

УДК 537.226.83:535.324.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПО СВЕТОРАССЕЯНИЮ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

Шуваева О.В.

ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», Тула, e-mail: shuvaeva9@rambler.ru

Предложена методика определения показателя преломления органически жидкостей (n-спиртов) для желтой линии натрия на основе данных о светорассеянии в электростатическом поле высокой напряженности, которая позволяет получать результаты с приемлемой степенью точности в интервале температур 10...60 °С. Предложен способ расчета показателя преломления n_D в зависимости от числа атомов углерода в молекуле n-спирта.

Ключевые слова: показатель преломления, n-спирты, электрическое поле высокой напряженности, светорассеяние

CALCULATION OF OPTICAL CONSTANTS OF THE ORGANIC LIQUIDS IN TERMS OF THE DATA OF LIGHT TRANSMISSION IN ELECTRIC FIELD OF HIGH VOLTAGE

Shuvaeva O.V.

Tula State University, Tula, e-mail: shuvaeva9@rambler.ru

A new method of calculation of the indexes of refraction of n-alcohols for the yellow line of Na on the basis of a data of light transmission in the strong electric field are proposed for the temperature interval 10...60 °C are proposed. A calculation scheme for quantitative estimation of the indexes of refraction in dependence of the quantity carbons atoms in the molecule of n-alcohol are developed.

Keywords: index of refraction, n-alcohols, high-strength electric field, light transmission

Разработка новых точных методов расчета физико-химических констант органических соединений (показателей преломления, температур кипения и плавления, относительной плотности и др.) является актуальной задачей современной науки. Одним из важнейших применений является их прямое сопоставление со справочными данными при идентификации неизвестных веществ. Несмотря на широкое применение хромато-спектральных методов исследования, исключающих затраты на выделение и очистку веществ, недопустимо полностью отрицать необходимость экспериментального определения и теоретического расчета физико-химических констант, так как они могут быть использованы для оценки других характеристик органических соединений [3], включая хроматографические индексы удерживания.

Цель исследования. Целью настоящей работы является развитие методики, предложенной в работах [8 – 9], для расчета показателя преломления n-спиртов для желтой линии натрия (n_D) в широком интервале температур. Анализ литературных данных показал, что приводимые значения n_D , как правило, имеют невысокую точность, недостаточную для расчета аналитических параметров [2].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны жидкие n-спирты пропанол-1 (C_3H_8O), бутанол-1 ($C_4H_{10}O$), пентанол-1 ($C_5H_{12}O$) и гексанол-1 ($C_6H_{14}O$), наиболее широко используемые в качестве растворителей. Предложенная в данной работе методика расчета показателя преломления основана на явлении уменьшения светопропускания исследуемых жидкостей в электростатическом поле высокой напряженности, экспериментально установленном в работе [10] где было доказано, что установленное уменьшение светопропускания происходит за счет рассеяния света по механизму Рэлея. Для расчета показателей преломления n_D для желтой линии натрия любых гомологов ряда n-спиртов были использованы результаты работы [10] (в частности, зависимость светопропускания n-спиртов от температуры на длине волны $l = 540$ нм и значения показателей преломления для n-спиртов на длине волны $l = 589,3$ м).

Показатель преломления n_D n-спиртов для желтой линии натрия выражали из закона рассеяния Рэлея [10]:

$$n_D = \left[\sqrt{\frac{k \cdot (T_0 - T) \cdot r^2 \cdot \lambda^4 \cdot N_1}{b \cdot V \cdot T_0} + 1} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где k – поправочный коэффициент ($k = 3,2149$), $T_0 = 100\%$ – начальное светопропускание жидкости, не подвергавшейся воздействию электростатического

поля; T – светопропускание, которое устанавливалось в жидкости в результате воздействия на нее электростатического поля, %; V – рассеивающий объем; n_D – показатель преломления исследуемой жидкости для желтой линии натрия; b – коэффициент пропорциональности, устанавливаемый экспериментально; r – расстояние от центра рассеивающего объема V до точки наблюдения, м; l – длина волны света, м; N_1 – число Лашмидта.

При расчетах рассеивающий объем исследуемых жидкостей V принимали равным 18,48 мл, расстояние от центра рассеивающего объема до точки наблюдения $r = 0,0225$ м, начальное светопропускание $T_0 = 100\%$.

Величину изменения показателя преломления Δn (электрострикционный эффект) в электростатическом поле высокой напряженности оценивали по формуле [1]:

$$\Delta n = \frac{n}{4 \cdot \pi \cdot \beta_t} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_t^2 \cdot E^2,$$

где β_t – коэффициент изотермической сжимаемости жидкости, E – напряженность электростатического поля в жидкости, рассчитанная в работе [10]. Для большинства жидкостей (для n -спиртов в том числе), как следует из работы [1], $\beta_t \approx 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, $\frac{\partial n}{\partial p} \approx 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, откуда $\Delta n \approx 10^{-10}$. Фотоэлектроколориметрический метод измерения светопропускания позволяет рассчитать значение показателя преломления с точностью до четвертого знака после запятой, поэтому изменение показателя преломления

Δn в электростатическом поле является величиной второго порядка малости, и им можно пренебречь.

Для установления закономерности изменения показателя преломления для желтой линии натрия n -спиртов при переходе от одного члена гомологического ряда к другому по результатам расчета показателя преломления n_D по формуле (1) для температур $10 \dots 60^\circ\text{C}$ были построены зависимости $n_D = f(N_c)$, где N_c – число атомов углерода в молекуле n -спирта:

$$\begin{aligned} n_D(10) &= 0,0387 \ln(N_c) + 1,3500; \\ n_D(20) &= 0,0427 \ln(N_c) + 1,3389; \\ n_D(30) &= 0,0456 \ln(N_c) + 1,3309; \\ n_D(40) &= 0,0443 \ln(N_c) + 1,3287; \\ n_D(50) &= 0,0470 \ln(N_c) + 1,3200; \\ n_D(60) &= 0,0480 \ln(N_c) + 1,3152. \end{aligned} \quad (2)$$

Вычисление параметров зависимости $y = a \ln(x) + b$ проводилось методом наименьших квадратов. Логарифмический характер полученных зависимостей объясняется тем, что существуют предельные значения показателя преломления n_D (μ)[3].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты сравнения показателей преломления n -спиртов рассчитанных по формуле (1) со справочными значениями [6] и экспериментальными результатами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели преломления жидких n -спиртов для желтой линии натрия, рассчитанные по формуле (1)

Жидкость	$t = 10^\circ\text{C}$			$t = 20^\circ\text{C}$			
	b	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$	b	$n_{\text{Дсправ}} [6]$	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2,6079	1,3914	0,11	2,4103	1,3854	1,3845	0,06
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	3,4900	1,4059	0,19	3,4793	1,3993	1,4010	0,12
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	5,2695	1,4104	0,00	5,2709	1,4064	1,4069	0,04
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	5,5689	1,4196	0,00	5,4595	1,4158	1,4162	0,03
Жидкость	$t = 30^\circ\text{C}$			$t = 40^\circ\text{C}$			
	b	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$	b	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2,3975	1,3809	0,05	2,3978	1,3763	0,05	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	3,4800	1,3955	0,07	3,4804	1,3927	0,07	
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	5,2722	1,4017	0,06	5,2732	1,3981	0,05	
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	5,5712	1,4140	0,14	5,5734	1,4083	0,00	
Жидкость	$t = 50^\circ\text{C}$			$t = 60^\circ\text{C}$			
	b	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$	b	$n_{\text{Драсч}}$	$\Delta, \%$	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2,3980	1,3716	0,16	2,3900	1,3683	0,13	
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	3,4811	1,3870	0,00	3,4814	1,3841	0,02	
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	5,2743	1,3945	0,04	5,2754	1,3913	0,01	
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	5,5745	1,4054	0,17	5,5762	1,4010	0,11	

Показатель преломления температуре 20 °С ($n_D(20)$) сравнивается со справочными значениями этой величины. Показатели преломления n_D для остальных температур сравниваются с экспериментальными значениями, полученными в работе [10]. Коэффициенты пропорциональности b рассчитаны на основании данных о светопропускании T , % n -спиртов в электроста-

тическом поле высокой напряженности, приведенных в работе [10], и справочных значений показателя преломления $n_D(20)$ [6].

Результаты сравнения показателей преломления n -спиртов рассчитанных по формуле (2) со справочными значениями [6] и экспериментальными результатами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели преломления n -спиртов для желтой линии натрия в интервале температур 10...60 °С, рассчитанные по формулам (2)

N_C	$t = 10^\circ\text{C}$		$t = 20^\circ\text{C}$		$t = 30^\circ\text{C}$	
	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %
3	1,3925	0,19	1,3858	0,03	1,3810	0,04
4	1,4036	0,04	1,3981	0,08	1,3941	0,09
5	1,4123	0,13	1,4076	0,08	1,4042	0,12
6	1,4193	0,02	1,4154	0,03	1,4126	0,04
7	1,4253	–	1,4219	0,09	1,4196	–
8	1,4350	–	1,4278	0,12	1,4257	–
9	–	–	1,4327	0,11	1,4311	–
10	–	–	1,4372	0,00	1,4359	–
11	–	–	1,4413	0,15	1,4402	–
N_C	$t = 40^\circ\text{C}$		$t = 50^\circ\text{C}$		$t = 60^\circ\text{C}$	
	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %	$n_{D\text{расч}}$	Δ , %
3	1,3773	0,03	1,3716	0,16	1,3679	0,17
4	1,3901	0,11	1,3852	0,13	1,3817	0,16
5	1,3999	0,08	1,3956	0,05	1,3925	0,08
6	1,4081	0,02	1,4042	0,08	1,4012	0,12
7	1,4149	–	1,4115	–	1,4086	–
8	1,4208	–	1,4177	–	1,4150	–
9	1,4260	–	1,4233	–	1,4207	–
10	1,4307	–	1,4282	–	1,4257	–
11	1,4349	–	1,4327	–	1,4303	–

Как следует из табл. 1 и 2, погрешности расчета показателя преломления для желтой линии натрия n -спиртов в гомологическом ряду в интервале температур 10...60 °С составляют 0,00...0,19%. Сред-

няя погрешность оценки $n_D(20)$ составляет 0,06%, а максимальная погрешность имеет значение 0,15% (для ундеканоло-1). Это может быть связано с тем, что его температура плавления составляет 19 °С.

Известные на сегодняшний момент эмпирические уравнения [5, 7] для оценки $n_D(20)$ приводят к максимальным погрешностям, лежащим в пределах 1...6%. Расчетные схемы для оценки $n_D(20)$ [3] в гомологических рядах некоторых органических соединений дают погрешности, лежащие в пределах 0,00...0,17%, что сопоставимо с погрешностями, полученными в данной работе.

Заключение

Предложенная в работе методика расчета показателя преломления *n*-спиртов обеспечивает приемлемую точность в интервале температур 10...60 °С. Схема расчета показателя преломления n_D в зависимости от числа атомов углерода в молекуле *n*-спирта позволяет избежать трудоемких экспериментов. Дальнейшее совершенствование предложенной методики расчета возможно путем определения предельного значения показателя преломления $n_D(\mu)$ для различных температур.

Список литературы

1. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – М.: Наука, 1989. – 280 с.

2. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.

3. Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г. Расчет показателей преломления и относительных плотностей в гомологических рядах органических соединений // ЖФХ. 2000. Том 74, № 11. С. 2101 – 2106.

4. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 404 с.

5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / пер с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

6. Справочник химика. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. – Л.: Изд-во Химия, 1971. Т. 1. 1072 с.

7. Столяров Е.Ф., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. – М.: Химия, 1976. 112 с.

8. Шуваева О.В. Расчет диэлектрической проницаемости жидкостей на основании данных о светопропускании в электрическом поле высокой напряженности // Изв. ТулГУ. Сер. Электрофизикохимические воздействия на материалы. 2005. Вып. 6. С. 98–105.

9. Шуваева О. В. Расчет молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *n*-алканов и *n*-спиртов // ЖФХ. 2007. Том 81, № 5. С. 919 – 922.

10. Шуваева О.В. Оптико-поляризационные эффекты в жидких диэлектриках при действии электрического поля высокой напряженности: дис. ... канд. техн. наук. Тула: ТулГУ, 2004. 264 с.