



北京大学
PEKING UNIVERSITY

实验九 偶极矩的测定

稀溶液法测定正丁醇的偶极矩

都用黑色字

王子宸 210001873

周四 19 组 8 号 对齐

化学与分子工程学院

实验日期：2023 年 10 月 12 日

温度：20.9 °C

大气压强：101.44 kPa

关键词：国家精品课 物理化学实验 偶极矩 正丁醇 介电常数 折射率

摘要： 本实验通过稀溶液法测定正丁醇的偶极矩。首先，使用数字密度仪和精密电容测量仪，测定不同浓度的正丁醇-环己烷溶液体系的密度与电容，从而求出其总摩尔极化率 $\bar{P}_2^\infty = (8.065 \pm 0.315) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ；然后使用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，从而求出其摩尔折射度即电子极化率为 $R = P_E = (2.2133 \pm 0.0016) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ；最终，通过计算转向极化度来计算其偶极矩，计算得到正定出浓度偶极矩为 $\mu_{n\text{-BuOH}} = (1.68 \pm 0.045) \text{ D}$

1 引言

1.1 实验目的与原理

年 月 日 第 9 页

实验九 稀溶液法测定分子的偶极矩

[实验目的]

- 测定 $n\text{-BuOH}$ 的偶极矩, 了解偶极矩与分子电性的关系
- 掌握测定偶极矩的原理/方法

[实验原理]

- 极性分子: (永久)偶极矩: $\mu = ql \quad (\text{C} \cdot \text{m})$
- 诱导极化: 诱导偶极矩: $P_{\text{诱}} = P_E + P_A$ $\left\{ \begin{array}{l} P_E: \text{电子极化度} \\ P_A: \text{原子极化度} \end{array} \right.$
- 取向极化: 摩尔转向极化度 $P_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{1}{9} N_A \frac{\mu^2}{\epsilon_0 kT}$
- 总摩尔极化度: $P = P_E + P_A + P_M$
- 极化度与介电常数: Clausius-Mossotti Debye Equation.
$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{\rho}$$
- 弛豫时间: 偶极矩方向改变的时间: 分子 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ s}$ 原子 10^{-14} s
电子 10^{-15} s (小于)
- ① 在静电场 $f < 10^9 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 电场: 测 $P = P_E + P_A + P_M$
- ② 在 $f = 10^{12} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 电场 (红外区): 测 $P = P_E + P_A$ ($P_M = 0$)
- ③ 在 $f > 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 电场 (uv-vis 区): 测 $P = P_E$ ($P_A = P_M = 0$)
- 此时, P_E 可用摩尔折射度 R 表示: $P_E = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}$ (n : 折射率)
- $P_A \approx (5\% \sim 15\%) P_{\text{诱}}$, 可忽略
- $P \approx P_E + P_M = R + P_M = R + \frac{N_A}{9\epsilon_0 kT} \cdot \mu^2$
- 偶极矩 $\left\{ \begin{array}{l} \text{在 } f < 10^9 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ / 静电场中测 } P \text{ (点)} \\ \text{在光波场中测 } n \rightarrow R \end{array} \right.$

年 月 日

$$\begin{aligned} \text{可计算 } \mu &= \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k}{N_A}} \times \sqrt{(P-R)T} \\ &= 4.273 \times 10^{-29} \sqrt{\left(\frac{P}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{R}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \left(\frac{T}{\text{K}}\right)} (\text{C} \cdot \text{m}) \\ &= 12.81 \sqrt{(P-R) \left(\frac{T}{\text{m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)} (\text{Debye}) \end{aligned}$$

上式成立: (严格) 气态, (近似) 稀溶液

CGS 单位: 原子间距 10^{-8} cm , 单位电荷 10^{-10} e.s.u.

$$\therefore \mu \sim 10^{-18} \text{ C.g.s} \equiv \text{Debye (D)} \quad 1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

稀溶液 近似 (无 interaction) 可加和

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

- 假设溶液溶剂与纯溶剂相同

$$\begin{cases} \bar{P}_1 = P_1^0 = \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1+2} \times \frac{M_1}{\rho_1} \\ \bar{P}_2 = \frac{P_{1,2} - x_1 \bar{P}_1}{x_2} = \frac{P_{1,2} - x_1 P_1^0}{x_2} \end{cases}$$

- 在低频电场中测不同 x_2 的 ϵ 与 ρ 算 $P_{1,2}, P_1^0, P_2$

作 $P_2 - x_2$ plot, 外推 $x_2=0$ 时的 \bar{P}_2^∞

- \bar{P}_2^∞ 计算: Hedestrand 经验公式 (稀溶液)

$$\begin{cases} \epsilon_{1,2} = \epsilon_1 + a x_2 \\ \rho_{1,2} = \rho_1 + b x_2 \end{cases}$$

$$\therefore \bar{P}_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{P}_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\epsilon_1 + a x_2 - 1}{\epsilon_1 + a x_2 + 2} \times \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_1 + b x_2} - x_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \times \frac{M_1}{\rho_1} \right) \frac{1}{x_2}$$

$$= A(M_2 - bB) + aC$$

$$A = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \times \frac{1}{\rho_1} \quad B = \frac{M_1}{\rho_1} \quad C = \frac{3M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1}$$

年 月 日

第 11 页

- 作 $\epsilon_{1,2} - x_2$ 图, 由直线 slope $\Rightarrow a$; intercept $\Rightarrow \epsilon_1$
 - 作 $\rho_{1,2} - x_2$ 图, 由 " " slope $\Rightarrow b$; intercept $\Rightarrow \rho_1$ } 计算 A, B, C
 计算 P_2^∞

测纯溶剂的 n_2 与 $\rho_2^\circ \Rightarrow R$

$$\mu = 12.81 \sqrt{\left(\frac{\bar{P}_2^\infty}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{R}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \left(\frac{T}{K} \right)} \quad (D)$$

本实验 $n\text{BuOH} - c\text{HexH}$ 体系 } 无线电波场: 不同 x_2 纯溶剂 ϵ
 光波场: 纯质 $n_2 \rightarrow R$ } μ

介电常数 ϵ 的计算 $\epsilon = \frac{C}{C_0} \rightarrow (\epsilon_{\text{air}} \approx 1) \rightarrow \epsilon = \frac{C}{C_{\text{空}}}$

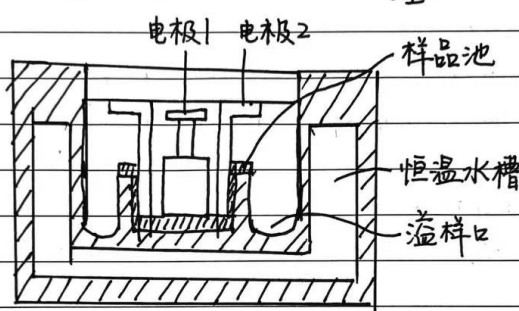
↓

C 的测定: 标法

↓

实际测定 $C_{\text{样}}$

$C_{\text{样}} + C_{\text{分}}$
 分布电容



PCM-1 电容仪

$C_{\text{分}}$: 先测介质空气 $C_{\text{空}} = C_{\text{空}} + C_{\text{分}}$
 再用已知 ϵ 标的物质, $C_{\text{标}} = C_{\text{标}} + C_{\text{分}}$ } $\epsilon_{\text{标}} = \frac{C_{\text{标}}}{C_0} \approx \frac{C_{\text{标}}}{C_{\text{空}}}$

$$C_{\text{分}} = C_{\text{空}} - \frac{C_{\text{标}} - C_{\text{空}}}{\epsilon_{\text{标}} - 1}$$

$$C_0 = \frac{C_{\text{标}} - C_{\text{空}}}{\epsilon_{\text{标}} - 1}$$

图 1: 预习报告: 实验目的与原理

2 实验

2.1 主要仪器与药品

[仪器药品]	
药品:	$n\text{-BuOH}$ $C\text{-HexH}$ acetone.
仪器:	PCM-1 电容仪, 电容池, 注射器, 洗耳球, 50 mL 磨口锥形瓶, 滴管, 吸量管, 比重管, 烧杯 (50 mL \times 1, 200 mL \times 1) 天平, 折射仪, 水泵

图 2: 预习报告: 主要仪器与药品

2.2 实验步骤与条件

在实验开始前, 需要计算出不同摩尔浓度的正丁醇 ($n\text{-BuOH}$) - 环己烷 (CyH) 溶液中, 需要实际加入的正丁醇、环己烷质量。

首先, 假设正丁醇与环己烷混合后体积不变, 假设其总量为 1 mol, 根据摩尔比、相对分子量、密度, 计算正丁醇体积 V'_1 与环己烷体积 V'_2 , 进而求得正丁醇在溶液中的体积百分比 v_1 :

$$V'_1 = \frac{x_1 \times 1 \text{ mol} \times M_{n\text{-BuOH}}}{\rho_{n\text{-BuOH}}} = 92.21x_1 \text{ mL}$$
$$V'_2 = \frac{x_1 \times 1 \text{ mol} \times M_{\text{CyH}}}{\rho_{\text{CyH}}} = 107.9(1 - x_1) \text{ mL}$$
$$v_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100\%$$

求得正丁醇在溶液中的体积百分比之后, 结合溶液的总体积 (15 mL)、密度, 求得需要添加的正丁醇与环己烷的体积 V_1, V_2 与质量 m_1, m_2 。

$$V_1 = V_0 \times v_1 = 15v_1 \text{ mL}$$
$$V_2 = V_0 \times v_2 = 15v_2 \text{ mL}$$
$$m_1 = \frac{V_1}{\rho_{n\text{-BuOH}}} = \frac{V_1/\text{mL}}{0.8148} \text{ mL}$$
$$m_2 = \frac{V_2}{\rho_{\text{CyH}}} = \frac{V_2/\text{mL}}{0.78} \text{ mL}$$

最终计算结果如表 3

年 月 日 $n_2 = 75.13 \text{ g/mol}$ $n_1 = 84.16 \text{ g/mol}$ 第 12 页
实验步骤] $\rho_2 = 0.8148 \text{ g/cm}^3$ $\rho_1 = 0.78 \text{ g/cm}^3$

1. 配溶液: 2个锥, 分别 $n\text{BuOH}$, CHexH

另5个锥, 分别 15 mL 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15 醇/烷

配比	$x_{1,2}$	0.05	0.08	0.10	0.12	0.15
(理论)	$V_{1,2}$	4.6103 / 102.503	9.2207 / 99.266	9.2207 / 97.108	11.065 / 94.950	13.831 / 91.713
	$\% V_{A2}$	4.304%	6.917%	8.672%	10.437%	13.104%
	V_1/mL	0.6456	1.0376	1.3008	1.5656	1.9656
	V_2/mL	14.3544	13.9624	13.6992	13.4344	13.0344
	m_1/g	0.5260	0.8454	1.0599	1.2756	1.6016
	m_2/g	11.1964	10.8907	10.6854	10.4788	10.1668

实际	m_1/g	0.552	0.866	1.1184	1.273	1.644
	m_2/g	11.229	10.840	10.565	10.380	10.205
	$n_1/\text{g mol}$					
	$n_2/\text{g mol}$					
	w_2					

随时塞好盖, 不要将液体沾至磨口上.

↓

2. ϵ 的测定 (PCM-1)

① 打开电容仪, 预热 20 min. 捏电容池座屏蔽线头磨砂处, 拔下.

↓

② 按下“校零”, 保证池干燥, 重新插入插头, 此时读 $C_{\text{标}}$

↓

③ 取下电容池上盖, 放至支架, 加入 $\sim 2 \text{ mL}$ CHexH 至满, 轻盖, 读 $C_{\text{样}}$

↓

④ 用胶头吸出样, 用洗球/冷风吹干池腔/上盖, 盖盖, 读 $C_{\text{样}}$

↓ 再测 $C_{\text{标}}$, $\Delta C_{\text{标}} < 0.01 \text{ pF}$ 否则重测

⑤ 测 $C_{\text{样}}$, 要求 $\Delta C_{\text{样}} < 0.01 \text{ pF}$ 若 $\Delta C_{\text{样}} > 0.01 \text{ pF}$, 重测 $C_{\text{样}}$, 算 $\epsilon_0/\epsilon_{\text{分}}$

年 月 日

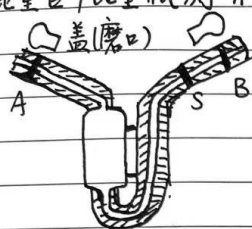
第 13 页

$\epsilon_{\text{环}} = \epsilon(T)$ 记录 $n_{\text{环}}$ $\epsilon_{\text{环}}(T) = 2.023 - 0.0016 \left(\frac{T}{K} - 293 \right)$

↓

3. ρ 的测定 DE-45

① 用比重管/比重瓶测 $n\text{-BuOH}$ 的 $\rho \Rightarrow$ ② 用 DE45 测 ρ (7种液)



比重管



比重瓶

A. 比重管: 先测空 $m_0 \rightarrow$ 加满 l , 无气泡 \rightarrow 用滤纸从无刻度吸多液
使另一端液面到 S 处 \rightarrow 滤纸吸干 \rightarrow 盖好 \rightarrow 称重

$$\text{计算 } \rho^{t/^\circ\text{C}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_1^{t/^\circ\text{C}}$$

B. 比重瓶: 先测空 $m_0 \rightarrow$ 摘下塞与帽套, 将 l 加入瓶口, 至磨口下适当高,
放塞使液体从毛细端流出, 并 \rightarrow 滤纸干 \rightarrow 盖帽 \rightarrow 称重
- 以 H_2O 为标, $\Delta m < 2 \text{ mg}$ - 如何平行可靠?

[测完后用 EtOH 洗, 再用泵抽干]

↓

4. n 的测定: 使用阿贝仪测 $n\text{-BuOH}$ 的 $n \rightarrow R$

图 3: 预习报告: 实验步骤与条件

3 数据处理与结果呈现

3.1 溶液的摩尔浓度

实际配制溶液的测量数据如表 1 所示，其中，正丁醇的摩尔分数由公式 (1) 求出。

$$x = \frac{\frac{m_{n-\text{BuOH}}}{74.12 \text{ g}}}{\frac{m_{n-\text{BuOH}}}{74.12 \text{ g}} + \frac{m_{\text{CyH}}}{84.16 \text{ g}}} \quad (1)$$

假设千分之一天平单次称量的允差为 0.001 g，则其误差为（为了方便书写，本实验报告中所有误差均略去单位，其单位与对应的物理量保持一致）：

$$\sigma_m = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-4}$$
$$\sigma_{\Delta m} = \sqrt{2}\sigma_m = 8.2 \times 10^{-4}$$

以第一组数据为例，计算溶液摩尔浓度的误差：

$$x = \frac{0.01349m_{n-\text{BuOH}}}{0.01349m_{n-\text{BuOH}} + 0.01188m_{\text{CyH}}} = \frac{0.01349 \times (0.552)}{0.01349 \times (0.552) + 0.01188 \times (11.229)} = 0.0529$$
$$\frac{\partial x}{\partial m_{n-\text{BuOH}}} = -\frac{1.0m_{n-\text{BuOH}}}{(m_{n-\text{BuOH}} + 0.8807m_{\text{CyH}})^2} + \frac{0.01349}{0.01349m_{n-\text{BuOH}} + 0.01188m_{\text{CyH}}}$$
$$= -\frac{1.0 \times (0.552)}{((0.552) + 0.8807 \times (11.229))^2} + \frac{0.01349}{0.01349 \times (0.552) + 0.01188 \times (11.229)} = 0.091$$
$$\frac{\partial x}{\partial m_{\text{CyH}}} = -\frac{0.8807m_{n-\text{BuOH}}}{(m_{n-\text{BuOH}} + 0.8807m_{\text{CyH}})^2} = -\frac{0.8807 \times (0.552)}{((0.552) + 0.8807 \times (11.229))^2} = -0.0045$$
$$\sigma_x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial m_{n-\text{BuOH}}} \sigma_{m_{n-\text{BuOH}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial m_{\text{CyH}}} \sigma_{m_{\text{CyH}}}\right)^2}$$
$$= \sqrt{(0.091 \times 0.00082)^2 + (-0.0045 \times 0.00082)^2}$$
$$= \sqrt{(7.4 \times 10^{-5})^2 + (-3.7 \times 10^{-6})^2}$$
$$= 7 \times 10^{-5}$$
$$x = (0.0529 \pm 7 \times 10^{-5})$$

最终，计算得到所有摩尔浓度的不确定度，如表 1 中所示。

表 1: 称量数据与各溶液的实际摩尔分数

x_0	$m_{n\text{-BuOH}}/\text{g}$	m_{CyH}/g	x
0.05	0.552	11.229	0.0529 ± 0.00007
0.08	0.866	10.840	0.0832 ± 0.00007
0.10	1.114	10.565	0.107 ± 0.00007
0.12	1.273	10.380	0.122 ± 0.00007
0.15	1.644	10.205	0.155 ± 0.00007

3.2 溶液的介电常数

根据经验公式，环己烷的介电常数可以根据温度求出：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{CyH}} &= 2.023 - 0.0016 \left(\frac{T}{\text{K}} - 293 \right) \\ &= 2.203 - 0.0016 ((273.15 + 20.9) - 293) \\ &= 2.021\end{aligned}\tag{2}$$

其中，考虑温度计的允差为 0.1°C ，则温度计的误差为：

$$\sigma_T = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058$$

但是，由于温度之前有系数 0.0016，故温度测定误差对于 ε_{CyH} 的影响可忽略不计。

测得的电容数据如表 2 所示。

假设电容计的允差为 0.01 pF ，则电容计误差为：

$$\sigma_C = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0057$$

其中，首先通过平均，得到介质为空气时电容器的电容 C'_{air} ：

$$C'_{\text{air}} = \bar{C}_{\text{air}} = 4.25 \text{ pF}$$

此处对 12 组数据取平均，故误差为：

$$\sigma_{C_{\text{air}}} = \frac{\sqrt{12}}{12} \sigma_C = 0.0016$$

所以：

$$C'_{\text{air}} = (4.25 \pm 0.0016) \text{ pF}$$

然后，根据介质为空气、环己烷时的电容，与环己烷的介电常数，计算得到电容器的分布电容 C_d ：

$$C_d = C'_{\text{air}} - \frac{C'_{\text{CyH}} - C'_{\text{air}}}{\varepsilon_{\text{CyH}} - 1} = 4.25 - \frac{7.02 - 4.25}{2.021 - 1} = 1.537 \text{ pF}\tag{3}$$

分布电容的误差为：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_d}{\partial C_{\text{air}}} &= \frac{2.021}{2.021 - 1} = 1.979 = 2.0 \\
\frac{\partial C_d}{\partial C'_{\text{CyH}}} &= \frac{1}{2.021 - 1} = -0.979 = -0.98 \\
\sigma_{C_d} &= \sqrt{\left(\frac{\partial C_d}{\partial C_{\text{air}}} \sigma_{C_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_d}{\partial C'_{\text{CyH}}} \sigma_{C'_{\text{CyH}}}\right)^2} \\
&= \sqrt{(2.0 \times 0.0016)^2 + (-0.98 \times 0.0058)^2} \\
&= \sqrt{(0.0032)^2 + (-0.0057)^2} \\
&= 0.006
\end{aligned} \tag{4}$$

所以，分布电容为：

$$C_d = (1.54 \pm 0.006) \text{ pF}$$

根据电容器的分布电容 C_d ，计算表 2 中不同摩尔浓度正丁醇-环己烷溶液的介电常数 ε ，计算公式如式 (5)，结果如表 2。

$$\varepsilon_i = \frac{C_i}{C_{\text{air}}} = \frac{\bar{C}_{1,i} - C_d}{\bar{C}_{\text{air}} - C_d} = \frac{\bar{C}_{1,i} - 1.54}{\bar{C}_{\text{air}} - 1.54} \tag{5}$$

考虑两次测量电容均值的误差：

$$\sigma_{\bar{C}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_C = 0.004$$

以第一组数据为例，计算介电常数及其不确定度：

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \frac{-C_d + \bar{C}'_{\text{CyH}}}{-C_d + \bar{C}_{\text{air}}} = \frac{-(1.54) + (7.02)}{-(1.54) + (4.25)} = 2.02 \\
\frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{C}_{\text{air}}} &= \frac{C_d - \bar{C}'_{\text{CyH}}}{(C_d - \bar{C}_{\text{air}})^2} = \frac{(1.54) - (7.02)}{((1.54) - (4.25))^2} = -0.75 \\
\frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{C}'_{\text{CyH}}} &= -\frac{1}{C_d - \bar{C}_{\text{air}}} = -\frac{1}{(1.54) - (4.25)} = 0.37 \\
\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_d} &= \frac{\bar{C}'_{\text{CyH}} - \bar{C}_{\text{air}}}{(C_d - \bar{C}_{\text{air}})^2} = \frac{(7.02) - (4.25)}{((1.54) - (4.25))^2} = 0.38 \\
\sigma_{\varepsilon} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{C}_{\text{air}}} \sigma_{\bar{C}_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \bar{C}'_{\text{CyH}}} \sigma_{\bar{C}'_{\text{CyH}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_d} \sigma_{C_d}\right)^2} \\
&= \sqrt{(-0.75 \times 0.004)^2 + (0.37 \times 0.004)^2 + (0.38 \times 0.006)^2} \\
&= \sqrt{(-0.003)^2 + (0.0015)^2 + (0.0023)^2} \\
&= 0.004
\end{aligned}$$

最终，得到介电常数的误差：

$$\varepsilon = (2.02 \pm 0.004)$$

类似地，求得其余各组介电常数及其误差，如表 2 所示。

表 2: 不同摩尔浓度的正丁醇-环己烷溶液的电容与介电常数

x	$C_{\text{air},1}/\text{pF}$	$C_{\text{sample},1}/\text{pF}$	$C_{\text{air},2}/\text{pF}$	$C_{\text{sample},2}/\text{pF}$	$\bar{C}_{\text{air}}/\text{pF}$	$\bar{C}_{\text{sample}}/\text{pF}$	ε
0.000	4.25	7.02	4.25	7.02	4.250	7.020	2.02 ± 0.004
0.053	4.25	7.27	4.25	7.27	4.250	7.270	2.11 ± 0.004
0.083	4.25	7.46	4.25	7.46	4.250	7.460	2.18 ± 0.004
0.107	4.25	7.64	4.25	7.64	4.250	7.640	2.25 ± 0.005
0.122	4.26	7.78	4.25	7.79	4.255	7.785	2.30 ± 0.005
0.155	4.25	8.07	4.26	8.07	4.255	8.070	2.40 ± 0.005

对于介电常数 ε -摩尔浓度 x ，进行线性拟合，得到的拟合直线表达式 (6)，图像如图 4。

$$\varepsilon = (2.7861 \pm 0.1630)x + (1.9602 \pm 0.0166); \quad R^2 = 0.991 \quad (6)$$

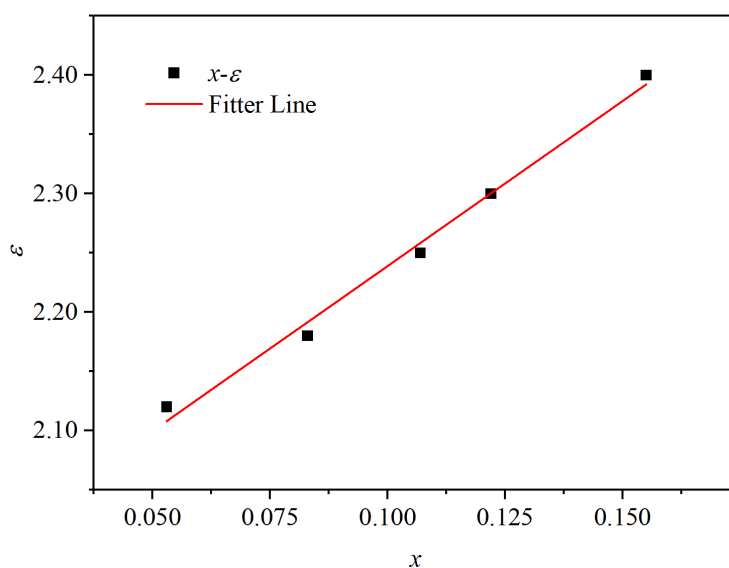


图 4: 介电常数-摩尔浓度的拟合直线

3.3 溶液的密度

本次实验中，测定正丁醇-环己烷溶液在 25.00°C 时的密度，测量结果如表 3。

假设密度仪的允差为 1×10^{-5} g，则密度仪的误差为：

$$\sigma_{\rho} = \frac{1 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-6}$$

表 3: 不同摩尔浓度的正丁醇-环己烷溶液的密度

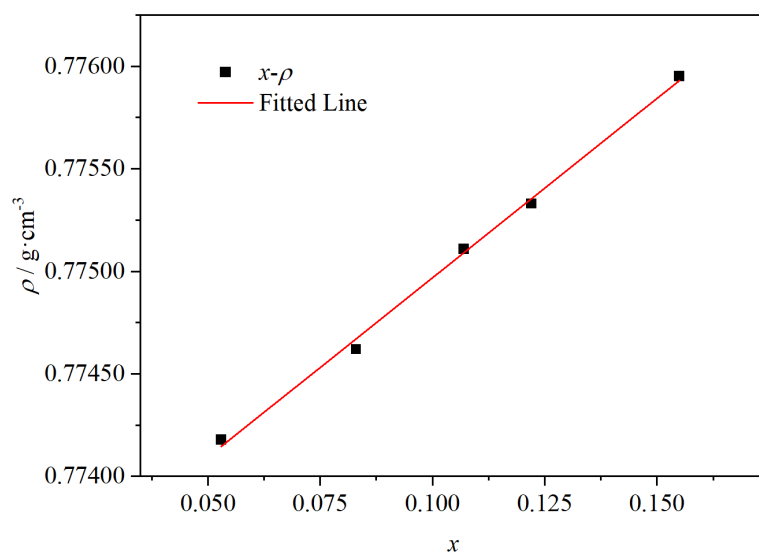
x	$\rho_1/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_2/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_3/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\bar{\rho}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
0.000	0.77835	0.77836	0.77835	0.77835
0.053	0.77418	0.77418	0.77418	0.77418
0.083	0.77463	0.77462	0.77462	0.77462
0.107	0.77510	0.77512	0.77512	0.77511
0.122	0.77534	0.77533	0.77533	0.77533
0.155	0.77596	0.77594	0.77595	0.77595
1.000	0.80571	0.80572	0.80572	0.80572

三次测量取平均后，密度误差为：

$$\sigma_{\bar{\rho}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \sigma_{\rho} = 3.3 \times 10^{-6}$$

对于密度 ρ -摩尔浓度 x ，进行线性拟合，得到的拟合直线表达式 (7)，图像如图 5。

$$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = (0.01749 \pm 0.00053)x + (0.77322 \pm 0.00006); \quad R^2 = 0.997 \quad (7)$$



结果不错

图 5: 密度-摩尔浓度的拟合直线

3.4 正丁醇的摩尔折射率

使用阿贝折射仪，测定正丁醇的折射率如表 4 所示。

假设折射仪的允差为 1×10^{-4} ，则密度仪的误差为：

$$\sigma_n = \frac{1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-5}$$

表 4: 正丁醇的折射率

n_1	n_2	n_3	\bar{n}
1.3976	1.3974	1.3977	1.3976

三次测量取平均后，密度误差为：

$$\sigma_{\bar{n}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \sigma_n = 3.3 \times 10^{-5}$$

根据表 4，可以计算正丁醇的摩尔折射率 R 及其误差：

$$R = \frac{74.12n^2 - 74.12}{\rho(n^2 + 2)} = \frac{74.12 \times (1.3976)^2 - 74.12}{(807520) \times ((1.3976)^2 + 2)} = 2.2133 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\partial R}{\partial n} = \frac{444.72n}{\rho(n^2 + 2)^2} = \frac{444.72 \times (1.3976)}{(807520) \times ((1.3976)^2 + 2)^2} = 4.9 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\partial R}{\partial \rho} = \frac{74.12 \cdot (1 - n^2)}{\rho^2(n^2 + 2)} = \frac{74.12 \times (1 - (1.3976)^2)}{(807520)^2 \times ((1.3976)^2 + 2)} = -2.7 \times 10^{-11}$$

$$\begin{aligned} \sigma_R &= \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial n} \sigma_n\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial \rho} \sigma_\rho\right)^2} \\ &= \sqrt{(4.9 \times 10^{-5} \times 0.00033)^2 + (-2.7 \times 10^{-11} \times 3.3)^2} \\ &= \sqrt{(1.6 \times 10^{-8})^2 + (-9.0 \times 10^{-11})^2} \\ &= 1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

最终，正丁醇的摩尔折射率 R 可以表示为：

$$R = (2.2133 \pm 0.0016) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.5 正丁醇偶极矩的计算

由线性拟合结果 (6)、(7) 可得以下参数：

• Fitted Line of $\varepsilon - x$ ：

• Intercept: $\varepsilon_1 = 1.9602 \pm 0.0166$

• Slope: $a = 2.7861 \pm 0.1514$

• Fitted Line of $\rho - x$ ：

• Intercept: $\rho_1 = (0.77322 \pm 0.00006) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

• Slope: $b = (0.01749 \pm 0.00053) \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

根据 Hedestrand 经验公式：

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

其中：

- A 及其不确定度的计算：

$$A = \frac{\varepsilon - 1}{\rho(\varepsilon + 2)} = \frac{(1.9602) - 1}{(773.22) \times ((1.9602) + 2)} = 0.0003136 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} = \frac{3}{\rho(\varepsilon + 2)^2} = \frac{3}{(773.22) \times ((1.9602) + 2)^2} = 0.00025$$

$$\frac{\partial A}{\partial \rho} = \frac{1 - \varepsilon}{\rho^2(\varepsilon + 2)} = \frac{1 - (1.9602)}{(773.22)^2 \times ((1.9602) + 2)} = -4.1 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} \sigma_A &= \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} \sigma_\varepsilon\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial \rho} \sigma_\rho\right)^2} \\ &= \sqrt{(0.00025 \times 0.0017)^2 + (-4.1 \times 10^{-7} \times 0.0033)^2} \\ &= \sqrt{(4.1 \times 10^{-7})^2 + (-1.3 \times 10^{-9})^2} \\ &= 4.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$A = (3.136 \pm 0.0041) \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

- B 及其不确定度的计算：

$$B = \frac{0.08416}{\rho} = \frac{0.08416}{(773.22)} = 0.0001088 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\partial B}{\partial \rho} = -\frac{0.08416}{\rho^2} = -\frac{0.08416}{(773.22)^2} = -1.4 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned} \sigma_B &= \sqrt{\left(\frac{\partial B}{\partial \rho} \sigma_\rho\right)^2} \\ &= \sqrt{(-1.4 \times 10^{-7} \times 0.0033)^2} \\ &= \sqrt{(-4.6 \times 10^{-10})^2} \\ &= 4.6 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$B = (1.088 \pm 0.0000046) \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- C 及其不确定度的计算：

$$C = \frac{0.25248}{\rho(\varepsilon + 2)^2} = \frac{0.25248}{(773.22) \times ((1.9602) + 2)^2} = 2.082 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \varepsilon} = -\frac{0.50496}{\rho(\varepsilon + 2)^3} = -\frac{0.50496}{(773.22) \times ((1.9602) + 2)^3} = -1.1 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \rho} = -\frac{0.25248}{\rho^2(\varepsilon + 2)^2} = -\frac{0.25248}{(773.22)^2 \times ((1.9602) + 2)^2} = -2.7 \times 10^{-8}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_C &= \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial \varepsilon} \sigma_\varepsilon\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial \rho} \sigma_\rho\right)^2} \\
&= \sqrt{(-1.1 \times 10^{-5} \times 0.0017)^2 + (-2.7 \times 10^{-8} \times 0.0033)^2} \\
&= \sqrt{(-1.7 \times 10^{-8})^2 + (-8.9 \times 10^{-11})^2} \\
&= 1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
C &= (2.082 \pm 0.0017) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

将 A, B, C 带入 Hedestrand 经验公式 (8) 中, 得到 \bar{P}_2^∞ 及其不确定度:

$$\begin{aligned}
\bar{P}_2^\infty &= A(-Bb + 0.07412) + Ca \\
&= (0.0003136) \times (- (0.0001088) \times (17.49) + 0.07412) + (2.082 \times 10^{-5}) \times (2.7861) \\
&= 8.065 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial A} = -Bb + 0.07412 = - (0.0001088) \times (17.49) + 0.07412 = 0.072$$

$$\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial b} = -AB = - (0.0003136) \times (0.0001088) = -3.4 \times 10^{-8}$$

$$\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial B} = -Ab = - (0.0003136) \times (17.49) = -0.0055$$

$$\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial a} = C = (2.082 \times 10^{-5}) = 2.1 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial C} = a = (2.7861) = 2.8$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{\bar{P}_2^\infty} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial A} \sigma_A\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial b} \sigma_b\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial B} \sigma_B\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial a} \sigma_a\right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{P}_2^\infty}{\partial C} \sigma_C\right)^2} \\
&= \left[\left(0.072 \times 4.1 \times 10^{-7}\right)^2 + \left(-3.4 \times 10^{-8} \times 0.53\right)^2 + \left(-0.0055 \times 4.6 \times 10^{-10}\right)^2 + \right. \\
&\quad \left. \left(2.1 \times 10^{-5} \times 0.15\right)^2 + \left(2.8 \times 1.7 \times 10^{-8}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \sqrt{(3.0 \times 10^{-8})^2 + (-1.8 \times 10^{-8})^2 + (-2.5 \times 10^{-12})^2 + (3.2 \times 10^{-6})^2 + (4.7 \times 10^{-8})^2} \\
&= 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\bar{P}_2^\infty = (8.065 \pm 0.315) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

最终, 计算得到正丁醇的偶极矩及其不确定度:

$$\begin{aligned}
\mu_{n\text{-BuOH}} &= 12.81 \sqrt{\left(\frac{\bar{P}_2^\infty}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{R}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \left(\frac{T}{\text{K}}\right) \text{D}} \\
&= 12.81 \sqrt{(8.065 - 2.2133) \times 10^{-5} \times (273.15 + 20.9) \text{D}} \\
&= 1.680 \text{ D}
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial \bar{P}_2^\infty} &= \frac{6.405 \sqrt{T(\bar{P}_2^\infty - R)}}{\bar{P}_2^\infty - R} = \frac{6.405 \times \sqrt{(294.05) \times ((8.065 \times 10^{-5}) - (2.2133 \times 10^{-5}))}}{(8.065 \times 10^{-5}) - (2.2133 \times 10^{-5})} = 1.4 \times 10^4 \\ \frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial R} &= -\frac{6.405 \sqrt{T(\bar{P}_2^\infty - R)}}{\bar{P}_2^\infty - R} \\ &= -\frac{6.405 \times \sqrt{(294.05) \times ((8.065 \times 10^{-5}) - (2.2133 \times 10^{-5}))}}{(8.065 \times 10^{-5}) - (2.2133 \times 10^{-5})} = -1.4 \times 10^4 \\ \frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial T} &= \frac{6.405 \sqrt{T(\bar{P}_2^\infty - R)}}{T} = \frac{6.405 \times \sqrt{(294.05) \times ((8.065 \times 10^{-5}) - (2.2133 \times 10^{-5}))}}{(294.05)} = 0.0029 \\ \sigma_{\mu_{n-\text{BuOH}}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial \bar{P}_2^\infty} \sigma_{\bar{P}_2^\infty}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial R} \sigma_R\right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_{n-\text{BuOH}}}{\partial T} \sigma_T\right)^2} \\ &= \sqrt{(1.4 \times 10^4 \times 3.2 \times 10^{-6})^2 + (-1.4 \times 10^4 \times 1.6 \times 10^{-8})^2 + (0.0029 \times 0.058)^2} \\ &= \sqrt{(0.045)^2 + (-0.00023)^2 + (0.00017)^2} \\ &= 0.045 \text{ D}\end{aligned}$$

最终，得到正丁醇的偶极矩：

$$\mu_{n-\text{BuOH}} = (1.68 \pm 0.045) \text{ D}$$

4 结果与讨论

4.1 误差分析

本次实验的误差分析已在数据处理过程中计算。

4.2 思考题

4.2.1 思考题 1

1. 分子在电场中的极化有哪些类型？

- **原子极化**：当一个原子或分子处于外部电场中时，其电子云会受到电场的影响而相对于原子核产生位移。这导致电子云的中心与原子核的中心不再重合，从而形成一个瞬时偶极矩。这种因电子云变形而产生的极化被称为原子极化或电子极化。

- **电子极化**：是指当外部电场作用于一个原子或分子时，其电子云受到电场的影响而发生位移。这种位移导致电子云的中心与原子核的中心不再重合，形成了瞬时的偶极矩。
- **转向极化 (取向极化)**：某些分子，如水分子，本身就具有永久的偶极矩。当它们处于外部电场中时，这些偶极分子会尝试与电场方向对齐。在一个随机取向的偶极分子集合中施加电场会使得这些分子倾向于按照电场方向排列，从而增加整体的偶极矩。这种现象称为转向极化或取向极化。

2. 本次实验如何考虑这些极化类型的贡献？

- 本次实验中，考虑：

$$P_{\text{诱}} = P_E + P_A$$

其中，原子极化度 $P_A \approx (5.0\% \sim 15.0\%)P_{\text{诱}}$ 。

- 本次实验中，测得的：

$$\frac{P_{\text{诱}}}{P} = \frac{\bar{P}_2^{\infty} - R}{\bar{P}_2^{\infty}} \times 100\% = \frac{8.065 - 2.213}{8.065} \times 100\% = 72.6\%$$

- 所以，原子极化度在总极化度中的比例：

$$P_A = 72.6\%(5.0\% \sim 15.0\%)P = (3.6\% \sim 11.0\%)P \quad (10)$$

- 综上所述，原子极化度比总极化度小一个数量级，因此一定程度上可以忽略。故本次实验中，只考虑电子极化度与转向极化度。

3. 忽略原子极化度会引入多大的误差？

- 根据式 (4)，忽略原子极化度，会导致测得的总极化度比真实的总极化度小 $3.6\% \sim 11.0\%$ 。也就是说，测得的总极化度是真实总极化度的 $89.0\% \sim 96.4\%$ 。
- 对最终偶极矩结果而言，考虑 (9)， $\bar{P}_2^{\infty} - R$ 是真实值的

$$\frac{(89.0\% \sim 96.4\%) - (1 - 72.56\%)}{72.56\%} = (85.0\% \sim 95.0\%)$$

- 考虑偶极矩，测得偶极矩是真实偶极矩的

$$\sqrt{(85.0\% \sim 95.0\%)} = (92.2\% \sim 97.5\%)$$

- 所以，对于正丁醇偶极矩而言，忽略原子极化度会引起的误差

$$\sigma_{P_A} = -(3.5\% \sim 7.8\%)$$

4.2.2 思考题 2

● 考虑电容器的误差对结果的影响

- 本次实验的数据处理中，在 3.2 中溶液的介电常数的计算一部分，已经考虑了当电容计有着 $\pm 0.01 \text{ pF}$ 的最大读数误差（即允差）所带来的误差。

- 在 3.2 中, 根据表 2 与拟合直线的表达式 (6) 可知:
 - 由于电容的测定值进过两次平均, 对于介电常数的相对误差较小 ($\sim 0.2\%$);
 - 但是, 拟合直线表达式 (6) 中, 斜率的相对误差为 6%, 截距的相对误差为 1%;
 由此可知, 对最终结果而言, 电容计的误差并不是构成最终误差的主要因素, 最终误差主要是由最小二乘法计算回归直线时, 由于数据点的噪声, 在拟合过程中引入的误差。
- 因此, 电容器的误差最终结果的影响可以忽略不计。

4.2.3 思考题 3

• 室温变化对最终结果的影响

考虑室温增加 5°C 时的情况:

- 根据公式 (2), 环己烷的介电常数 ε_{CyH} :

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{\text{CyH}} &= 2.023 - 0.0016 \left(\frac{T}{\text{K}} - 293 \right) \\ &= 2.203 - 0.0016 ((273.15 + 25.9) - 293) \\ &= 2.022\end{aligned}$$

- 根据公式 (3), 电容器的分布电容 C_d :

$$C'_d = C'_{\text{air}} - \frac{C'_{\text{CyH}} - C'_{\text{air}}}{\varepsilon'_{\text{CyH}} - 1} = 4.25 - \frac{7.02 - 4.25}{2.022 - 1} = 1.540 \text{ pF}$$

有

$$\Delta C_d = C'_d - C_d = 1.540 - 1.537 = 0.003 \text{ pF}$$

- 根据式 (4), 电容器分布电容的误差 σ_{C_d} :

$$\sigma_{C_d} = 0.006 > 0.003 = \Delta C_d$$

- 综上所述, 即使温度变化 5°C , 其所造成的误差仍然小于其他因素的误差。更何况, 温度的实际误差不可能超过 5°C 。
- 因此, 温度的变化对本实验造成的影响可以忽略不计。

4.3 总结

本实验通过稀溶液法测定正丁的偶极矩。首先, 利用数字密度仪和精密电容测量仪来测定正丁醇-环己烷溶液的密度与电容, 通过拟合电容、密度与摩尔浓度的直线, 结合 Hedestrand 经验公式, 求得正丁醇的总摩尔极化度 $\bar{P}_2^{\infty} = (8.065 \pm 0.315) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

其次，使用阿贝折射仪测定正丁醇的折射率，进而求得其摩尔折射率也就是电子极化度 $R = P_E = (2.2133 \pm 0.0016) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ；最终，通过转向极化度计算得到正丁醇的偶极矩 $\mu_{n\text{-BuOH}} = (1.68 \pm 0.045) \text{ D}$ 。

查阅文献^[1]可知，正丁醇的偶极矩 $\mu_{n\text{-BuOH},0} = (1.66 \pm 0.03) \text{ D}$ 。由此可见，本次实验测得的正丁醇偶极矩在文献值的误差范围内，可以认为两者没有显著性区别。

4.4 意见与建议

- **仪器误差的改进**：本次实验中，所使用的阿贝折射仪与数字密度仪均达到了万分之一的精确度，但是分析天平的精确度为千分之一，电容器的精确度更是只有百分之一，这大大限制了实验结果的精确性。为了提高实验的精确度，可以使用万分之一的分析天平与万分之一精确度的电容器，这样可以使得结果的精确性大幅增加。
- **溶液配置的改进**：本次实验中，虽然并没有必要配置恰好为指定浓度的溶液，但溶液配置的过程比较繁琐，给同学们增加了许多不必要的麻烦，大大限制了实验的速度。为此，可以使用移液枪辅助进行溶液的配置，而不是使用移液管。这样可以增加同学们的实验效率。
- **有机物挥发的问题**：本次实验中，测定电容前需要将电容器使用吹风机吹干。然而电容器中，残留有较多的正丁醇与环己烷，这些有机物会完全会发到实验室的空气中。虽然正丁醇、环己烷的毒性较弱，但长期暴露在正丁醇、环己烷的蒸气中，会对眼睛、喉咙具有一定的刺激性，吸入蒸气也会有一定的慢性毒性。因此，建议如果条件允许的话，在实验台上配备建议的通风装置或在通风橱内进行吹干，如果这些均无法满足，则需要尽可能保证实验室通风，实验时要开门开窗，尽可能减少空气中有机的浓度。

挥发可能更重要

参考文献

[1] HAYNES W M, LIDE D R, BRUNO T J. Crc handbook of chemistry and physics[M]. CRC Press, 2016.

CRC