatów; niech to będzie

położeni
dujemy
powierz

Rys. 186.

dobnie
nica (a_1
widać, z
cym φ

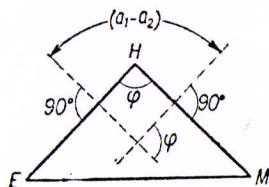
2. W
matu.
między
będzie o
otrzymu

Poniewa
konieczn
wyznac
Z ry

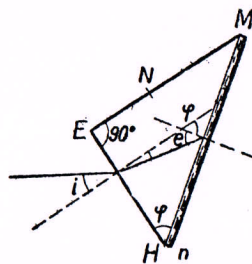
Podst

ale sin r

położenie a_1 . Kilkakrotnie ustalamy je i odczytujemy, po czym znajdujemy wartość średnią odczytań. Następnie obracamy pryzmat tak, aby powierzchnia przyprostokątna HM była prostopadła do osi lunetki. Po-



Rys. 186. Zasada wyznaczania kąta łamiącego pryzmatu



Rys. 187. Bieg promieni w przypadku wyznaczania współczynnika załamania n

dobnie jak poprzednio, znajdujemy nowe położenie a_2 wskazówki. Różnica $(a_1 - a_2)$ stanowi kąt, o który obróciliśmy pryzmat. Z rysunku 186 widać, że dopełnienie tego kąta do 180° jest szukanym kątem łamiącym φ pryzmatu, a zatem

$$\varphi = 180^\circ - (a_1 - a_2).$$

2. Wyznaczanie współczynnika załamania N pryzmatu. Wzór (1) jest oczywiście słuszny również w przypadku, gdy między pryzmatami znajduje się warstewka powietrza. Ale wtedy $n = 1$ będzie oznaczać współczynnik załamania powietrza względem powietrza; otrzymujemy się więc równanie

$$1 = N \sin e.$$

Ponieważ kąta e nie można wyznaczyć bezpośrednio, przeto zachodzi konieczność zastąpienia go innymi kątami, które można bezpośrednio wyznaczyć.

Z rysunku 187 widać, że $\varphi = e + r$, czyli

$$e = \varphi - r \quad \text{oraz} \quad \frac{\sin i}{\sin r} = N.$$

Podstawiając wartość e do poprzedniego równania otrzymamy

$$N \sin(\varphi - r) = 1,$$

$$N \sin \varphi \cos r - N \cos \varphi \sin r = 1,$$

$$\text{ale } \sin r = \frac{\sin i}{N}, \quad \text{a } \cos r = \frac{1}{N} \sqrt{N^2 - \sin^2 i};$$

$$\sin \varphi \sqrt{N^2 - \sin^2 i} = 1 + \cos \varphi \sin i. \quad (2)$$

Podnosząc (2) stronami do kwadratu i zastępując 1 przez $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi$ otrzymujemy

$$N^2 \sin^2 \varphi = \sin^2 \varphi + (\sin i + \cos \varphi)^2,$$

skąd

$$N^2 = 1 + \left(\frac{\sin i + \cos \varphi}{\sin \varphi} \right)^2.$$

Wprowadzamy kąt pomocniczy ψ taki, aby $\operatorname{tg} \psi = \frac{\sin i + \cos \varphi}{\sin \varphi}$.

Wobec tego

$$N^2 = 1 + \operatorname{tg}^2 \psi = \frac{1}{\cos^2 \psi},$$

$$N = \frac{1}{\cos \psi}. \quad (3)$$

Do wyznaczenia N brakuje już tylko kąta i , który jest utworzony przez promień graniczny i normalną padania. Kąt ten wyznaczamy w następujący sposób: Zakładamy drugi pryzmat na pierwszy i patrząc przez lunetkę kierujemy układ pryzmatów na światło jednobarwne, np. sodowe. Obracamy pryzmaty tak, aby linia rozgraniczająca jasną i ciemną część pola widzenia przechodziła przez skrzyżowanie nici pajęczych. Położenie wskazówki, odpowiadające takiemu ustawieniu pryzmatów, oznaczamy przez a_p (znajdujemy je kilkakrotnie i obliczamy średnią). Różnica między a_p i a_1 da nam wielkość kąta padania promienia granicznego dla powietrza i_p

$$i_p = a_p - a_1. \quad (4)$$

Mając kąt i_p znajdziemy kąt pomocniczy ψ , a co za tym idzie N .

3. Wyznaczanie kąta granicznego e oraz współczynnika załamania cieczy n . Z rysunku 187 widać, że $e = \varphi - r$.

Kąt φ jest już znaleziony, pozostaje znaleźć kąt r . Wyznaczamy go z równania już poprzednio wprowadzonego

$$\frac{\sin i_c}{\sin r} = N,$$

czyli

$$\sin r = \frac{\sin i_c}{N},$$

gdzie i_c oznacza kąt padania promienia granicznego w przypadku, gdy między pryzmatami znajduje się badana ciecz.

Kąt i_c wyznaczamy w sposób następujący: nalewamy kilka kropeł badanej cieczy między pryzmaty i obracając je znajdujemy (w wyżej opisanym sposobie) takie ich położenie, przy którym granica pól — jasnego

i ciemnego nie a_c . Wów

Należy zauważyć, że patrywalizm Ma to mieć lamiącego

Ponieważ kąt datnie lub a więc kąt dla cieczy będzie obow nachylony (-) zaś wte od kąta łam Mamy z do wyznaczmujemy z

Wyznaczając za każdym pryzmatów jest uszeregowanej.

Położenie i nastawione prostopadłe

pow. HE pow. α_1

Ocen

leży te

Jeśli

czamy

i ciemnego — znajduje się na skrzyżowaniu nitek; będzie to położenie a_c . Wówczas

$$i_c = a_1 - a_c.$$

Należy zauważyć, że kąt e może być równy nie tylko $\varphi - r$ (jak to rozpatrywaliśmy poprzednio), ale może też być równy $\varphi + r$ (rys. 188). Ma to miejsce wtedy, gdy promień graniczny nachyla się w stronę kąta łamiącego φ . Należy więc napisać

$$e = \varphi \pm r.$$

Ponieważ kąt r zależy od kąta i_c , przeto przyjmując dla r wartości dodatnie lub ujemne będziemy też dla kąta i_c przyjmowali te same znaki; a więc kąt padania promienia granicznego dla cieczy jest $\pm i_c$ przy czym znak (+) będzie obowiązywał wtedy, gdy promień jest nachylony w stronę kąta łamiącego φ , znak (-) zaś wtedy, gdy promień jest odchylony od kąta łamiącego φ .

Mamy zatem wszystkie dane potrzebne do wyznaczenia n , którego wartość otrzymujemy z równania

$$n = N \sin(\varphi \pm r).$$

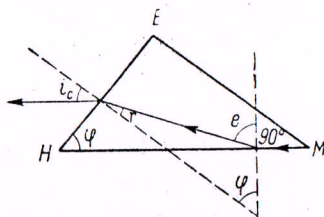
Wyznaczając n dla kilku cieczy po kolei, za każdym razem dokładnie wycieramy i przemywamy powierzchnie przyrządów cieczą, której współczynnik załamania wyznaczamy. Dobrze jest uszeregować ciecze tak, aby każda następna była rozpuszczalnikiem poprzedniej.

Wyznaczanie współczynnika załamania szkła pryzmatu

| Położenie lunety nastawionej prostopadle do | | Kąt łamiący pryzmatu $\varphi = 180^\circ - (a_1 - a_2)$ | Położenie lunety nastawionej na promień graniczny a_p | Kąt graniczny $i_p = a_p - a_1$ | Kąt pomocniczy ψ | Współczynnik załamania pryzmatu $N = \frac{1}{\cos \psi}$ |
|---|------------------|---|--|------------------------------------|--------------------------|--|
| pow. HE a_1 | pow. HM a_2 | | | | | |
| | | | | | | |

Ocena błędów. Przy wyznaczaniu błędów bezwzględnych kątów należy te kąty liczyć w radianach.

Jeśli pomiarów jest niewiele, to dla każdego wyznaczonego kąta obliczamy błąd maksymalny. W przypadku dużej liczby pomiarów można



Rys. 188. Bieg promieni w przypadku wyznaczania współczynnika załamania n

Wyznaczanie współczynnika załamania cieczy

| Rodzaj cieczy | Położenie lunety nastawionej prostopadle do pow. HE a_1 | Położenie lunety nastawionej na promień graniczny a_c | Kąt graniczny $i_c = \pm (a_1 - a_c)$ | Kąt r | Kąt $e = \varphi \pm r$ | Współczynnik załamania cieczy $n = N \sin e$ |
|---------------|--|--|--|------------|----------------------------|---|
| | | | | | | |

posługiwać się pojęciem błędu średniego i kwadratowego. Do obliczenia błędów wyników stosuje się metodę różniczki zupełnej.

W tym ćwiczeniu pomiary sprowadzają się do wyznaczania kątów. Ogólna uwaga, słuszna dla wszystkich ustawień, dotyczy dobrego ustawienia ostrości lunetki na linię graniczną pola widzenia. Dobre ustawienie na ostrość może zmniejszyć błędy znajdujących kątów o kilka minut. Obliczanie błędów prowadzimy stopniowo: najpierw obliczamy błąd kąta φ , potem — błąd współczynnika załamania N , a w końcu błąd współczynnika załamania n .

55. Wyznaczanie współczynnika załamania szkła metodą kąta najmniejszego odchylenia

Jedną z metod pomiaru współczynnika załamania światła opiera się na zjawisku odchylenia biegu promieni przez pryzmat. Ciało, którego współczynnik załamania wyznaczamy, ma w tym przypadku kształt pryzmatu. Jeśli jest to ciało stałe, bryłę pryzmatyczną uzyskuje się przez odpowiednie szlifowanie. W przypadku cieczy posługujemy się naczyniem pryzmatycznym o ściankach płasko-równoległych,* do którego nalewamy ciecz badaną. Jak widać z rysunku 189, wyznaczenie kątów padania α i załamania β promieni w przypadku pryzmatu nie byłoby łatwe i możemy go uniknąć przekształcając wzór Snelliusa (patrz str. 289) tak, aby weszły doń — zamiast kątów α i β — kąt łamiący pryzmatu φ oraz kąt najmniejszego odchylenia promieni przez pryzmat, ϵ_{\min} . Kątem odchylenia promieni ϵ (rys. 190) nazywamy kąt zawarty pomiędzy kierunkiem promienia padającego na pryzmat i wychodzącego z pryzmatu. Kąt ten ma wartość minimum wówczas, gdy wewnątrz pryzmatu promień biegnie prostopadle do dwusiecznej kąta łamiącego; wówczas kąt padania α równa się kątowi wyjścia promieni z pryzmatu α_1 .

Wypu

stąd

Dla przy
jemy więOstateczn
otrzymujZadar
i kąta n;
mocy spo

Rys. 189.

z
trzebny
zamiast
rówki: d
jej odczy