

## Полярные молекулы.

### §1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ.

Большинство электрических и оптических свойств вещества (диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, двухлучевое преломление, а также силы межмолекулярного взаимодействия) зависят прежде всего от распределения электрического заряда в электронной оболочке молекулы и от того, как меняется это распределение под действием постоянных и переменных электрических полей.

В принципе, распределение зарядов в молекуле можно было бы описать, указав плотность заряда  $\rho$ , как функцию координат  $x, y, z$ . Однако, теоретический расчет этой плотности с помощью квантовой механики осуществим лишь для немногих простейших молекул. Экспериментальное определение  $\rho$  возможно для молекул в твердой фазе на основе методов рентгеноструктурного анализа, но полученная точность недостаточно высока: в основном проявляются лишь внутренние электронные оболочки, сконцентрированные вблизи ядер таких атомов, атомный вес которых не слишком мал ( $Z \gg 10-12$ ).

Поэтому обычно идут другим путем - отказываются от полного описания распределения заряда в пространстве, но измеряют на опыте наиболее важную величину, характеризующую это распределение - электрический дипольный момент молекулы.

Электрический дипольный момент есть вектор  $\vec{p}$ , компоненты которого  $p_x, p_y, p_z$  для системы точечных зарядов  $e_1, e_2, \dots, e_n$  определяются следу-

ющим образом

$$p_x = \sum_{i=1}^n e_i x_i; \quad p_y = \sum_{i=1}^n e_i y_i; \quad p_z = \sum_{i=1}^n e_i z_i$$

$x_i, y_i, z_i$  - координаты  $i$ -го заряда, величину  $e_i$  нужно брать со своим знаком. Это определение относится к электрически нейтральной системе

$$\sum_{i=1}^n e_i = 0$$

Для этого случая величины  $p_x, p_y, p_z$  не зависят от выбора начала координат.

Дипольный момент системы, состоящей из двух одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку точечных зарядов  $q$ , находящихся на расстоянии  $\vec{e}$  друг от друга, определяется следующим образом  $\vec{p} = q\vec{e}$ .

Направление вектора дипольного момента - от отрицательного заряда к по-

положительному (рис.1).

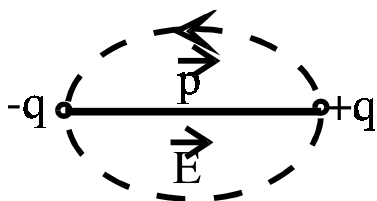


рис.1

Особая важность электрического дипольного момента обусловлена следующими двумя обстоятельствами:

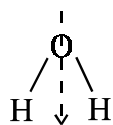
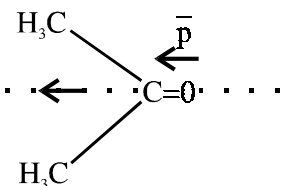
1. По сравнению с мультиполями более высоких порядков (квадруполем, октуполем и т.д.) поле диполя наиболее медленно убывает с расстоянием, как  $\frac{1}{R^3}$ . Таким образом,

дипольный момент определяет величину таких взаимодействий, которые распространяются на наибольшие расстояния. При этом важно помнить, что понятие диполя справедливо для расстояний  $R \gg l$ ,  $l$  - размер диполя. При расчете взаимодействия на расстояниях  $R \approx l$  следует рассматривать взаимодействие какой-либо частицы с положительным и отрицательным зарядами "диполя" по отдельности.

2. Только дипольный момент участвует в поляризации вещества во внешнем электрическом поле, т.е. влияет на величину диэлектрической проницаемости. Это обстоятельство объясняется тем, что квадрупольный момент и тем более моменты высших порядков не испытывают ориентирующих воздействий со стороны однородного внешнего электрического поля.

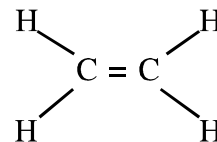
Наличие или отсутствие у молекулы постоянного электрического дипольного момента, а также его направление зависят от того, какими элементами симметрии обладает молекула. Можно сформулировать следующие правила:

1. Если молекула обладает осью симметрии (любого порядка), то дипольный момент, если он существует, направлен вдоль этой оси.



2. Если молекула обладает плоскостью симметрии, то дипольный момент, если он существует, лежит в этой плоскости.

3. Если молекула обладает центром симметрии, то ее дипольный момент равен нулю.



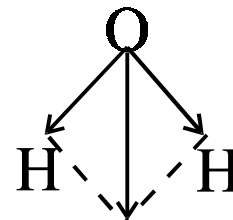
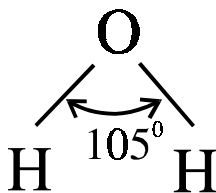
Эти правила предлагается доказать студентам самостоятельно методом от противного.

Дипольный момент отсутствует не только в тех случаях, когда действует правило 3, но и при наличии у молекулы нескольких элементов симметрии, накладывающих на направление вектора противоречивые требования, например, если молекула имеет более чем одну ось или плоскость симметрии и ось

симметрии, не лежащую в этой плоскости.

В сложных молекулах можно считать, что каждая из химических связей имеет свой дипольный момент и дипольный момент всей молекулы в целом есть векторная сумма дипольных моментов отдельных связей. Известно, что молекулы  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  имеют отличный от нуля дипольный момент, следовательно, они не могут быть линейными. Например, молекула воды  $H_2O$  имеет следующую структуру.

Для молекул  $CO_2$ ,  $C_2S_2$  -  $p = 0$ , следовательно, они линейны:  $O = C = O$ ,  $C = S = C$ .



Таким образом, наличие или отсутствие, а также величина дипольного момента дают сведения о структуре молекулы. Величина дипольного момента молекул обычно находится в пределах  $10^{-19} - 10^{-17}$  ед. СГСЕ. Обычно  $\vec{p}$  измеряется в дебаях.  $1\text{Д} = 10^{-18}$  ед. СГСЕ =  $3,34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Система электрон-протон на расстоянии  $1\text{Å}$  друг от друга имеет электрический дипольный момент 4,8 Д.

## §2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ.

В статическом электрическом поле основной величиной, характеризующей макроскопические свойства диэлектриков, является диэлектрическая проницаемость. Эта величина показывает во сколько раз изменится емкость конденсатора, если вместо пустоты между его обкладками будет находиться диэлектрик. Эта величина определяется постоянными дипольными моментами диэлектрика и упорядоченностью их расположения. Так, молекулы воды имеют дипольный момент 1,84 Д, а диэлектрическая проницаемость воды при  $20^\circ\text{C}$  равна 80. Диэлектрическая проницаемость диметилсульфоксида  $(H_3C)_2SO$  лишь 46,7, несмотря на то, что дипольный момент его молекул 4,0 Д. Это объясняется тем, что молекулы воды образуют между собой водородные связи и структура воды даже в жидком состоянии в значительной мере регулярна, а молекулы диметилсульфоксида не образуют водородные связи между собой и не создают зоны регулярной структуры. Из этого примера следует, что в общем случае нет однозначной связи между диэлектрической проницаемостью вещества и дипольными моментами его молекул, однако, для жидкостей со слабо взаимодействующими между собой молекулами такая связь существует.

## §3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ.

Рассмотрим теперь те изменения в молекуле, которые происходят под действием внешнего электрического поля  $\vec{E}$ .

Под действием  $\vec{E}$  отрицательные и положительные заряды в молекуле смещаются в противоположные стороны, и возникает электрический дипольный момент, пропорциональный полю  $\vec{E}$ .

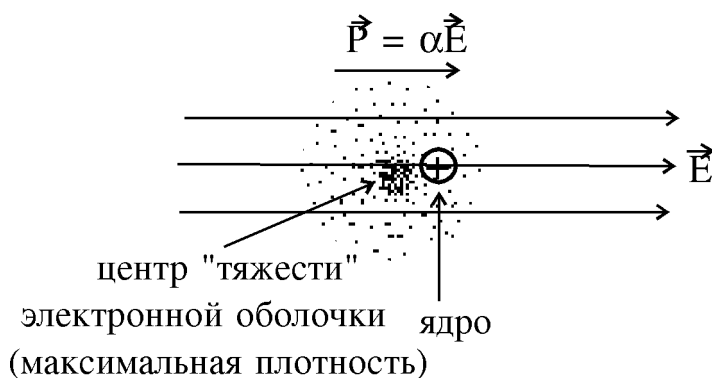


рис.2

Для атома  $\alpha$  - скалярный коэффициент, называемый поляризуемостью.  $\alpha$  имеет размерность объема и по порядку величины соответствует объему атома  $\approx 10^{-24} \text{ c м}^3$ .

Поляризуемость зависит от жесткости связи электронов с ядром. При переходе от водорода к литию  $\alpha$  возрастает от

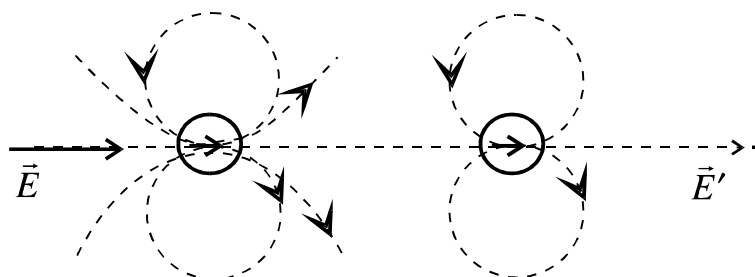
$0,67 \cdot 10^{-24} \text{ c м}^3$  до  $12 \cdot 10^{-24} \text{ c м}^3$ . Это объясняется тем, что электрон у водорода связан с ядром прочнее, чем 2S-электрон лития, т.к. первый ближе к ядру.

Для атома  $\vec{p}$  совпадает по направлению с полем  $\vec{E}$ . Для многоатомных молекул дипольный момент может и не совпадать с направлением поля, а величина дипольного момента может зависеть от направления поля, т.е. в общем случае имеет место анизотропия поляризуемости.

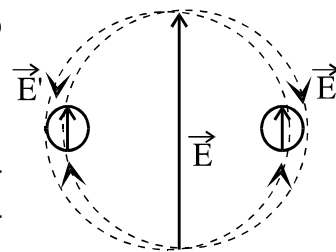
Качественно анизотропия поляризуемости может быть пояснена на примере двухатомной молекулы. Пусть атомы сначала разнесены далеко, так что поле диполя одного из них пренебрежимо мало в месте расположения другого. Тогда  $\vec{p}_{\text{мол}} = 2\alpha\vec{E}$ , где  $\alpha$  - атомная поляризуемость, не зависящая от ориентации молекулы относительно поля  $\vec{E}$ . При сближении атомов каждый из диполей находится в поле другого диполя  $\vec{E}'$  и поле, действующее на атом уже отличается от внешнего поля  $\vec{E}$ .

Если  $\vec{E}$  направлено вдоль линии, соединяющей атомы, то :  $\vec{E}_{\text{н.о.лн}} = \vec{E} + \vec{E}' > \vec{E}$ ;  $\vec{p}_{\parallel} = 2\alpha(\vec{E} + \vec{E}') > 2\alpha\vec{E}$ ;  $p_{\parallel} = \alpha_{\parallel}|\vec{E}_{\text{н.о.лн}}|$ ;  $\alpha_{\parallel} > 2\alpha$ . Поляризуемость возросла. Если

$\vec{E}$  перпендикулярна линии, соединяющей атомы, то  $\vec{E}'$  направлено противоположно  $\vec{E}$  и :



$\alpha_{\perp} < 2\alpha$ ;  $p_{\perp} = \alpha_{\perp} |\vec{E}| = 2\alpha(|\vec{E}_n| - |\vec{E}'|)$ . Мы убедились, что  $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$ , т.е. имеет место анизотропия поляризуемости.



Для многоатомных молекул в общем случае поляризуемость описывается симметрическим тензором второго ранга, и нужно задавать три величины поляризуемости по трем взаимоперпендикулярным направлениям  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ .

В отличие от постоянного дипольного момента поляризуемость не обращается в нуль ни при какой симметрии молекулы, однако характер анизотропии и направления осей тензора существенно зависят от свойств симметрии молекулы. При достаточно высокой симметрии молекулярная поляризуемость (как и для атома) может быть изотропной.

#### §4. ФОРМУЛЫ КЛАУЗИСА-МОСОТИ И ЛОРЕНТЦ-ЛОРЕНЦА.

Индукцированный дипольный момент  $\vec{p}$  пропорционален эффективному электрическому полю, действующему на молекулу, которое является суммой внешнего поля и поля, создаваемого окружающими молекулами.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{эфф} \quad (1)$$

$E_{эфф}$  выражается через внешнее поле и так называемый вектор поляризации  $\vec{P}$

$$\vec{E}_{эфф} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2)$$

Сразу же следует отметить, что указанная формула справедлива лишь при хаотическом расположении слабо взаимодействующих друг с другом молекул. Это значит, что она применима к газам и некоторым жидкостям с небольшими значениями  $\epsilon$ .

Вектор поляризации  $\vec{P}$  представляет собой дипольный момент единицы объема, т.е.

$$\vec{P} = N_1 \vec{p} \quad (3)$$

где  $N_1$  - число молекул в единице объема, т.е. 
$$N_1 = N \frac{\rho}{M} \quad (4)$$

Здесь  $N$  - число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ , - молекулярный вес и  $\rho$  - плотность вещества.

В теории электричества имеется формула, связывающая вектор электростатической индукции  $\vec{D}$  с  $\vec{E}$  и  $\vec{P}$ :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (5)$$

т.о., из формулы (5) следует 
$$\vec{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (6)$$

а из (1) - (4) 
$$\vec{P} = N \frac{\rho}{M} \alpha \left( \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \right) \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7) и сокращая на  $\vec{E}$ , имеем

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = N \frac{\rho}{M} \alpha \left( 1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) = N \frac{\rho}{M} \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} \quad \text{или} \quad \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (8)$$

Величина 
$$P' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (9)$$

называется молекулярной поляризацией (не путать с вектором поляризации  $\vec{P}$ ), а уравнение (9), связывающее  $\varepsilon$  с  $\alpha$ ,  $\mu$  и  $\rho$  представляет закон Клаузиуса-Мосотти. Подчеркнем еще раз, что (9) справедливо только для газов и слабо взаимодействующих жидкостей.

По формуле (9)  $P'$  определяется измерением  $\varepsilon$  в постоянном или переменном электрическом поле не слишком высокой частоты, когда деформация молекул успевает следовать за изменениями электрического поля. Можно разделить  $P'$  на две части

$$P' = P_a + P_e \quad (10)$$

и назвать  $P_e$  электронной поляризацией, возникающей из-за деформации электронной оболочки, а  $P_a$  - ядерной или атомной поляризацией, возникающей из-за смещения ядер. Как уже говорилось,  $P_a \ll P_e$ , а электронная оболочка настолько подвижна, что для  $P'$  выражение (9) справедливо даже при измерении  $\varepsilon$  в электромагнитном поле световых волн. Правда, в этом случае обычно измеряется показатель преломления  $n$  вдали от полос поглощения молекулы, где выполняется условие  $\varepsilon = n^2$ .

Величина 
$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (11)$$

называется молекулярной рефракцией. Для недипольных молекул молекулярная рефракция мало отличается от молекулярной поляризации.

Рассмотрим теперь поведение дипольных молекул в электрическом поле. Известно, что дипольный момент стремится установиться по направлению электрического поля (дипольный момент направлен от отрицательного заряда к положительному). Этой ориентации соответствует минимальная потенци-

альная энергия. Если бы молекулы не обладали тепловой энергией, то все их дипольные моменты установились бы параллельно друг другу и электрическому полю. Однако, тепловое движение препятствует такой ориентации. Так как при комнатных температурах энергия теплового движения гораздо больше энергии взаимодействия электрических диполей с электрическим полем (при применяемых напряженностях электрического поля), то в среднем молекулы имеют лишь небольшую преимущественную ориентацию по полю. Но и этой небольшой ориентации оказывается достаточно для значительного увеличения поляризуемости и диэлектрической проницаемости.

Не трудно теперь получить формулу, описывающую температурную зависимость части молекулярной поляризации, возникающей из-за ориентации дипольных молекул. Согласно закону распределения Больцмана число молекул, ориентированных внутри телесного угла пропорционально  $e^{-U/kT} d\Omega$ , где  $U$  - потенциальная энергия молекулы в электрическом поле,  $k$  - постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг / град =  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж / град,  $T$  - абсолютная температура. Выражение для потенциальной энергии выглядит так:

$U = \mu E_{эфф} \cos \vartheta$ , где  $\mu$  - дипольный момент молекулы,  $\vartheta$  - угол между  $\vec{E}_{эфф}$  и  $\vec{\mu}$ . Среднее значение дипольного момента тогда определяется следующим

образом:

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^\pi \exp\left(-\frac{\mu E_{эфф} \cos \vartheta}{kT}\right) \mu \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp\left(-\frac{\mu E_{эфф} \cos \vartheta}{kT}\right) \sin \vartheta d\vartheta}$$

так как  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ . Вычисляя интеграл, получаем:

$$\bar{\mu} = \mu \left( \operatorname{ctg} \frac{\mu E_{эфф}}{kT} - \frac{kT}{\mu E_{эфф}} \right)$$

При  $\frac{\mu E_{эфф}}{kT} \ll 1$  можно воспользоваться приближенным выражением

$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} E_{эфф}$ . Таким образом, мы получили связь между средними дипольными моментами и  $E_{эфф}$ , т.е. выражение, аналогичное (1). Повторяя с  $\bar{\mu}$  всю процедуру, описанную формулами (2) - (3), получаем выражение, аналогичное

(9):

$$P'' = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$$

Учитывая, что полярные молекулы приобретают также и индуцированный дипольный момент, выражение молекулярной поляризации для них можно

записать следующим образом:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (12)$$

Здесь первый член  $\frac{4\pi}{3} N\alpha$  представляет собой вклад в молекулярную поляризацию из-за деформации. В дальнейшем мы будем обозначать его через  $P'$ , т.е.  $P^* = P' + P''$ , где  $P'' = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$  (13) есть молекулярная поляризация, обусловленная ориентацией дипольных молекул.

Важно отметить, что изменение ориентации молекул происходит значительно медленнее, чем деформация электронной оболочки. Молекулы поворачиваются на заметный угол за время  $10^{-11} - 10^{-12}$  сек. (для отдельных веществ могут быть значительные отклонения от указанных цифр как в ту, так и другую сторону), поэтому выражение (12) несправедливо уже в области световых волн. Однако, для  $P'$  по прежнему может быть написано выражение (11), т.е.

$$P' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (14)$$

Мы уже неоднократно упоминали, что формулы для молекулярной поляризации справедливы для жидкостей со слабо взаимодействующими молекулами и газов. Молекулы полярных жидкостей этому условию не удовлетворяют, поэтому формулу (12) нельзя применить к чистым полярным жидкостям. В связи с этим для изучения их свойств используются сильно разбавленные растворы, когда неполярные молекулы растворителя препятствуют ассоциации полярных молекул.

В большинстве случаев для растворов справедливо правило аддитивности,

т.е.

$$P_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{M_{12}}{\rho_{12}} = P_1 f_1 + P_2 f_2 \quad (15)$$

Здесь  $P_{12}$  - молекулярная поляризация раствора, а  $P_1$  и  $P_2$  - молекулярные поляризации растворителя и растворенного вещества соответственно (растворитель - неполярная жидкость),  $\varepsilon_{12}$  - диэлектрическая проницаемость раствора,  $M_{12}$  и  $\rho_{12}$  - средний молекулярный вес и средняя плотность, вычисленные по формулам



$$M_{12} = M_1 f_1 + M_2 f_2; \quad \rho_{12} = \frac{\rho_1 v_1 + \rho_2 v_2}{v_1 + v_2}; \quad f_2 = \frac{v_2 \rho_2 \mu_1}{v_1 \rho_1 \mu_2 + v_2 \rho_2 \mu_1}; \quad f_1 = 1 - f_2$$

$v_1$  и  $v_2$  - объемы растворителя и растворенного вещества соответственно.

В тех случаях, когда правило аддитивности не справедливо, применяют экстраполяцию к бесконечно разбавленным растворам. Для этого строят зависимость  $P_2''$  (см. ниже) от  $f_2$  или от  $v_2$  и продлевают полученную кривую до пересечения с осью ординат, где  $v_2 = f_2 = 0$

За истинное значение  $P_2''$  принимается значение, соответствующее  $v_2 = f_2 = 0$ . Однако, экстраполяция допустима лишь тогда, когда полученная кривая  $P_2''(v_2)$  допускает более или менее однозначное продление.

Для определения электрического дипольного момента молекулы  $\mu$  можно применить два способа. Первый способ основан на независимом определении молекулярной поляризации и молекулярной рефракции. Второй - на изучении температурной зависимости  $P_2$ .

По первому способу нужно получить:

1) экспериментальную зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{12}$  от количества дипольной жидкости, растворенной в недипольной.

2) по измеренному значению  $\epsilon_{12}$  рассчитывается молекулярная поляризация раствора  $P_{12}$  (см.(15)).

3) по известному значению диэлектрической постоянной растворителя рассчитывается  $P_1$  и по формуле (15) вычисляется  $P_2$ .

4) измеряя коэффициент преломления чистой дипольной жидкости (на рефрактометре Аббе), вычисляем молекулярную рефракцию  $P_2' = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2}$

и, полагая  $P_2' \approx R$ , вычисляем  $P_2''$ :  $P_2'' = P_2 - P_2'$

5) полученные для растворов разной концентрации значения  $P_2''$  либо усредняются, либо экстраполируются к бесконечно разбавленному раствору и уже по этому усредненному или экстраполированному значению  $P_2''$  вычисляется дипольный момент молекулы (см.(13)).

По второму способу измеряется:

1) температурная зависимость  $\epsilon_{12}$  и рассчитывается температурная зависимость  $P_{12}$  по формуле (15) с учетом изменения плотности жидкостей  $\rho_1$  и  $\rho_2$  с температурой.

2) рассчитываются значения  $P_2$ .

3) если графически изобразить зависимость  $P_2$  от обратной температуры, то наклон прямой будет определяться коэффициентом при  $1/T$ , т.е.

$\gamma = \frac{\Delta P_2}{\Delta(1/T)} = \frac{4\pi}{9} \frac{N}{R} \mu^2$  (16), где  $\gamma$  - угол между прямой, изображающей зависимость между  $P_2$  и  $1/T$ , и осью абсцисс. Ясно, что из (16)  $\mu$  находится легко.

### §5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СПИРТА $n$ .

Для измерения показателя преломления исследуемых жидкостей применяется рефрактометр РЛУ ( рефрактометр лабораторный универсальный ) типа

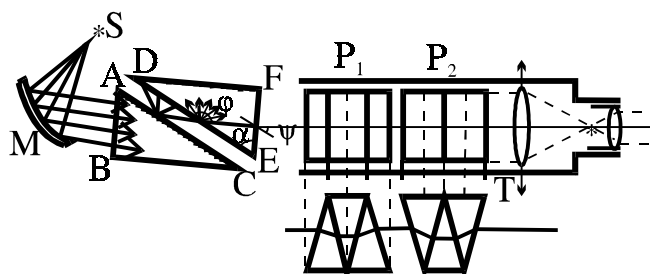


Рис. 3.

Аббе марки ИРФ-22. Оптическая схема этого прибора показана на рис.3. Основной его частью являются две стеклянные призмы ABC и DFE. Призмы вращаются вокруг оси, перпендикулярной плоскости рисунка, и угол поворота отсчитывается по лимбу. Призма ABC называется осветительной, свет от источника направляется зеркалом

М в эту призму и через ее матовую грань AC выходит на исследуемую жидкость, которая в количестве нескольких капель заполняет узкий зазор между гранями AC и DE.

На матовой поверхности AC свет рассеивается так, что в жидкости распространяется свет всевозможных направлений. Из жидкости лучи света проходят через полированную грань DE во вторую измерительную призму DE, сделанную из стекла с большим показателем преломления (он должен быть больше, чем показатель преломления исследуемой жидкости). Благодаря преломлению, внутри призмы DEF уже не будет лучей всех направлений, в ней не будет лучей, составляющих с нормалью к грани DE угол, больший предельного, т.е. угла преломления для лучей, падающих из жидкости на грань DE под углом  $90^\circ$  (скользящий луч). Предельный угол  $\phi$  находится из

условия: 
$$\sin \varphi = \frac{n}{N}$$

Измеряя угол выхода предельного луча из призмы DEF нетрудно вычислить показатель преломления жидкости:  $n = \pm \sin \varphi \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi} - \sin \psi \cos \alpha$  (17)

$\alpha$  - угол в призме (**выведите эту формулу самостоятельно**).

Для измерения угла  $\psi$ , под которым предельный луч выходит из измерительной призмы, служит труба Т, оптическая ось которой перпендикулярна оси вращения призмы. Труба фокусируется на бесконечность. В каждой точке фокальной плоскости объектива собираются лучи, выходящие из измерительной призмы по какому-либо определенному направлению. Легко видеть, что направления предельных лучей образуют в фокальной плоскости границу между освещенной и неосвещенной частями поля зрения. Поворачивая призму так, чтобы эта граничная линия совпала с расположенным в фокальной плоскости объектива крестом нитей, можно отсчитать по лимбу угол  $\psi$ , а затем по формуле (17) вычислить показатель преломления жидкости.

В рефрактометре ИРФ-22 на лимбе нанесены не значения, а непосредственно значения показателей преломления.

Описанный метод применяется при измерении показателя преломления прозрачной жидкости. Для исследования непрозрачных веществ измерительная призма освещается через матовую грань DF, для чего в оправе этой призмы имеется специальное окошко, обычно закрытое крышкой. Граница света и тени соответствует в этом случае полному отражению на грани DE.

Все сказанное выше относилось к случаю, когда призма рефрактометра освещается монохроматическим светом. Рефрактометр ИРФ-22 имеет приспособление, позволяющее измерять показатель преломления для желтой линии натрия (линии Д,  $\lambda = 589$  нм), пользуясь белым светом. Для этой цели служит компенсатор дисперсии, состоящий из двух призм прямого зрения Амичи  $p_1$  и  $p_2$ . Каждая из этих призм склеена из трех призмочек, средняя из них имеет большой показатель преломления и совсем малую дисперсию. Показатели преломления подобраны так, чтобы луч с длиной волны  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$  (Д-линия натрия), падающий на призму параллельно ее основанию, выходил из призмы по тому же направлению, не отклоняясь. Лучи других длин волн будут отклоняться так, что белый свет разложится в спектр. Вторая призма при такой установке, как показано на рис.3, вновь соберет лучи разных длин волн в один параллельный пучок. Если же повернуть призмы вокруг оси трубы в противоположных направлениях, то вся система из двух призм будет

иметь дисперсию, величина в направлении которой зависит от поворота призмы. При этом луч с длиной волны  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ , идущий вдоль оси трубки не отклоняется.

При освещении рефрактометра белым светом граница света и тени в фокальной плоскости трубки будет окрашенной из-за дисперсии в исследуемой жидкости и в измерительной призме: углы выхода предельного луча (углы  $\psi$ ) будут разными для разных длин волн. Но поворотом призмы компенсатора можно добиться того, что окраска практически полностью исчезнет.

Поскольку призмы прямого зрения отклоняют лучи всех длин волн, кроме луча D-линии, граница света и тени в лучах D-линии не будет смещаться при повороте призмы компенсатора. Таким образом, положение границы света и тени в момент исчезновения окраски определяется величиной  $n_D$ .

### §6. МЕТОД РАБОТЫ С РЕФРАКТОМЕТРОМ АББЕ.

На матовую поверхность осветительной призмы стеклянной палочкой (или пипеткой с закругленным концом) наносят несколько капель исследуемой жидкости и плотно прижимают призму одну к другой, наблюдают в окошко, через которое свет выходит из измерительной призмы, хорошо ли исследуемая жидкость заполнила зазор между измерительной и осветительной призмами.

Осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет от источника (дневной свет или лампа накаливания) через окно в осветительной призме равномерно освещал ее матовую поверхность.

Меняя наклон призм и наблюдая в зрительную трубу, находят границу света и тени и вращением компенсатора добиваются устранения ее окраски.

После этого точно совмещают границу раздела светлого и темного полей с визирным крестом и снимают отсчет по шкале показателя преломления.

Перед началом работы следует проверить установку прибора на "0". Для этого используется жидкость с известным показателем преломления, например, вода ( $n=1,333$ ).

Студентам запрещается исправлять установку прибора.

Если прибор дает неверные показания, следует с помощью специального ключа исправить положение креста нитей (**только с разрешения преподавателя!**). Протирают поверхность призмы мягкой тряпочкой, чтобы удалить остатки жидкости. Это необходимо для того, чтобы не загрязнять новую жидкость.

Студент обязан с величайшей осторожностью обращаться с полированной поверхностью измерительной призмы, чтобы не поцарапать ее. По окончании всех измерений нужно также очистить поверхность призмы и положить между ними фильтрованную бумагу или мягкую тряпочку.

### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ:

1. Включить приборы. Дать им прогреться 5-10 мин.
2. При поднятом штативе со стаканчиком измерить частотометром частоту генератора. Частота должна оказаться в диапазоне 3,5-4,0 МГц. Измеренную частоту обозначим через  $\nu_1$ .

3. Опустить штатив со стаканчиком. Наполнить стаканчик бензолом (18-20 мл), поднять штатив со стаканчиком и снова измерить частоту генератора (частота должна понизиться, но не более, чем на 20%). Если изменения малы по сравнению с самой частотой, то относительное изменение полной емкости генератора определяется по очень удобной формуле:

$$\frac{\Delta C_0}{C} = 2 \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_2} + \left( \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_2} \right)^2 \quad (18)$$

Отсюда, зная диэлектрическую постоянную бензола, определяют относительную емкость конденсатора

$$\frac{C_0}{C} = \frac{\Delta C_0}{C} \cdot \frac{1}{\epsilon - 1}$$

4. Добавляют в бензол 0,4 мл полярной жидкости (этиловый спирт  $C_2H_5OH$ ), жидкость взбалтывают и измеряют частоту генератора (обозначим ее  $\nu_2^\epsilon$ ).

Так как  $C_0/C$  известно, то по формуле (18) можно найти значение диэлектрической постоянной раствора.

$$\frac{\Delta C_0^\epsilon}{C} = 2 \frac{\nu_1 - \nu_2^\epsilon}{\nu_2^\epsilon} + \left( \frac{\nu_1 - \nu_2^\epsilon}{\nu_2^\epsilon} \right)^2; \quad \epsilon_{12} = \frac{\Delta C_0^\epsilon}{C_0} + 1 = \frac{\Delta C_0^\epsilon}{C} \cdot \frac{C}{C_0} + 1$$

5. Далее добавляют еще 0,4 мл спирта и повторяют измерения. В результате получается серия значений  $\epsilon_{12}$  для растворов разной концентрации. Предельное количество спирта около 2 мл.

6. По полученным значениям  $\epsilon_{12}$  рассчитывается сначала  $P_{12}$ , а потом  $P_2$

(см стр. 5-6).

7. Измеряя показатель преломления спирта с помощью рефрактометра Аббе, вычисляется  $P_2'$ , затем  $P_2'' = P_2 - P_2'$  и потом определяется  $\mu$ .

8. Изучается температурная зависимость  $\epsilon_{12}$  для раствора с наиболее высокой концентрацией спирта (при этом используется уже ранее приготовленный раствор).

9. Определяется электрический дипольный момент молекулы  $\mu$  по второму способу. Поскольку изменения  $\epsilon_{12}$  с температурой невелики (а малые изменения почти всегда можно аппроксимировать прямой), то для уменьшения объема вычислений можно поступить так: нанести точки на график зависимости  $\epsilon_{12}$  от  $1/T$ , провести через эти точки прямую, взять две точки на концах полученной прямой (не экспериментальные точки, а точки на усредненной прямой) и для них вычислить  $P_{12}$ , потом  $P_2$ . Обозначим полученные значения  $P_2$  через  $P_{12}'$  и  $P_{22}$ , а соответствующие температуры через  $T_1$  и  $T_2$ , тогда

$$P_{12}' - P_{22} = \frac{4\pi N}{9k} \mu^2 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \text{ Отсюда легко найти } \mu.$$

## Оглавление

§1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ. ....	1
§2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ. ....	3
§3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ. ....	3
§4. ФОРМУЛЫ КЛАУЗИСА-МОСОТИ И ЛОРЕНТЦ-ЛОРЕНЦА. ....	5
§5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СПИРТА $n$ . ....	10
§6. МЕТОД РАБОТЫ С РЕФРАКТОМЕТРОМ АББЕ. ....	12
<b>ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ: .....</b>	<b>13</b>