

Refrakcja

Cząsteczka polarna ma różny od zera trwały elektryczny moment dipolowy. Wypadkowy rozkład ładunków w takiej cząsteczce jest równoważny układowi, w którym dwa jednakowe co do bezwzględnej wartości lecz przeciwnego znaku ładunki punktowe $+q$ i $-q$ są rozsunięte na odległość r . Elektryczny moment dipolowy, μ , jest wektorem skierowanym od ładunku ujemnego do dodatniego, a jego wartość bezwzględna jest równa $\mu = qr$.

Pochodzi on od znajdujących się na atomach ładunków cząstkowych, asymetria rozkładu ładunku jest wynikiem różnic elektroujemności atomów i cech wiązań w cząsteczkach. Moment dipolowy cząsteczek wieloatomowych jest sumą wektorową momentów dipolowych zlokalizowanych w różnych częściach cząsteczki.

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

gdzie r_i jest wektorem wodzącym ładunku q_i .

Momenty dipolowe mają wymiar ładunek \cdot długość. Moment dipolowy pary ładunków $+e$ i $-e$ odległych o 100 pm (100×10^{-12} m $\approx 1 \text{ \AA}$) jest równy $1,6 \cdot 10^{-29}$ C \cdot m. Wartości momentów dipolowych zazwyczaj podawane są debajach, D, które nie są jednostkami SI.

$$1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Wypadkowy moment dipolowy cząsteczek zależy od ich symetrii. Przykładowe wartości momentów dipolowych zebrano w Tabeli 1.

Cząsteczka	μ [D]		Cząsteczka	μ [D]
O ₂	0		CH ₄	0
O ₃	0,12	kątowa	C ₆ H ₆	0
HF	1,91		H ₂ O	1,85
HCl	1,08		1,2-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,62
HBr	0,80		1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂	2,25
CO	0,12		1,3-C ₆ H ₄ Cl ₂	1,48
CO ₂	0	liniowa	CHCl ₃	1,87

W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego średni moment dipolowy cząsteczek próbki cieczy jest równy zeru. Pod wpływem przyłożonego pola następuje orientacja trwałych dipoli zgodnie z kierunkiem linii sił pola i średni moment dipolowy jest niezerowy:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

gdzie z jest kierunkiem przyłożonego pola o natężeniu E .

Umieszczenie dielektryka w polu elektrycznym, na przykład między okładkami kondensatora, powoduje rozseparowanie ładunków dodatnich i ujemnych. Mówimy, że pole elektryczne wywołuje polaryzację w dielektryku.

Polaryzacja, P , próbki jest gęstością elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki; wyraża się ją jako iloczyn średniego elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki, $\langle \mu \rangle$, i liczby cząstek w jednostce objętości, N :

$$P = \langle \mu \rangle \cdot N$$

Polaryzacja pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego może zachodzić w wyniku wystąpienia efektu orientacyjnego i indukcyjnego.

Efekt orientacyjny występuje w dielektrykach złożonych z cząsteczek polarnych, które mają trwały moment dipolowy. Przyłożone pole elektryczne powoduje orientację dipoli zgodnie z kierunkiem pola. Ze wzrostem temperatury efekt orientacyjny maleje gdyż ruchy termiczne cząsteczek przeciwdziałają porządkującemu działaniu pola.

Efekt indukcyjny obserwuje się w każdym dielektryku, bez względu na to, czy zawiera on cząsteczki polarne czy też niepolarne. Polega on na zmianie rozkładu elektronowego i zmianie położeń jąder, co prowadzi do powstania indukowanego momentu dipolowego. Moment ten ma charakter chwilowy i znika, gdy tylko usunięte zostanie pole zaburzające. Zewnętrzne pole elektryczne może również przejściowo zmodyfikować trwały moment dipolowy cząsteczek polarnych.

Indukowany moment dipolowy, μ^* , jest proporcjonalny do natężenia działającego pola, E :

$$\mu^* = \alpha E$$

Stała proporcjonalności α nosi nazwę polaryzowalności cząsteczki. Im większa jest polaryzowalność cząsteczki, tym większy moment dipolowy może w niej indukować przyłożone pole. Polaryzowalność rośnie ze wzrostem rozmiarów cząsteczki i jest tym większa, im łatwiej cząsteczka może być wzbudzona.

Objętość polaryzowalnościowa α' ma wymiar objętości i definiowana jest jako

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

gdzie $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ jest przenikalnością elektryczną próżni.

Objętości polaryzowalnościowe są porównywalne z rzeczywistymi objętościami cząsteczek. Zarówno polaryzowalność, jak i polaryzacja wykazują charakter wielkości addytywnych. Polaryzację ogólną można przedstawić jako sumę trzech udziałów:

$$P_{og} = P_{or} + P_{at} + P_{el}$$

- polaryzacji orientacji, P_{or} , wynikającej z obecności cząsteczek o trwałych momentach dipolowych, które w polu elektrycznym orientują się zgodnie z kierunkiem linii sił pola:

$$P_{or} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$$

gdzie człon $\mu^2/3kT$ pochodzi od termicznego uśrednienia elektrycznego momentu dipolowego μ w obecności przyłożonego pola,

- polaryzacji atomowej, P_{at} , związanej z wywołaną przez pole zmianą położenia jąder atomowych

$$P_{at} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'_{at}$$

gdzie: α'_{at} jest atomową objętością polaryzowalnościową,

- polaryzacji elektronowej, P_{el} , pochodzącej od zmiany rozkładu gęstości elektronowej pod wpływem pola:

$$P_{el} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'_{el}$$

gdzie: α'_{el} jest elektronową objętością polaryzowalnościową,

Polaryzację ogólną zdefiniowaną jako

$$P_{og} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha'_{el} + \alpha'_{at} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P_m$$

określa się mianem polaryzacji molowej; ma ona wymiar objętości przez mol.

Zależność polaryzacji od częstości przyłożonego pola.

Gdy przyłożone pole zmienia kierunek wolno, cząsteczki o trwałych momentach dipolowych są w stanie nadążać za zmianami kierunku pola elektrycznego i obserwuje się efekt orientacyjny. Polaryzacja orientacji zanika wtedy, gdy pomiary wykonuje się przy częstościach większych od 10^{11} Hz (w zakresie mikrofalowym). Polaryzacja atomowa zanika przy częstościach wyższych od częstości oscylacji atomów w cząsteczce (zakres podczerwieni). Przy jeszcze wyższych częstościach, w zakresie widzialnym, tylko elektrony są wystarczająco ruchliwe, aby dostosować się do zmian kierunku przyłożonego pola. Obserwujemy wtedy wyłącznie polaryzację elektronową. Zanika ona, gdy częstość pola przekracza częstość odpowiadającą wzbudzeniom elektronowym.

Względna przenikalność elektryczna

Energia potencjalna oddziaływania dwóch ładunków q_1 i q_2 znajdujących się w odległości r w próżni jest równa

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

gdzie ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, $\epsilon_0 = 8,85418 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$.

Energia oddziaływania takich samych ładunków znajdujących się w ośrodku ulega obniżeniu zgodnie z zależnością

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon r}$$

gdzie: ϵ - jest przenikalnością elektryczną ośrodka.

Względna przenikalność elektryczna ośrodka, ϵ_r , zwana też stałą dielektryczną (wielkość bezwymiarowa) definiowana jest jako

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Względną przenikalność elektryczną substancji mierzy się, porównując pojemność kondensatora w obecności próbki i kondensatora pustego, (C i C^0) i stosując wzór $\epsilon_r = C/C_0$.

Względna przenikalność elektryczna, jest duża, gdy cząsteczki są polarne lub w dużym stopniu polaryzowalne.

Zależność między względną przenikalnością dielektryczną a polaryzacją molową substancji złożonej z cząsteczek o trwałym momencie dipolowym podaje równanie Debye'a, słuszne w przypadku, gdy cząsteczki mają swobodę rotacji:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{P_m d}{M}$$

gdzie: d jest gęstością próbki, a M jest masą molową cząsteczki.

Z powyższych równań i wynika następująca zależność:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha'_{el} + \alpha'_{at} + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Z której można wyznaczyć doświadczalnie polaryzowalność i trwały moment dipolowy. W tym celu należy zmierzyć ϵ_r i gęstość substancji w różnych temperaturach, a następnie sporządzić wykres jako funkcji $1/T$. Nachylenie wykresu jest równe $\frac{4}{3} \pi N_A \frac{1}{3kT}$, a punkt przecięcia z osią dla $1/T = 0$ odpowiada $\frac{4}{3} \pi N_A (\alpha'_{el} + \alpha'_{at})$. Równanie to stanowi podstawę metody wyznaczania momentu dipolowego cząsteczek w fazie gazowej.

Gdy nie obserwuje się polaryzacji orientacji, związek między przenikalnością elektryczną substancji a polaryzowalnością jej niepolarnych cząsteczek (α') przedstawia równanie Causiusa-Mosottiego:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'$$

Współczynnik załamania światła

Współczynnik załamania, n , definiuje się jako stosunek prędkości światła w próżni, c , do prędkości światła, c' , w ośrodku

$$n = \frac{c}{c'}$$

Współczynnik załamania światła zależy od długości fali; wartości współczynników załamania światła o różnych długościach fali dla wody i benzenu podano w Tabeli 2.

	434 nm	589 nm	656 nm
C ₆ H ₆ (c)	1,524	1,501	1,497
H ₂ O	1,340	1,333	1,331

Z równań Maxwella wynika, że współczynnik załamania jest związany ze względną przenikalnością elektryczną zależnością:

$$n_r^2 = \epsilon_r$$

gdzie n odnosi się do fal nieskończenie długich.

Zależność ta jest spełniona, jeśli substancja nie zawiera trwałych dipoli. Powyższe równanie można więc zapisać jako:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'$$

Jeśli współczynnik załamania mierzy się w zakresie światła widzialnego, to tylko elektrony są w stanie dostosować się do szybkozmiennego pola elektrycznego i lewa strona przytoczonego równania odpowiada polaryzacji elektronowej.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha'_{el} = P_e$$

Wielkość:

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

(odnoszącą się do 1 mola substancji) nazwano refrakcją molową - w przybliżeniu odpowiada ona polaryzacji elektronowej.

Refrakcja właściwa (odnosząca się do 1 grama substancji) definiowana jest jako

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

Standardową długością fali, przy której wyznacza się współczynnik załamania światła, jest żółta linia sodu D ($\lambda = 589,3$ nm). Wartość refrakcji wyznaczona w ten sposób (oznaczana jako R_D) jest nieco większa od rzeczywistej polaryzacji elektronowej substancji; często przyjmuje się, że refrakcja jest w przybliżeniu sumą polaryzacji elektronowej i atomowej. Udział polaryzacji atomowej w polaryzacji ogólnej cząsteczek organicznych w stosowanych warunkach pomiarowych jest nieznaczny - zwykle około 10% polaryzacji elektronowej.

Na podstawie powyższych rozważań możemy stwierdzić, że

$$P_{og} - R_D = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$$

czyli

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT}$$

Otrzymane równanie pozwala na wyznaczenie trwałego momentu dipolowego cząsteczek w fazie gazowej. W celu wyznaczenia momentu dipolowego cząsteczek polarnej substancji występującej w stanie ciekłym stosuje się metodę roztworów rozcieńczonych. Aby zapewnić swobodę reorientacji cząsteczek polarnych w zewnętrznym polu elektrycznym, pomiary n i ϵ przeprowadza się dla roztworów bardzo rozcieńczonych, używając jako rozpuszczalnika substancji niepolarnych, na przykład CCl_4 lub benzenu. W celu wyeliminowania oddziaływań między cząsteczkami polarnymi wartości polaryzacji orientacyjnej ekstrapoluje się do rozcieńczeń nieskończenie wielkich.

Refrakcja wykazuje charakterystyczną właściwość addytywności. Wielkość refrakcji molowej może być rozłożona na (a): udziały atomowe, z uwzględnieniem poprawek strukturalnych,

noszących nazwę inkrementów, lub (b): refrakcje odpowiednich wiązań pomiędzy różnymi atomami. Przykładowe wartości zebrano w tabelach 1 i 2.

Jeśli wyznaczymy refrakcję molową związku o znanym wzorze sumarycznym, możemy zaproponować kilka struktur odpowiadających określonej składowi chemicznemu i korzystając z wartości refrakcji atomów i inkrementów lub refrakcji wiązań obliczyć refrakcje teoretyczne. Wartość najbliższa wartości doświadczalnej pozwoli na ustalenie struktury badanego związku.

Tabela 1. Refrakcje atomowe i inkrementy dla żółtej linii sodowej

Refrakcje atomowe i inkrementy (I)	R _D
R _C	2,42
R _H	1,10
R _O (grupa karbonylowa)	2,21
R _O (eter)	1,64
R _O (grupa hydroksylowa)	1,53
R _{Cl}	5,97
I (wiązanie podwójne)	1,73
I (wiązanie potrójne)	2,40

Tabela 2. Refrakcje wiązań dla żółtej linii sodowej

Refrakcje wiązań	R _D
C-H	1,68
C-N	1,54
C-Cl	6,53
C-C	1,29
C=C	4,16
C-O	1,54
C=O	3,38
O-H (alkohole)	1,66
O-H (kwasy)	1,80

Addytywność refrakcji pozwala również na wyznaczanie składu mieszaniny substancji. Jeśli wzajemne oddziaływania składników roztworu nie zmieniają w istotny sposób polaryzowalności ich cząsteczek, to refrakcje składników są addytywne:

$$R_m = \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \cdot \frac{M_m}{d_m} = \sum_i x_i R_i$$

gdzie: n_m jest współczynnikiem załamania mieszaniny (roztworu), R_m jest refrakcją molową mieszaniny, d_m jest gęstością mieszaniny, R_i jest refrakcją czystego składnika, $M_m = \sum_i x_i M_i$, przy czym M_i oznacza masę molową składnika, x_i jego ułamek molowy w układzie.

Dla układu dwuskładnikowego otrzymamy:

$$R_m = x_1 R_1 + x_2 R_2$$

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

Podstawiając $x_1 = 1 - x_2$, obliczamy ułamek molowy x_2 składnika roztworu.

Skład roztworu dwuskładnikowego możemy również wyznaczyć na podstawie refrakcji właściwej roztworu, r_m :

$$r_m = \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_m}$$

i refrakcji właściwych składników roztworu:

$$r_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \quad r_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2}$$

Z addytywności refrakcji wynika, że

$$r_m = x_1 r_1 + x_2 r_2 = x_1 r_1 + (1 - x_1) r_2$$

Na podstawie powyższych równań możemy wyznaczyć ułamek molowy.