

物理化学实验: 分子偶极矩的测试

XXX 123456789 化学化工学院

2019 年 8 月 21 日

1 实验目的

1. 用电桥法测定极性物质 (乙酸乙酯) 在非极性溶剂 (环己烷) 中的介电常数和分子偶极矩.
2. 了解分子偶极矩与分子电性质的关系, 溶液法测定偶极矩的实验原理.

2 实验原理

2.1 偶极矩

分子是独立存在, 相对稳定, 能保持物理化学特性的最小单元. 分子由带正电的原子实和带负电的价电子云构成. 由于化学键的极性以及分子结构的不对称性, 正电几何中心和负电几何中心常常不重合, 产生了分子的偶极矩, 具有偶极矩的分子也被称为极性分子. 偶极矩的定义如下,

$$\mu = q \cdot d \quad (1)$$

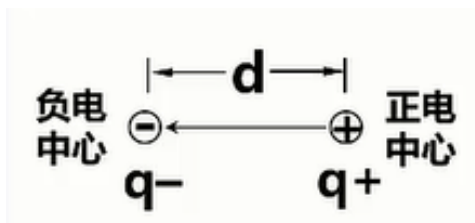


图 1: 偶极矩的定义

分子偶极矩的作用:

1. 极性分子在低频电场的作用下会产生一定的取向 (极化现象), 应用: 液晶分子在电场作用下极化
2. 极性分子靠近时偶极电场产生额外的分子间相互作用, 应用: 设计晶体
3. 取向排列的分子可以产生额外的附加电场, 应用: 非线性光学, 压电效应
4. 偶极矩测试可以用于判断共价键极性, 分子极性, 分子结构对称性



图 2: 实验的逻辑

2.2 摩尔极化度

如存在外加电场 E , 则极性分子的骨架, 电子云与转动取向会随电场做出相应的调整, 这种调整使体系能量降低, 有序性增加, 称为极化现象.

总的极化度 P 由上述三种效应线性叠加在一起, 其中分子骨架和电子云的极化被称为变形极化 P_{tf} , 偶极转动取向产生的极化被称为转向极化 P_{rot} . 电子云, 分子骨架, 转向取向三种极化过程需要的时间逐渐增加, 因此通过比较 $> 10^{15}\text{Hz}$ 的紫外可见高频电场, $10^{12} - 10^{14}\text{Hz}$ 红外中频电场以及 $< 10^{10}\text{Hz}$ 低频电场作用下物质总极化度的差异, 可以区分三种极化度的各自贡献.

$$P = P_{tf} + P_{rot} \quad (2)$$

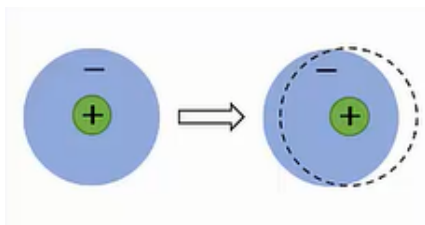


图 3: 电子云变形

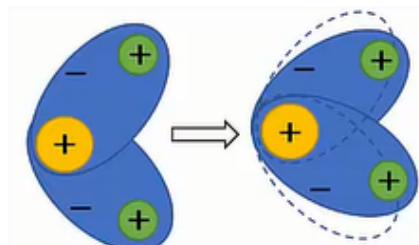


图 4: 骨架变形

转动取向需要的时间最长, 当外加电场频率超过红外中频后, 分子转动速度跟不上电场的切换速度, 因此只有在低频电场或分子处于气相液相等自由状态下.

电场使极化分子发生转向极化, 极化后能量降低正比于 $\vec{E} \cdot \vec{\mu}$, 分子的随即热运动 ($k_b T$) 会破坏转向极化. 两者之间的平衡关系符合统计力学玻尔兹曼分布. 以此为基础导出摩尔转向极化度和分子偶极矩之间的关系,

$$P_{rot} = \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{3k_b T} \quad (3)$$

2.3 介电常数

极化现象是电解质的基本性质, 构成电介质的分子极化度决定了材料的介电常数 ϵ . Clausius, Mosott 和 Debye 基于经典电动力学推导出理想气体中介电常数与分子极化度的关系, 也就是克劳修斯-莫索提-德拜方程,

$$P = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (4)$$

式中, ϵ_r 是相对介电常数, M 是摩尔质量, ρ 是密度. 这个公式建立起分子微观的可极化性 P 与宏观物化性质介电常数 ϵ 之间的关系.

2.4 交变电场测定分子偶极矩

在不同的电场频率下, 分子的可极化性改变, 物质的介电常数也会相应发生变化. 介电性随频率的变化情况也被称为介电谱, 为研究物质内部有关极化机制和晶格振动等提供重要信息.

对于有机分子体系, 在低频 (准静态) 电场下的介电常数 ($\epsilon_{r,low}$) 包括分子变形极化和转向极化的贡献; 高频 (可见光) 电场下, 分子转向极化无法再跟随电场的变化, 因此介电常数 $\epsilon_{r,high}$ 仅包括分子变形极化的贡献. 理论上, 通过 $\epsilon_{r,high} - \epsilon_{r,low}$ 可以推算出分子转向极化度 (P_{rot}), 从而通过公式 3 确定分子偶极矩 μ .

低频下物质的相对介电常数可通过电容法测定,

$$\epsilon_{r,low} = \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

在相对磁导率约为 1 的前提下, 高频介电常数与折射率 n 有如下关系,

$$\epsilon_{r,high} = n^2 \quad (6)$$

折射率 n 可通过阿贝折光仪测定.

2.5 极稀溶液近似

对于公式 3 和公式 4, 推导过程中忽略了分子间的相互作用力, 也就是说公式仅适用于理想气体状态. 在实际应用中, 处于气态的极性分子毕竟是少数. 在液态极性分子之间的偶极矩相互租用会使 $\epsilon - P - \mu$ 三者关系更加复杂, 方程不再成立.

由于偶极-偶极分子相互作用随分子距离的二次方衰减, 因此人们使用非极性分子作为分散溶剂, 采用极稀溶液极限近似忽略极性分子间的相互作用力, 模拟气体状态.

稀溶液的各项物化性质随溶质浓度变化可用简单的线性公式来描述,

$$\begin{aligned} \epsilon_{r,sol} &= \epsilon_{r1}(1 + \alpha x_2) \\ \rho_{sol} &= \rho_1(1 + \beta x_2) \\ n_{sol} &= n_1(1 + \gamma x_2) \end{aligned} \quad (7)$$

其中, $\epsilon_{r,sol}$ 为溶液的相对介电常数, ϵ_{r1} 为溶剂的相对介电常数, x_2 为溶质的摩尔分数, ρ_{sol} 为溶液的密度, ρ_1 为溶剂的密度, n_{sol} 为溶液的折射率, n_1 为溶剂的折射率, α, β, γ 均为实测参数.

溶液的摩尔极化度具有加和性, 与溶剂和溶质的摩尔极化度的摩尔分数有关 $P_{sol} = x_1 P_1 + x_2 P_2$, 结合公式 4, 5, 6, 7, 并求溶质摩尔分数 x_2 趋于 0 时 P 值的数学极限,

$$\begin{aligned} P &= P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 \\ &= \frac{3\alpha\epsilon_{r1}}{(\epsilon_{r1} + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\epsilon_{r1} - 1}{\epsilon_{r1} + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} \\ P_{elec} &= R_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} R_2 \\ &= \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 \rho_1} \end{aligned} \quad (8)$$

结合稀溶液极限下摩尔极化度 P_2^∞ , 电子云变形摩尔极化度 R_2^∞ 的计算公式, 作差得到转向极化度 P_{rot} , 转向极化度通过公式 3 与偶极矩建立联系, 带入参数得到以下公式,

$$\begin{aligned} P_{rot} &= P_2^\infty - R_2^\infty \\ &= \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{3k_b T} \\ \mu &= 0.0426 \times 10^{-30} \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty) T} \end{aligned} \quad (9)$$

需要实验测定的参量有 α, β, γ , 溶剂折射率, 溶剂密度以及溶剂介电常数.

3 仪器与药品

1. 仪器: 阿贝折射仪, 精密电容测量仪, 台灯, 擦镜纸, 10mL 小烧杯 5 只, 25mL 烧杯, 5mL 刻度移液管, 5mL 注射器, 25mL 容量瓶 5 只, 5 支滴管, 密度管, 洗耳球
2. 药品: 乙酸乙酯, 环己烷, 丙酮, 水

4 实验步骤

4.1 溶液的配制

通过称重法配置摩尔分数分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 的乙酸乙酯/环己烷溶液.

1. 将容量瓶吹干, 放入天平, 待示数稳定后, 记下容量瓶的质量, 去皮.
2. 按所需量移取乙酸乙酯 (可通过移液管移取相应体积再称重), 记录乙酸乙酯质量.
3. 加入环己烷定容至刻度线, 均匀混合后称重, 记录乙酸乙酯 + 环己烷总质量.

4.2 折射率的测定

1. 测量水的折射率, 重复测试 3 次, 记录温度和折射率.
2. 测量待测溶液折射率, 每个样品测量 3 组数据, 测量有机物后棱镜不需要用丙酮擦拭.

4.3 相对介电常数的测定

1. 打开精密电容仪开关, 预热 10min.
2. 校零, 将电容池两极分别接入测量仪对应电极接头处.
3. 用洗耳球吹干电容池电极和底座上的样品室, 将电容池放入底座样品室中, 待记录稳定后的示数, 重新吹扫电容池电极和底座样品室, 再次测量电容值, 若示数不变, 将此数值记录为空气的实测电容值.
4. 取下电容池, 用移液管移取 3mL 环己烷加入样品室中, 放入电容池电极, 待数值稳定后, 记录该样品的电容值; 取下电容池, 用针筒将样品室中的液体抽出, 放入废液瓶中.
5. 用洗耳球吹干样品室和洗耳球电极, 测量电容值直到恢复空气实测电容值.
6. 按上述步骤测量各浓度乙酸乙酯-环己烷溶液的电容值.

4.4 密度的测定

1. 将密度管洗净, 用丙酮润洗, 在循环水泵上抽干, 可用电吹风加热外壁加快干燥.
2. 在天平上放入 50mL 小烧杯, 去皮. 在密度管两端套上磨口帽, 放入烧杯称重. 记录数值.
3. 取下磨口帽, 用干净针筒抽取一定去离子水, 从鼓泡一端支管注入密度管中, 直至充满整支密度管, 不能有气泡. 鼓泡一端支管稍抬高, 用吸水纸从另一端支管口吸去多余的水, 直至鼓泡一端支管液面正好调至刻度线.

4. 擦干密度管外壁, 套上磨口帽, 称重.
5. 倒出少量水, 然后补加并调至刻度线, 重复测量 1-2 次.
6. 同样方法测量各液体密度, 每次测量前都需先将密度管干燥.

5 数据处理

5.1 计算 γ

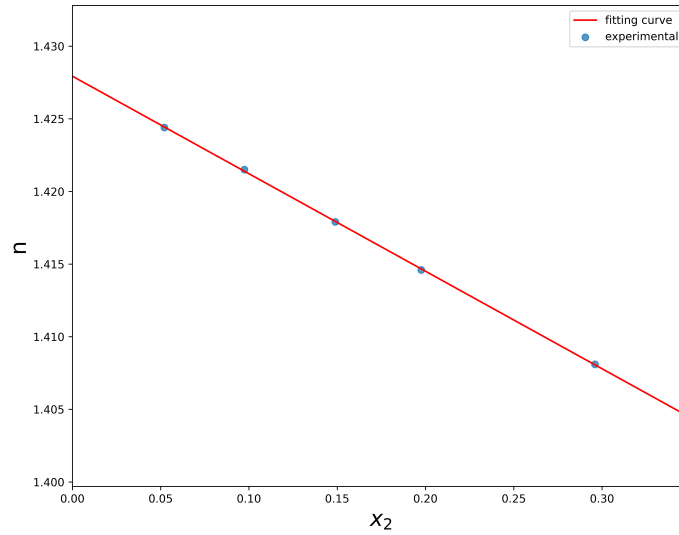


图 5: 折光率与摩尔分数曲线

$$\begin{aligned}n_{sol} &= n_1(1 + \gamma x_2) \\&= n_1 + n_1 \times \gamma x_2 \\n_1 &= 1.4279 \\ \gamma &= \frac{n_1 \times \gamma}{n_1} = \frac{-0.06712}{1.4279} \\&= -0.04701 \\R^2 &= 0.9999\end{aligned} \tag{10}$$

5.2 计算 β

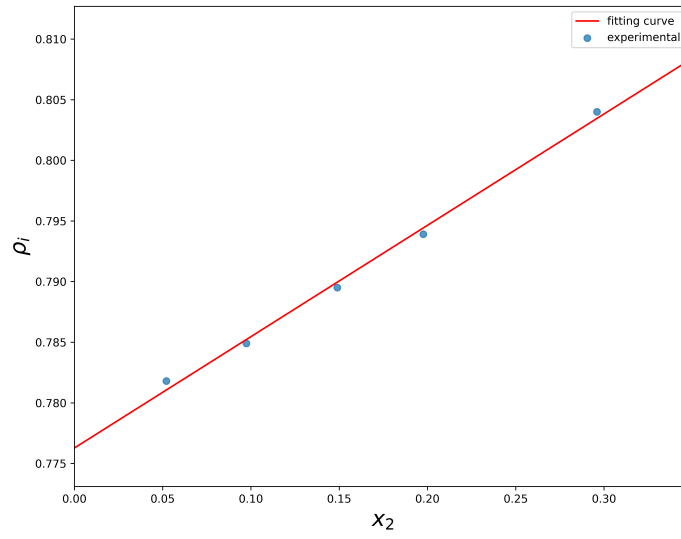


图 6: 密度与摩尔分数曲线

$$\begin{aligned}
 \rho_{sol} &= \rho_1(1 + \beta x_2) \\
 &= \rho_1 + \rho_1 \times \beta x_2 \\
 \rho_1 &= 0.7763 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \\
 \beta &= \frac{\rho_1 \times \beta}{\rho_1} = \frac{0.09181}{0.7763} \\
 &= 0.1183 \\
 R^2 &= 0.9953
 \end{aligned} \tag{11}$$

5.3 计算 α

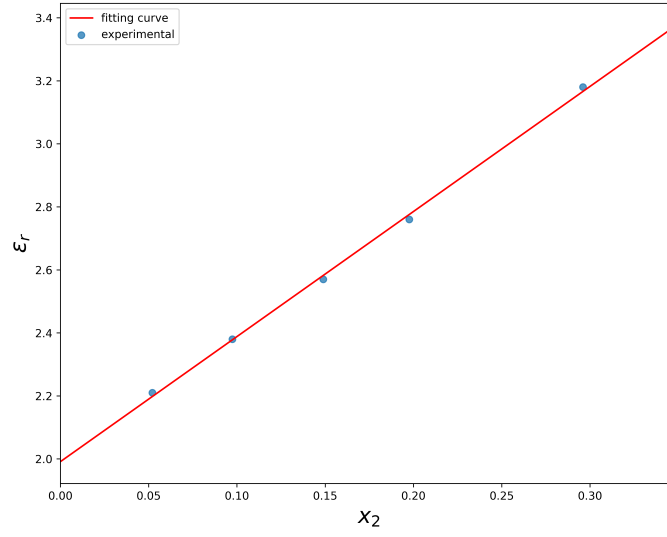


图 7: 相对介电常数与摩尔分数曲线

$$\begin{aligned}\epsilon_{r,sol} &= \epsilon_{r1}(1 + \alpha x_2) \\ &= \epsilon_{r1} + \epsilon_{r1} \times \alpha x_2 \\ \epsilon_{r1} &= 1.9912 \\ \alpha &= \frac{\epsilon_{r1} \times \alpha}{\epsilon_{r1}} = \frac{3.9695}{1.9912} \\ &= 1.9935 \\ R^2 &= 0.9987\end{aligned}\tag{12}$$

5.4 偶极矩的计算

$$\begin{aligned}
P &= P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 \\
&= \frac{3\alpha\epsilon_{r1}}{(\epsilon_{r1} + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\epsilon_{r1} - 1}{\epsilon_{r1} + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} \\
&= \frac{3 \times 1.9935 \times 1.9912}{(1.9912 + 2)^2} \cdot \frac{84g \cdot mol^{-1}}{0.799g \cdot cm^{-3}} + \frac{1.9912 - 1}{1.9912 + 2} \cdot \frac{88g \cdot mol^{-1} - 0.1183 \times 84g \cdot mol^{-1}}{0.799g \cdot cm^{-3}} \\
&= 102.86cm^3 \cdot mol^{-1} \\
P_{elec} &= R_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} R_2 \\
&= \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 \rho_1} \\
&= \frac{1.4279^2 - 1}{1.4279^2 + 2} \cdot \frac{88g \cdot mol^{-1} - 0.1183 \times 84g \cdot mol^{-1}}{0.799g \cdot cm^{-3}} + \frac{6 \times 1.4279^2 \times 84g \cdot mol^{-1} \times (-0.04701)}{(1.4279^2 + 2)^2 \times 0.799 \cdot cm^{-3}} \\
&= 21.42cm^3 \cdot mol^{-1} \\
\mu &= 0.0426 \times 10^{-30} \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty)T} \\
&= 0.0426 \times 10^{-30} \sqrt{(102.86 - 21.42) \times 10^6 \times (273.15 + 17.66)C \cdot m} \\
&= 6.56 \times 10^{-27} C \cdot m
\end{aligned} \tag{13}$$

6 思考与讨论

1. 准确测定溶质的摩尔极化度和摩尔折射度时, 为何要外推至无限稀释?
公式中假定分子间没有相互作用, 因此需要将数据外推至无限稀释后才可以近似成分子间无相互作用的气相状态.
2. 用溶液法测定物质的 μ 时, 所用溶剂须具备什么条件? 具备什么性质的溶剂为最佳溶剂?
溶剂不产生折光效应, 因此与溶质不发生反应的非极性溶剂最佳.
3. 同一种物质用溶液法和气相法测得的偶极矩 μ 是否会完全一致? 为什么? 同一种物质, 用不同的溶剂以溶液法测定偶极矩 μ 是否相同? 为什么?
不一致, 因为溶液法测偶极矩会受到溶剂和浓度的影响. 不同, 不同的溶剂会对折光率的测定产生影响, 也可能会与溶质发生反应.
4. 误差分析:
(1) 理论误差由高频代替低频电场以及用可见光 (中频) 代替红外光 (低频) 光源带来的误差, 用稀溶液外推得到无限稀释近似无相互作用的气相状态. (2) 测量密度时由于倾斜角度不同, 可能导致每次体积变化. (3) 折光率测定过程中的读数误差, 温度波动. (4) 配制溶液时乙酸乙酯挥发导致浓度误差.
5. 实验拓展:
拓展探究了乙酸乙酯-环己烷溶液挥发对溶液浓度产生的影响. 实验结束后, 分别对 1 号容量瓶中的溶液, 烧杯中敞口放置 5 分钟, 10 分钟, 15 分钟和 20 分钟的溶液进行折光率的测定, 发现保存在容量瓶中的溶液折光率几乎不发生变化, 在烧杯中敞口放置的溶液在 5 分钟以内折光率变化较小, 10 分钟以上折光率产生显著变化. 因此在实验过程中, 溶液需要保存在容量瓶中, 使用移液管移取溶液和用密度管称量溶液时, 动作要迅速.

原始数据记录

表 1: 溶液的配制

溶液	空瓶质量/g	乙酸乙酯质量/g	总质量/g	环己烷质量/g	摩尔浓度 x_2
1					
2					
3					
4					
5					

表 2: 折射率的测定

溶液	测量温度/°C	折射率 n	校正折射率 n_D^{25}	平均折射率 \bar{n}_D^{25}
去离子水				
去离子水				
去离子水				
1				
1				
1				
2				
2				
2				
3				
3				
3				
4				
4				
4				
5				
5				
5				

表 3: 相对介电常数的测定

溶液名称	电容	温度/°C
空气		
环己烷		
1		
2		
3		
4		
5		

表 4: 密度的测定

溶液	质量/g
密度管	
去离子水	
1	
2	
3	
4	
5	