

УДК 537.226.83:535.324.1

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЖИДКИХ Н-АЛКАНОВ ДЛЯ ЖЕЛТОЙ ЛИНИИ НАТРИЯ

Шуваева О.В.

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

Развита методика расчета показателей преломления в гомологическом ряду жидких н-алканов для желтой линии натрия при температуре 20 °С на основе данных о светорассеянии в электростатическом поле высокой напряженности. Предложен способ расчета показателя преломления n_D^{20} в зависимости от числа атомов углерода в молекуле н-алкана, позволяющий получать результаты с приемлемой степенью точности.

Ключевые слова: показатель преломления, н-алканы, электростатическое поле высокой напряженности, светорассеяние

CALCULATION OF THE INDEXES OF REFRACTION OF LIQUID N-ALKANES FOR THE YELLOW LINE OF NA

Shuvaeva O.V.

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

A new method of calculation of the indexes of refraction of n-alkanes 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 of 20 °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-alkane are developed.

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

Теоретические методы расчета такой оптической характеристики жидкостей, как показатель преломления, являются в настоящее время одними из самых перспективных, поскольку исключают необходимые затраты на выделение и очистку исследуемых жидкостей. Анализ литературных данных показал, что большинство имеющихся в справочной литературе значений показателей преломления органических жидкостей для желтой линии натрия при температуре 20 °С характеризуются невысокой точностью, что не позволяет применять их для расчета некоторых аналитических параметров. Для большого числа жидкостей значения n_D^{20} отсутствуют [1, 3].

Цель исследования. Целью настоящей работы является отработка и развитие методики, предложенной в работах [5 – 6], для расчета показателя преломления жидких н-алканов для желтой линии натрия при температуре 20 °С (n_D^{20}) в гомологическом ряду.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны жидкие н-алканы: н-нонан (C_9H_{20}), н-декан ($C_{10}H_{22}$), н-ундекан ($C_{11}H_{24}$), н-додекан ($C_{12}H_{26}$), н-тридекан ($C_{13}H_{28}$), н-тетрадекан ($C_{14}H_{30}$), н-гексадекан ($C_{16}H_{34}$). Выбор объектов исследования обусловлен следующими причинами. Н-алканы находят широкое применение в качестве растворителей. Кроме того, жидкие н-алканы хорошо и всесторонне изучены. Значения их показателей преломления для желтой линии натрия при температуре $t = 20$ °С являются справочными данными [3] за исключением небольшого числа

жидкостей в гомологическом ряду (в частности, значение n_D для н-тридекана приведено для температуры 16,8 °С, а n_D^{20} для н-тетрадекана является неоправданно завышенным). Поэтому сравнение справочных и экспериментальных значений n_D^{20} позволит минимизировать систематические погрешности и оценить суммарную случайную погрешность предлагаемой методики.

Данная методика расчета показателя преломления основана на явлении уменьшения светопропускания исследуемых жидкостей в электростатическом поле высокой напряженности, экспериментально установленном в работе [7], которое происходит за счет рассеяния света по механизму Рэлея. Для расчета показателей преломления n_D^{20} любых жидких гомологов ряда н-алканов были использованы результаты работы [7], в частности, значения светопропускания четырех исследуемых н-алканов (н-нонан, н-декан, н-ундекан, н-додекан) на длине волны $\lambda = 589,3$ м. Были также проведены исследования светопропускания н-тридекана, н-тетрадекана и н-гексадекана на длине волны $\lambda = 589,3$ м. Жидкие н-алканы с меньшим числом атомов углерода в молекулах (н-гексан и н-гептан), как показал эксперимент [7], не могут быть исследованы фотоэлектроколориметрическим методом, поскольку являются сильно летучими и не позволяют получать статистически стабильные результаты по светорассеянию в электростатическом поле высокой напряженности.

Показатель преломления n_D^{20} н-алканов выражали из закона рассеяния Рэлея [5]:

$$n_D^{20} = \left(\sqrt{\frac{(T_0 - T)r^2\lambda^4 N_1}{bVT_0} + 1} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $T_0 = 100\%$ – начальное светопропускание жидкости, не подвергавшейся воздействию электростатиче-

ского поля; T – светопропускание, которое устанавливалось в жидкости в результате воздействия на нее электростатического поля, %; r – расстояние от центра рассеивающего объема V до точки наблюдения, м; λ – длина волны света, м; N_1 – число Лошмидта; b – коэффициент пропорциональности, устанавливаемый экспериментально [5]; V – рассеивающий объем.

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 $T_0 = 100\%$.

Как показано в работе [7], 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 расчета показателя преломления n_D^{20} для желтой линии натрия жидких n -алканов, не исследуемых в работе, была построена зависимость $n_D^{20} = f(N_c)$,

(N_c – число атомов углерода в молекуле n -алкана), где были использованы результаты расчета n_D^{20} по формуле (1):

$$n_D^{20} = 0,0594 \ln(N_c) + 1,2726. \quad (2)$$

Вычисление параметров зависимости $y = a \ln(x) + b$ проводилось методом наименьших квадратов. Логарифмический характер полученных зависимостей объясняется тем, что существуют предельные значения показателя преломления $n_D(\infty)$ [1].

Результаты исследования и их обсуждение

Значения показателей преломления жидких n -алканов для желтой линии натрия n_D^{20} , рассчитанные по формуле (1) с использованием экспериментальных данных по светорассеянию исследуемых жидкостей в электростатическом поле высокой напряженности, приведены в табл. 1. Здесь они сравниваются со справочными данными [3].

Таблица 1

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

Название жидкости	Химическая формула	$n_{D\text{экс}}^{20}$	$n_{D\text{справ}}^{20}$	$D, \%$
н-нонан	C_9H_{20}	1,4054	1,4054	0,00
н-декан	$C_{10}H_{22}$	1,4121	1,4120	0,007
н-ундекан	$C_{11}H_{24}$	1,4184	1,4173	0,078
н-додекан	$C_{12}H_{26}$	1,4213	1,4209	0,028
н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	1,4249	–	–
н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	1,4294	1,4459	1,14
н-гексадекан	$C_{16}H_{34}$	1,4373	1,4345	0,194

Как следует из табл. 1, погрешности расчета показателя преломления для желтой линии натрия жидких n -алканов в гомологическом ряду при температуре 20°C составляют $0,000 \dots 0,194\%$, что не превышает максимальных погрешностей экспериментального определения и расчетных значений n_D^{20} , предложенных другими авторами [1] и способных достигать $0,200\%$. Сказанное не относится к н-тетрадекану, для которого погрешность расчета n_D^{20} оказалась равной $1,14\%$. Это связано с тем, по мнению автора, данное справочное значение

является сильно завышенным. Свойства химических соединений в гомологическом ряду, например, показатель преломления, изменяются от одного члена ряда к другому, по мере увеличения атомов углерода в молекулярной цепи. Поэтому, очевидно, показатель преломления н-тетрадекана не может быть выше, чем н-гептадекана, при одинаковой длине волны и температуре.

Результаты сравнения показателей преломления n -алканов n_D^{20} , рассчитанных по формуле (2), со справочными значениями [3] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели преломления n -алканов для желтой линии натрия при температуре 20°C , рассчитанные по формулам (2)

N_c	$n_{D\text{расч}}^{20}$	$n_{D\text{справ}}^{20}$	$D, \%$
6	1,3790	1,3750	0,290
7	1,3881	1,3876	0,033
8	1,3961	1,3977	0,098
15	1,4355	–	–
17	1,4408	1,4405	0,019

Известные на сегодняшний момент эмпирические уравнения [2, 4] для оценки n_D^{20} приводят к максимальным погрешностям, лежащим в пределах 1...6%. Расчетные схемы для оценки n_D^{20} [1] в гомологических рядах некоторых органических соединений дают погрешности, лежащие в пределах 0,00...0,17%, что сопоставимо с погрешностями, полученными в данной работе.

Заклучение

Предложена методика расчета показателя преломления жидких n-алканов для желтой линии натрия при температуре 20 °С, которая обеспечивает приемлемую точность, не превышающую 0,200%. Развита схема расчета показателя преломления n_D^{20} в зависимости от числа атомов углерода в молекуле n-алкана, что позволяет избежать трудоемких экспериментов. Предложенную методику расчета предполагается развить для получения значения показателей преломления органических жидкостей для других длин волн.

Список литературы

1. 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.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / пер с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
3. Справочник химика. Аналитическая химия, спектральный анализ, показатели преломления / под. ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1967. Т. 4. 920 с.
4. Столяров Е.Ф., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. – М.: Химия, 1976. – 112 с.
5. Шуваева О.В. Расчет оптических характеристик неполярных жидкостей по данным о светопропускании в электростатическом поле высокой напряженности // Естественные и технические науки. 2009. № 6. С. 45-47.
6. Шуваева О.В. Определение оптических характеристик органических жидкостей по светорассеянию в электростатическом поле высокой напряженности // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 12. С 43–47.
7. Шуваева О.В. Оптико-поляризационные эффекты в жидких диэлектриках при действии электрического поля высокой напряженности: дис. ... канд. техн. наук. Тула: ТулГУ, 2004. 264 с.