



北京大学
PEKING UNIVERSITY

稀溶液法测定极性分子的偶极矩

刘松瑞 2100011819

组号：24 组内编号：5

化学与分子工程学院

实验日期：2023 年 12 月 14 日

温度：18.0 °C

大气压强：102.21 kPa

摘要：本实验通过稀溶液法测定正丁醇的偶极矩，通过测定密度和电容，求出其总摩尔极化度为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$ ；利用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，进而求出其电子极化度也就是摩尔折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。进一步计算其偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。实验的误差主要来自于电容的测量和实验的原理误差，可以通过减小实验体系的浓度，维持实验温度为一定值，来提高偶极矩的测量准确性。

关键词：偶极矩 正丁醇 介电常数 折射率

1 引言

1.1 实验目的、原理与方法

实验目的、原理与方法详见预习报告图 1。^[1]

[实验目的]

- 测定 $n\text{-BuOH}$ 的偶极矩
- 了解偶极矩与分子极性关系
- 掌握测定原理与方法

[实验原理]

偶极矩定义为:

$$\mu = q \cdot l$$

极性分子总摩尔极化率为原子极化 P_A 、电子极化 P_E 与转向极化 P_R 之和, 与介电常数 ϵ 有关

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

在不同频率的电场中, 有不同类型的极化的松弛时间, 可分离出摩尔极化, 其中 P_A 可忽略, 在静电场中, $P = P_E + P_R$, 在 $f > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 的电场中 $P = P_E$

此时 P_E 以摩尔折射度 R 表示:

$$P_E = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}$$

在 $f < 10^9 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 的电场中则 P 在光波下测 R 即得

$$M = 12.81 \sqrt{(P - R) \cdot D}$$

在稀溶液中

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \times \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{1,2}} = x_1 \bar{P}_1 + x_2 \bar{P}_2$$

测出以不同溶液浓度为介质时的电容, 可由 $C_{\text{样}} = C_{\text{样}} + C_{\text{分}}$ 计算 $C_{\text{样}}$, 由 $\epsilon = C/C_0$ 计算溶液的 $\epsilon_{1,2}$, 从而计算 $P_{1,2}$, 由此求出 \bar{P}_2 外推得 $x_2 = 0$ 时的 \bar{P}_2^{∞} , 从而计算 μ .

[实验方法]

以电容测量与计算的摩尔极化率, 以折射率法测定样品的电子极化率, 从而确定偶极矩

图 1: 实验的目的与原理

2 实验部分

2.1 实验步骤

实验步骤详见预习报告图 2。

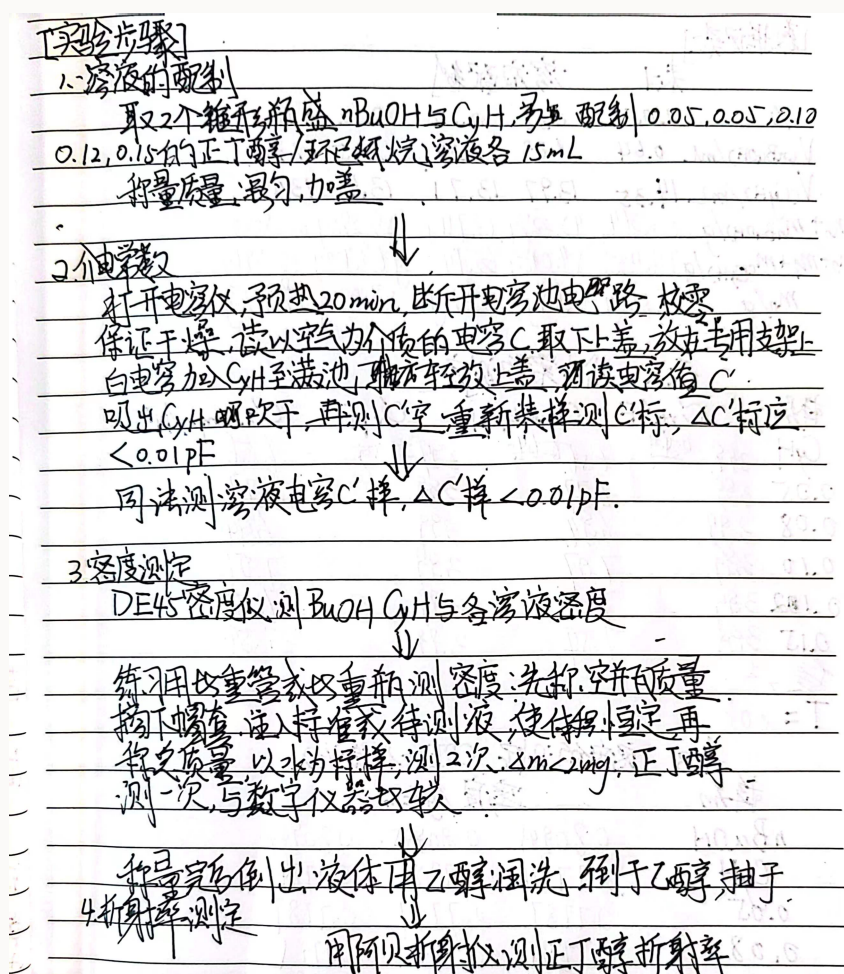


图 2: 实验的目的与原理

2.2 仪器与药品

1. 试剂

正丁醇, 环己烷, 丙酮, 乙醇。

2. 仪器

PCM-1 型精密电容测量仪, 电容池, 注射器, 洗耳球, 50 mL 磨口锥形瓶 (7 个), 滴管, 吸量管, 烧杯 (50 mL, 200 mL 各 1 个), 电子天平, 阿贝折射仪, 循环水真空泵, DE45 型数字密度计, D50 型数字密度计。

3 实验现象与数据处理

3.1 溶液配制

配置不同浓度的正丁醇溶液，实验记录空瓶重，加入正丁醇的瓶重与加入正丁醇与环己烷的瓶重。可以计算瓶中正丁醇与环己烷的重量与正丁醇摩尔分数，列于表 1 中

$$x = \frac{m_{BuOH}/M_{BuOH}}{m_{BuOH}/M_{BuOH} + m_{CyH}/M_{CyH}} \quad (1)$$

表 1: 称量数据和各溶液的摩尔分数

x_0	V_{BuOH}	V_{CyH}	m_{BuOH}	m_{CyH}	x
0.05	0.64	14.35	0.590	13.710	0.049
0.08	1.03	13.97	0.950	12.940	0.078
0.10	1.29	13.71	1.190	12.420	0.098
0.12	1.55	13.45	1.430	11.900	0.117
0.15	1.95	13.05	1.800	11.100	0.149

3.2 电容测量与介电常数计算

通过实验测得电容的实验数据列于表 2。

表 2: 以不同物质为介质的电容数值

x	C'_0/pF	C'_{sample}/pF	C'_0/pF	C'_{sample}/pF	$\overline{C'_{sample}}/pF$
0.000	3.99	6.56	3.99	6.56	6.56
0.049	3.99	6.77	3.99	6.77	6.77
0.078	3.99	6.94	3.99	6.94	6.94
0.098	3.99	7.07	3.99	7.07	7.07
0.117	3.99	7.20	3.99	7.20	7.20
0.149	3.99	7.54	3.99	7.54	7.54

环己烷的相对介电常数可以由经验公式给出，并将其作为标准介电常数

$$\epsilon_{CyH} = 2.023 - 0.0016(T - 293) = 2.026 \text{ pF} = \epsilon_{standard} \quad (2)$$

实测平均空气电容可以计算得到

$$C'_{air} = \bar{C}'_0 = 3.99 \text{ pF}$$

分布电容为

$$C_d = C'_{air} - \frac{\overline{C'_{standard}} - C'_{air}}{\epsilon_{standard} - 1} = 1.49 \text{ pF} \quad (3)$$

又由于

$$C_{sample} = \overline{C'_{sample}} - C_d \quad (4)$$

由公式4，可以推导

$$\varepsilon = \frac{C_{sample}}{C_{air}} = \frac{\overline{C'_{sample}} - C_d}{\overline{C'_{air}} - C_d} \quad (5)$$

可以计算各个溶液的相对介电常数，如表 3 所示。

表 3: 以不同物质为介质的介电常数

x	ε
0.000	2.0262
0.049	2.110053
0.078	2.177934
0.098	2.229843
0.117	2.281752
0.149	2.417514

3.3 密度测量

表 4: 环己烷、正丁醇和不同浓度溶液的密度

x	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		$\bar{\rho}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
0.000	0.7784	0.7784	0.7784	0.7784
0.049	0.7787	0.7787	0.7787	0.7787
0.078	0.7791	0.7791	0.7791	0.7791
0.098	0.7794	0.7795	0.7795	0.7795
0.117	0.7797	0.7798	0.7798	0.7798
0.149	0.7803	0.7804	0.7804	0.7804
1.000	0.80945	0.80945	0.80944	0.80945

测量密度时，测量纯正丁醇时首先使用了 DE45 型数字密度计，测量其他样品时，由于仪器被占用，使用 D50 型数字密度计。得到的结果如表 4，表中可以看出 DE45 型数字密度计较为精准，可以确定溶液的密度至五位有效数字，D50 型数字密度计可以确定溶液的密度至四位有效数字。

此外，还使用了密度计来测量了正丁醇的密度。查阅文献^[2]，可以得到水在 18 °C 时，密度为 0.99860 g/cm³。由公式

$$\rho_{\text{BuOH}} = \frac{m_{\text{BuOH}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.817 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (6)$$

可以计算得到正丁醇密度为 $0.8173 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。与机器测量结果相近，误差可能来源于未能干燥完全、与称量误差等。

表 5: 比重管测定正丁醇密度

	m_0/g	$m_{(l)} + m_0/\text{g}$	$m_{(l)}/\text{g}$
H ₂ O	20.840	25.345	4.505
H ₂ O	20.840	25.344	4.504
BuOH	20.841	24.523	3.682

3.4 折射率的测量

使用阿贝折射仪测定折射率的结果如下表 6 所示，可以得到正丁醇的折射率为 1.4012° 。

表 6: 正丁醇的折射率测量

	α_{BuOH}	$\overline{\alpha_{BuOH}}$
1	1.4012	
2	1.4011	1.4012
3	1.4012	

因此，我们可以计算正丁醇的折射度，正丁醇的电子极化度可以使用折射度来表示。笔者选取机器测量的密度计算，公式为

$$P_E = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = 2.2281 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

因此，我们得到正丁醇的折射度为 $2.2281 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.5 偶极矩计算

作出 $\varepsilon - x$ 与 $\rho - x$ 图，线性方程如下表所示。

$$\varepsilon = 1.94 \pm 0.03 + (3.0 \pm 0.3) * x \quad R^2 = 0.95$$

$$\rho = 0.77783 \pm 0.00006 + (0.0168 \pm 0.0006) * x \quad R^2 = 0.995$$

得到两条直线的截距与斜率

$$\varepsilon_1 = 1.94 \pm 0.03 \quad a = 3.0 \pm 0.3$$

$$\rho_1 = 0.77783 \pm 0.00006 \text{ kg/m}^3 \quad b = 0.0168 \pm 0.0006 \text{ kg/m}^3$$

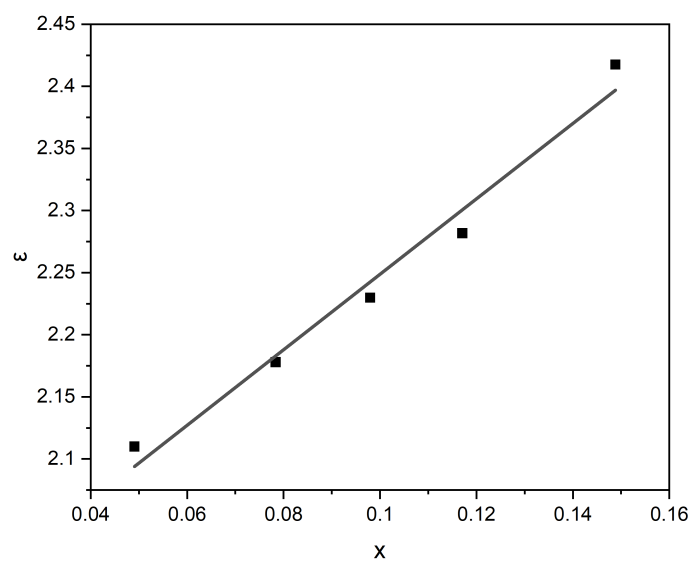


图 3: 相对介电常数与浓度关系

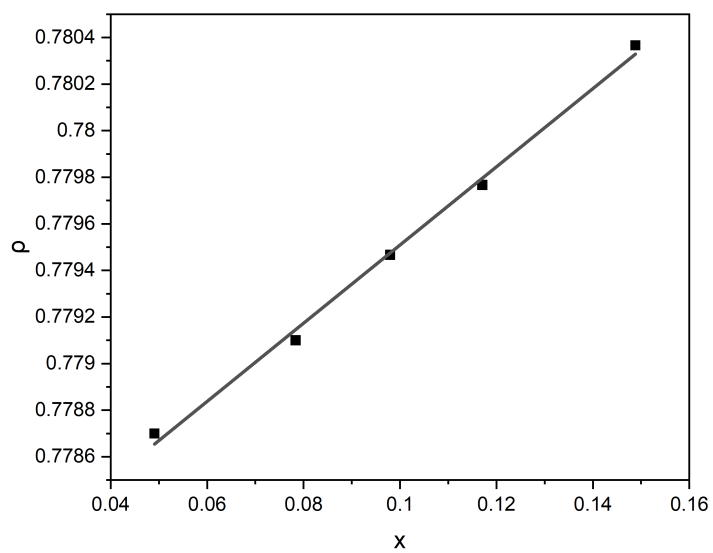


图 4: 密度与浓度关系

由公式

$$\bar{P}_2^\infty = A(M_2 - bB) + aC \quad (8)$$

其中

$$A = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \times \frac{1}{\rho_1} = 3.06 \times 10^{-4} m^3/kg$$

$$B = \frac{M_1}{\rho_1} = 1.082 \times 10^{-4} m^3/mol$$

$$C = \frac{3M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} = 2.09 \times 10^{-5}$$

因此代入公式 8 ,

$$\bar{P}_2^\infty = A(M_2 - bB) + aC = 8.48 \times 10^{-5} m^3/mol$$

得到 \bar{P}_2^∞ 为 $8.48 \times 10^{-5} m^3/mol$, 由公式

$$\mu = 12.81 \sqrt{(\bar{P}_2^\infty - R)T} = 1.72 D \quad (9)$$

得到正丁醇的偶极矩为 1.72 D。由文献^[2], 正丁醇的偶极矩为 1.66 D, 实验值与理论值有一定偏差, 误差分析详见讨论部分。

4 实验结果与讨论

4.1 讨论

4.1.1 误差分析

实验中计算了正丁醇的折射度, 计算其误差为

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} = 2.2281 \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\sigma_R = \sqrt{(\sigma_n \frac{\partial R}{\partial n})^2 + (\sigma_\rho \frac{\partial R}{\partial \rho})^2} = 7 \times 10^{-9} m^2 \cdot mol^{-1}$$

因此, 我们得到正丁醇的折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} m^2 \cdot mol^{-1}$

计算 \bar{P}_2^∞ 误差为

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{P}_2^\infty} &= \sqrt{(\sigma_a \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial a})^2 + (\sigma_b \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial b})^2 + (\sigma_{\varepsilon_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \varepsilon_1})^2 + (\sigma_{\rho_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \rho_1})^2} \\ &= \sqrt{(\sigma_a C)^2 + (\sigma_b AB)^2 + (\sigma_{\varepsilon_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \varepsilon_1})^2 + (\sigma_{\rho_1} \frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial \rho_1})^2} \end{aligned}$$

$$\sigma_{\varepsilon_1} = 0.03 \quad \sigma_a = 0.3$$

$$\sigma_{\rho_1} = 0.00006 \text{ kg/m}^3 \quad \sigma_b = 0.00006 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma_{\bar{P}_2^\infty} = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

得到 \bar{P}_2^∞ 为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$\sigma_\mu = \sqrt{(\sigma_{\bar{P}_2^\infty} \frac{\partial \mu}{\partial \bar{P}_2^\infty})^2 + (\sigma_R \frac{\partial \mu}{\partial R})^2} = 0.08D$$

因此偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。

4.2 误差讨论

得到正丁醇的偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。由文献^[2]，正丁醇的偶极矩为 1.66 D，实验值的误差与偏差都很大，可能的原因如下

1. 本实验在计算中忽略了原子极化率，在总摩尔极化率中原子极化率大概占 5.1%，因此将引入较大的偏差，如果假设原子极化率占诱导极化率的 5%，则偶极矩为

$$\mu = 12.81 \sqrt{(\bar{P}_2^\infty \times 0.9 - R)T} = 1.67D$$

这样修正与结果相近，但是原子极化率比例不易确定。

2. 本实验在计算中认为溶液均为理想溶液。理想溶液近似仅对稀溶液成立但是本实验中摩尔分数最大为 0.15。因此会明显偏离理想溶液，在图 3 与图 4 中可以看出溶液在摩尔分数为 0.15 时在一定程度上偏离拟合直线。观察两条拟合曲线可以发现，拟合出来是接近二次曲线关系，这可能是溶液配制较浓导致的，因此，可以考虑将溶液的浓度梯度降低一些，可能会有更好的结果。
3. 本次实验的主要误差来源为电容的测量误差。

$$\sigma_{\varepsilon_1} = 0.03 \quad \sigma_a = 0.3$$

造成误差的原因是计算得到的相对介电常数的线性关系不好。可能的原因是溶液配制较浓，偏离理想溶液以及精密电容测量仪本身的误差较大。测量时的吹风机使得溶剂蒸发带走热量，降低了温度，也会引入误差。

4. 温度对实验的影响也较大，经过测量，实验室的室温为 18 °C，若使用 D50 型数字密度计，测量时温度为 20 °C。使用阿贝折射仪时，由于靠近门口，测量温度为 14 °C。在进行不同实验步骤时，温度差异较大，都会给实验带来一定的误差。文献中给出的偶极矩值均为在 25 °C 下的结果，也会对精度造成影响。

4.3 结论

本实验通过稀溶液法测定正丁醇的偶极矩，利用 D50 型与 DE45 型数字密度仪和精密电容测量仪来测定正丁醇溶液的密度和电容，从而求出其总摩尔极化度为 $(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$ ；利用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，进而求出其电子极化度也就是摩尔折射度为 $(2.2281 \pm 0.0007) \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。进一步计算其偶极矩为 $(1.72 \pm 0.08)D$ 。通过对实验结果的误差分析可知，实验的误差主要来自于电容的测量和实验的原理误差，可以通过减小实验体系的浓度，维持实验温度为一定值，来提高偶极矩的测量准确性。

5 附录

数据记录

表1 溶液配制					
x	0.05	0.08	0.10	0.12	0.15
$V(\text{CnBuOH})/\text{mL}$	0.64	1.03	1.29	1.55	1.85
$V(\text{CyH})/\text{mL}$	14.35	13.97	13.71	13.45	13.05
$m_0 + m(\text{CnBuOH})/\text{g}$	63.364g	43.229g	63.711g	59.290g	60.505g
$m_0 + m_1 + m(\text{CyH})/\text{g}$	74.430g	54.048g	63.74353g	69.702g	70.591g
m_0/g	62.861g	42.419g	62.693g	58.083g	58.952g

表2 介电常数测定				
样品	C_{ref}/pF	$C_{\text{sample}}/\text{pF}$	C_{ref}/pF	$C_{\text{sample}}/\text{pF}$
CyH	3.99	6.56	3.99	6.56
0.05	3.99	6.77	3.99	6.77
0.08	3.99	6.94	3.99	6.94
0.10	3.99	7.07	3.99	7.07
0.102	3.99	7.20	3.99	7.20
0.15	3.99	7.54	3.99	7.54
$T = 20.0^\circ\text{C}$				

表3 密度的测定 (CDE45仪器法)			
样品	密度/ g/cm^3		
nBuOH	0.80945	0.80945	0.80944
CyH	0.7784	0.7784	0.7784
0.05	0.7787	0.7787	0.7787
0.08	0.7791	0.7791	0.7791
0.10	0.7794	0.7795	0.7795
0.12	0.77987	0.7798	0.7798
0.15	0.7803	0.7804	0.7804

图 5: 数据记录图片

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 5.
- [2] WEAST, ROBERTC. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC handbook of chemistry and physics, 1988.