

溶液法测定极性分子的偶极矩

一、实验目的

了解电介质极化与分子极化的概念，以及偶极矩与分子极化性质的关系。掌握溶液法测定极性分子永久偶极矩的理论模型和实验技术，用溶液法测定乙酸乙酯的偶极矩。

二、实验原理

德拜（*Peter Joseph William Debye*）指出，所谓极性物质的分子尽管是电中性的，但仍然拥有未曾消失的电偶极矩，即使在没有外加电磁场时也是如此。分子偶极矩的大小可以从介电常数的数据中获得，而对分子偶极矩的测量和研究一直是表征分子特性重要步骤。

1、偶极矩、极化强度、电极化率和相对电容率（相对介电常数）

首先定义一个电介质的偶极矩（*dipole moment*）。考虑一簇聚集在一起的电荷，总的净电荷为零，这样一堆电荷的偶极矩 $\vec{p}$ 是一个矢量，其各个分量可以定义为

$$p_x = \sum_i q_i x_i \quad p_y = \sum_i q_i y_i \quad p_z = \sum_i q_i z_i$$

式中电荷 q_i 的坐标为 (x_i, y_i, z_i) 。偶极矩的 SI 制单位是： $C \cdot m$ 。

将物质置于电场之中通常会产生两种效应：导电和极化。导电是在一个相对较长的（与分子尺度相比）距离上输运带电粒子。极化是指在一个相对较短的（小于等于分子直径）距离上使电荷发生相对位移，这些电荷被束缚在一个基本稳定的、非刚性的带电粒子集合体中（比如一个中性的分子）。

一个物质的极化状态可以用矢量 $\vec{P}$ 表示，称为极化强度（*polarization*）。矢量 $\vec{P}$ 的大小定义为电介质内的电偶极矩密度，也就是单位体积的平均电偶极矩，又称为电极化密度，或电极化矢量。这定义所指的电偶极矩包括永久电偶极矩和感应电偶极矩。 $\vec{P}$ 的国际单位制度量单位是 $C \cdot m^{-2}$ 。为 $\vec{P}$ 取平均的单位体积当然很小，但一定包含有足够多的分子。在一个微小的区域内， $\vec{P}$ 的值依赖于该区域内的电场强度 $\vec{E}$ 。

在这里，有必要澄清一下物质内部的电场强度的概念。在真空中任意一点的电场强度 $\vec{E}$ 的定义为：在该点放置一个电荷为 dq 的无限微小的“试验电荷”，则该“试验电荷”所受

到的力为 $\vec{E}dq$ 。当将这个定义应用到物质内部时，在原子尺度上会引起巨大的电场涨落。

为此，物质内部某一点的宏观电场强度 $\vec{E}$ 定义为在该点邻近的小区域内原子尺度电场强度的平均值，这个小区域当然比通常标准要小得多，但仍足以容纳足够多的分子。

在电磁学中，电介质响应外加电场而极化的程度可以用电极化率 χ (*electric susceptibility*) 来度量，在各向同性、线性和均匀的电介质中，电极化率 χ 的定义为

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

(18-1)

式中 $\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ ，为真空电容率 (*vacuum permittivity*)，或真空介电常数 (*vacuum dielectric constant*)。

可以用电位移矢量 $\vec{D}$ 来表示电场 $\vec{E}$ 如何影响电介质中电荷的重排 (包括电荷迁移和电偶极转向等)， $\vec{D}$ 矢量的定义为

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

(18-2)

由此得到电位移矢量 $\vec{D}$ 正比于电场强度 $\vec{E}$

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E}$$

(18-3)

式中 ϵ 为电介质的绝对电容率 (*absolute permittivity*)，也称为介电常数 (*dielectric constant*)。

定义相对电容率 (*relative permittivity*) ϵ_r

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

也称为相对介电常数 (*relative dielectric constant*)。据此得到电极化率与相对电容率的关系为

$$\chi = \epsilon_r - 1 \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

(18-4)

在真空中，电极化率 $\chi = 0$ 。

由此可见，电容率和介电常数其实是一个概念。介电常数是在介质内部形成电场时遇

到的阻碍程度的度量，也就是说，介电常数度量了外电场与电介质之间的相互影响。介电常数越大，电介质中单位电荷产生的电场（或电流）也越大，在电介质内部的电场强度会有可观的下降。此外，我们常用 ε_r 来表征电介质或绝缘材料的电性能，即在同一电容器中用某一物质为电介质时的电容 C 和真空时的电容 C_0 的比值

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0}$$

(18-5)

表示电介质在电场中贮存静电能的相对能力。相对介电常数愈小绝缘性愈好，空气和 CS_2 的 ε_r 值分别为 1.0006 和 2.6 左右，而水的 ε_r 值特别大，10℃时为 83.83。介电常数是物质相对于真空来说增加电容器电容能力的度量，一个电容板中充入介电常数为 ε_r 的物质后电容变大 ε_r 倍。电介质有使空间比起实际尺寸变得更大或更小的属性，例如，当一个电介质材料放在两个电荷之间，它会减少作用在它们之间的力，就像它们被移远了一样。

介电常数随分子偶极矩和可极化性的增大而增大。在化学中，介电常数是溶剂的一个重要性质，它表征溶剂对溶质分子溶剂化以及隔开离子的能力。介电常数大的溶剂，有较大隔开离子的能力，同时也具有较强的溶剂化能力。

介电常数经常出现在许多与电介质有关的物理学公式中，如前面的电极化强度矢量 $\vec{P}$ 和电位移矢量 $\vec{D}$ 等。另外，电磁波在介质中传播的相速度为

$$v = \frac{c}{n} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_r\mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}}$$

式中 c 、 n 、 μ 、 μ_r 、 μ_0 分别是真空中的光速、介质的折射率、磁导率、相对磁导率和真空磁导率，真空电容率 $\varepsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1}$ 。在相对磁导率 $\mu_r \approx 1$ 时，折射率 $n \approx \sqrt{\varepsilon_r}$ 。

对于各向异性介质(如某些晶体)， $\vec{P}$ 与 $\vec{E}$ 的方向不同，但它们的各分量间仍有线性关系，介电常数要用张量表示。对于一些特殊的电介质（如铁电体），或者在电场很大（如激光）的条件下， $\vec{P}$ 与 $\vec{E}$ 将呈现非线性关系，介电常数的表示式也是非常复杂的。

2、外电场在电介质中引起的变化

从前面的讨论中可知，极化强度与偶极矩有关，而极化强度又可以通过测量介电常数获得，因此原则上可以通过介电常数的测定获得分子偶极矩的信息。但是，介电常数除了由电介质本身的性质决定外，一般还与介质的温度及电磁场变化的频率有关。在电磁波的频率很高进入光波范围时，介电常数也会随着频率的变化而变化，即出现色散现象。

一般来说，介质无法即时对外加电场作出响应，因此有关电极化强度的表达式应写作

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t-t') \vec{E}(t') dt'$$

即电极化强度是电场与电极化率的卷积(*convolution*)。电极化率 χ 表征当电场 $\vec{E}$ 在时间 t' 作用在某个物理系统后，电极化强度 $\vec{P}$ 在时间 t 的反应。根据因果关系， $\vec{P}$ 不可能在 $\vec{E}$ 作用前产生反应，因此当 $\Delta t < 0$ 时， $\chi(\Delta t) = 0$ ，积分上限可至 $+\infty$ 。这个因果关系的存在说明 $\chi(\Delta t)$ 的傅立叶变换 $\chi(\omega)$ 在复平面的上半部分是可解析的，即所谓的克拉莫 - 克若尼关系式 (*Kramers - Kronig relations*)，因此可以将电极化率更方便地写作为傅立叶变换的形式

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega)$$

显然，电极化率的频率依赖关系导致介电常数的频率依赖关系，而电极化率对频率的关系表征了物质的色散特性。

由于物质具有质量，物质的电极化响应无法瞬时跟上外电场。响应总是必须合乎因果关系，这可以用相位差来表达。因此，电容率时常以复函数来表达（复数允许同步的设定大小值和相位），而这复函数的参数为外电场频率 $\omega: \varepsilon \rightarrow \hat{\varepsilon}(\omega)$ 。这样，电容率的关系式为

$$D_0 e^{-i\omega t} = \hat{\varepsilon}(\omega) E_0 e^{-i\omega t}$$

式中 D_0 、 E_0 分别表示电位移矢量 $\vec{D}$ 、电场强度 $\vec{E}$ 的振幅。

一个电介质对于静电场的响应可以用电容率的低频极限来描述，也称为“静电电容率” ε_s ，即

$$\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \hat{\varepsilon}(\omega)$$

在高频率极限，复电容率一般标记为 ε_∞ ，当频率等于或超过等离子体频率(plasma frequency)时，电介质的物理行为近似理想金属，可以用自由电子模型来计算。对于低频率交流电场，静电电容率是个很好的近似；随着频率的增高，可测量到的相位差 δ 开始出现在 $\vec{D}$ 和 $\vec{E}$ 之间，

δ 出现的频率与温度和介质种类有关。在电场强度 E_0 中等大小时， $\vec{D}$ 和 $\vec{E}$ 成正比

$$\hat{\varepsilon} = \frac{D_0}{E_0} e^{i\delta} = |\varepsilon| e^{i\delta}$$

由于介质对于交流电场的响应特征是复电容率，为了更详细的分析其物理性质，很自然地，必须分离其实数和虚值部份，通常写为

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta + i \sin \delta)$$

式中虚值部份 ε'' 关系到能量的耗散，而实值部份 ε' 则关系到能量的储存。

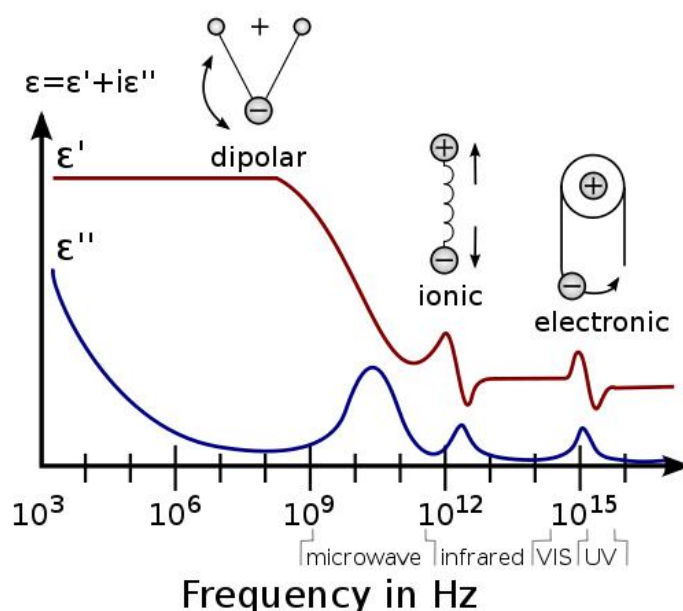


图 18.1 几种电极化机制：取向极化、离子极化、电子极化

通常，电介质对于电磁能量有几种不同的吸收机制。受到这几种吸收机制的影响，随着频率的改变，电容率函数也会有所改变：

(1) **弛豫 (relaxation)** 效应发生于永久偶极分子和感应偶极分子。当频率较低的时候，电场的变化很慢。这允许偶极子足够的时间，对于任意时候的电场，都能够达成平衡状态。假若因为介质的黏滞性，偶极子无法跟上频率较高的电场，电场能量就会被吸收，由而导致能量耗散。偶极子的这种弛豫机制称为电介质弛豫 (*dielectric relaxation*)。理想偶极子的弛豫机制可以用经典的德拜弛豫 (*Debye relaxation*) 来描述。

(2) **共振效应**是由原子、离子、电子等等的旋转或振动产生的。在它们特征吸收频率的附近，可以观察到这些过程。

上述两种效应时常会合并起来，使得电容器产生非线性效应。从量子力学的观点看，电容率可以用发生于原子层次和分子层次的量子作用来解释：

在较低频率区域，极性介电质的分子会被外电场电极化，因而诱发出周期性转动。例如，在微波频率区域，微波场促使物质内的水分子做周期性转动。水分子与周边分子的相互碰撞产生了热能，使得含水分物质的温度增高。这就是为什么微波炉可以很有效率的将含有水分的物质加热。水的电容率的虚值部分（吸收指数）有两个最大值，一个位于微波频率区域，另一个位于远紫外线 (*UV*) 频率区域，这两个共振频率都高于微波炉的操作频率。

中间频率区域高过促使转动的频率区域，又远低于能够直接影响电子运动的频率区域，能量是以共振的分子振动形式被吸收。对于水介质，这是吸收指数开始显著地下降的区域，吸收指数的最低值是在蓝光频率区域（可见光谱段），这就是为什么日光不会伤害像眼睛一类的含水生物组织的原因。

在高频率区域（像远紫外线频率或更高频率），分子无法弛豫。这时，能量完全地被原子吸收，因而激发电子，使电子跃迁至更高能级，甚至游离出原子。拥有这频率的电磁波会导致电离辐射。

3、分子偶极矩的测量原理

前面讨论的都是电介质的宏观参数和特性，如何将这些宏观物理量与物质的微观性质联系起来，进而获得这些微观物理量，是需要考虑的问题。

分子结构可以被看成是由电子和分子骨架所构成。由于其空间构型各异，其正负电荷中心可以重合，也可以不重合，前者称为非极性分子，后者称为极性分子，分子的极性可用偶极矩来表示。两个大小相等符号相反的电荷系统的电偶极矩的定义为

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$$

式中 $\vec{r}$ 是两个电荷中心间距矢量，方向是从正电荷指向负电荷； q 为电荷量。

一个电子的电荷为

$$e = 1.60217733 \times 10^{-19} C = 4.803046581 \times 10^{-10} e.s.u.$$

而分子中原子核间距的数量级为 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} m = 10^{-8} cm$ ，由此计算出的偶极矩数值为

$$\begin{aligned} \mu &= 4.803046581 \times 10^{-18} e.s.u. \cdot cm = 4.803046581 \text{ Debye} \\ &= 1.60217733 \times 10^{-29} C \cdot m \end{aligned}$$

偶极矩的静电制单位是德拜 (*Debye*，符号 *D*)，

$1D = 1 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.} \cdot \text{cm} = 3.333572221 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。由于分子中电荷分离的数值小于一个电子电荷，因此分子的偶极矩的数量级为 $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

电介质分子处于电场中，电场会使非极性分子的正负电荷中心发生相对位移而变得不重合，也会使极性分子的正负电荷中心间距增大，这些作用都导致分子产生附加的偶极矩，称为诱导偶极矩，这种现象称为分子的变形极化。用平均诱导偶极矩 $\vec{\mu}_{\text{诱导}}$ 来表示分子变形极化的程度，在中等电场下

$$\vec{\mu}_{\text{诱导}} = \alpha_D \vec{E}_{\text{local}}$$

(18-6)

式中 $\vec{E}_{\text{local}}$ 为作用于个别分子上的电场强度， α_D 为变形极化率。因为变形极化产生于两种因素：分子中电子相对于核的移动和原子核间的微小移动，所以有

$$\alpha_D = \alpha_E + \alpha_A$$

式中 α_E 、 α_A 分别为电子极化率和原子极化率。

设 n 为单位体积中分子的个数，根据电极化强度的概念，其大小为

$$\vec{P} = n \vec{\mu}_{\text{诱导}} = n \alpha_D \vec{E}_{\text{local}}$$

当计算这方程式时，必须先知道在分子位置的电场，称为“局域电场” $\vec{E}_{\text{local}}$ 。介质内部的微观电场 $\vec{E}_{\text{micro}}$ ，从一个位置到另外位置，其变化可能会相当剧烈，在电子或质子附近，电场很大，距离稍微远一点，电场呈平方反比减弱。所以，很难计算这么复杂的电场的物理行为。幸运的是，对于大多数计算，并不需要这么详细的描述。所以，只要选择一个足够大的区域（例如，体积为 V' 、内中含有上千个分子的圆球体 S ）来计算微观电场的平均值 $\vec{E}_{\text{macro}}$ ，就可以足够准确地计算出其物理行为

$$\vec{E}_{\text{macro}} = \frac{1}{V'} \int_S \vec{E}_{\text{micro}} d^3r'$$

对于稀薄电介质，分子与分子之间的距离相隔很远，邻近分子的贡献很小，局域电场可以近似为

$$\vec{E}_{\text{micro}} \approx \vec{E}_{\text{macro}}$$

但对于致密电介质，分子与分子之间的距离相隔很近，邻近分子的贡献很大，必须将邻近分

子的贡献 $\vec{E}_1$ 考虑进去

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_{macro} + \vec{E}_1$$

因为 $\vec{E}_{macro}$ 已经包括了电极化所产生的电场（称为“去极化场”） $\vec{E}_p$ ，为了不重复计算，在计算 $\vec{E}_1$ 时必须将邻近分子的真实贡献 $\vec{E}_{near}$ 减掉去极化场 $\vec{E}_p$

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{near} - \vec{E}_p$$

对于高度对称、各向同性的电介质， $\vec{E}_{near} \approx 0$ ，因此

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_{macro} - \vec{E}_p$$

以分子位置 $\vec{r}$ 为圆心、体积为 V' 的圆球体 S ，感受到外电场的作用， S 内部的束缚电荷会被电极化，从而产生电极化强度 $\vec{P}$ 。假设在 S 内部的电极化强度 $\vec{P}$ 相当均匀，则线性均匀介电质圆球体内部的电场为[参见 C. 基泰尔著，《固体物理导论》（化学工业出版社，2005），pp312-313]

$$\vec{E}_p = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

因此

$$\vec{P} = n\vec{\mu}_{诱导} = n\alpha_D \vec{E}_{local} = n\alpha_D (\vec{E}_{macro} - \vec{E}_p) = n\alpha_D (\vec{E}_{macro} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0})$$

已知对于各向同性、线性、均匀的介电质

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_{macro}$$

由此得到电介质的电极化率 χ 与分子的变形极化率 α_D 之间的关系为

$$\frac{\chi}{\chi + 3} = \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot n\alpha_D$$

（18-7）

相对介电常数与电极化率的关系为

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

则相对介电常数与分子的变形极化率的关系为

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot n\alpha_D$$

(18-8)

该方程式就是克劳修斯-莫索提方程式 (*Clausius-Mossotti equation*)，分子的变形极化率是一种微观属性，而相对介电常数则是在介电质内部的一种宏观属性，所以，这个方程式连结了介电质关于电极化的微观属性与宏观属性。

将克劳修斯-莫索提方程式两边同乘以电介质的摩尔体积 $V_m = \frac{M}{\rho}$ (其中 M 为电介质的

摩尔质量， ρ 为电介质的密度)，并注意到 nV_m 就等于阿伏伽德罗常数 L ，则

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_D$$

上式左方定义为分子的摩尔极化度 P_m ，即

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_D$$

(18-9)

对于大多数的电介质，其折射率 $n \approx \sqrt{\varepsilon_r}$ 。将折射率代入克劳修斯-莫索提方程式，就可以给出洛伦兹-洛伦茨方程式 (*Lorentz-Lorenz equation*)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot n\alpha_D \quad \text{或者} \quad P_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_D$$

(18-10)

电场中的极性分子除了变形极化外，还会产生取向极化，即具有永久偶极矩的分子在电场的作用下，会或多或少地转向电场方向。假定它对极化率的贡献为 P_μ ，总的摩尔极化度为

$$P_m = P_\mu + P_E + P_A$$

式中 P_μ 、 P_E 、 P_A 分别为摩尔取向极化度、摩尔电子极化度，摩尔原子极化度

$$P_E = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_E \quad P_A = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_A$$

由玻尔兹曼分布定律可得 (参见附录四)

$$P_{\mu} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_0 = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

(18-11)

式中 μ 为极性分子的永久偶极矩， k 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度。

由此可得到

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L\alpha_D = \frac{L}{3\varepsilon_0} \cdot \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_E + \alpha_A \right)$$

(18-12)

上式称为克劳修斯-莫索提-德拜方程 (*Clausius-Mosotti-Debye equation*)。

由上面的讨论可知，只要测出了 P_{μ} ，就可以计算得到分子的极性分子的永久偶极矩 μ 。

关键是如何从总的摩尔极化度 P_m 中将 P_{μ} 分离出来。

如果外电场是变交电场，极性分子的极化情况则与交变电场的频率有关。当处于频率小于 10^{10} Hz 的低频电场或静电场中，极性分子所产生的摩尔极化度 P_m 是取向极化、电子极化和原子（离子）极化的总和 $P_m = P_{\mu} + P_E + P_A$ 。当频率增加到 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ Hz}$ 的中频（红外频率）时，电场的交变周期小于分子偶极矩的弛豫时间，极性分子的取向运动跟不上电场的变化，即极性分子来不及沿电场定向，故 $P_{\mu} = 0$ ，此时极性分子的摩尔极化度等于摩尔诱导极化度 $P_E + P_A$ 。当交变电场的频率进一步增加到大于 10^{15} Hz 的高频（可见光和紫外频率）时，极性分子的转向运动和分子骨架变形都跟不上电场的变化，此时极性分子的摩尔极化度等于电子极化度 P_E 。因此，原则上只要在低频电场下测得极性分子的摩尔极化度 P_m ，在红外频率下测得极性分子的摩尔诱导极化度 $P_E + P_A$ ，两者相减就得到极性分子的摩尔取向极化度 P_{μ} ，然后代入公式就可求出极性分子的永久偶极矩 μ 来。

在实验中由于条件的限制，很难做到在红外频率下测得极性分子的摩尔诱导极化度，因此一般是把频率提高到可见光的范围内，此时原子极化也停止了， P_m 中只剩下摩尔电子极化度 P_E 。考虑到原子极化度通常只有电子极化度的 5%~10%，而且 P_{μ} 又比 P_E 大得多，因此常常忽略原子极化度 P_A 。据此可以得到

$$P_{\mu} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot L \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \approx P_m - P_E$$

P_m 可以通过在低频下测定电介质的相对介电常数，由 (18-9) 计算获得

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

(18-13)

P_E 实际上就是电介质在可见光下的摩尔折射率 R ，根据 (18-10)

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

(18-14)

可以通过测量物质的折射率 n 进行计算得到。因此，极性分子的永久偶极矩可以表示为

$$\mu = \sqrt{\frac{9\varepsilon_0 k}{L} (P_m - P_E) T}$$

(18-15)

以上全部公式的推导过程均采用国际单位制，若采用高斯制，则还应乘以因子 $1/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$ ，即高斯制下的偶极矩计算公式为

$$\mu = \sqrt{\frac{9k}{4\pi L} (P_m - P_E) T}$$

(18-16)

将常数代入，可以算得

$$\mu / D = 0.0128 \sqrt{(P_m - P_E) T} \quad (18-17)$$

或者

$$\mu / C \cdot m = 4.274 \times 10^{-32} \sqrt{(P_m - P_E) T}$$

(18-18)

(18-17)、(18-18) 两式中，摩尔极化度 P_m 、 P_E 的单位均取作 cgs 制单位 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，温度 T 的单位取 K 。

4、极化度的测定

克劳修斯-莫索提-德拜方程是假定分子与分子间无相互作用而推导得到的，所以它只适用于温度不太低的气相体系。然而测定气相的介电常数和密度，在实验上难度较大，某些物

质甚至根本无法使其处于稳定的气相状态。因此后来提出了一种溶液法来解决这一困难。溶液法的基本想法是，在无限稀释的非极性溶剂的溶液中，极性溶质分子所处的状态与气相时相近，于是无限稀释溶液中溶质的摩尔极化度 P_2^∞ 就可以看作 P_m 。

摩尔极化度具有简单的加和性，即对于二组分的稀溶液来说，溶液总的摩尔极化度 P_{12} 与溶剂的摩尔极化度 P_1 和溶质的摩尔极化度 P_2 之间满足

$$P_{12} = x_1 P_1 + x_2 P_2$$

(18-19)

式中 x_1 、 x_2 分别是溶剂和溶质的摩尔分数。将 (18-19) 各项分别用 (18-13) 表示后得到

$$\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{12}} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1}{\rho_1} + x_2 P_2$$

(18-20)

这就是说，测定出已知浓度溶液的介电常数 ε_{12} 和密度 ρ_{12} 、以及纯溶剂介电常数 ε_1 和密度 ρ_1 ，就可计算溶质极化度 P_2 。但实际上只有当溶液无限稀释时，求得的 P_2 （表示为 P_2^∞ ）才比较接近于纯溶质的极化度。溶液过稀引入实验误差很大，所以通常是对一系列不太稀的溶液进行测定，然后通过作图或计算外推到 $x_2 \rightarrow 0$ ，以求得 P_2^∞ 。下面介绍计算的方法。

海德斯特兰（Hedestran）提出，如果 ε_{12} 和 ρ_{12} 随浓度 x_2 变化的函数关系为已知时，即可计算出 P_2^∞ 。实际上 ε_{12} 和 ρ_{12} 都与 x_2 近似呈线性关系，即

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1(1 + ax_2) \quad \rho_{12} = \rho_1(1 + bx_2)$$

(18-21)

将这两个线性关系代入 (18-20)，得到

$$\frac{\varepsilon_1(1 + ax_2) - 1}{\varepsilon_1(1 + ax_2) + 2} \cdot \frac{M_1 + (M_2 - M_1)x_2}{\rho_1(1 + bx_2)} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1(1 - x_2)}{\rho_1} + x_2 P_2$$

上式两边对 x_2 取偏微分，然后取极限 $x_2 \rightarrow 0$ ，整理后可得极性溶质的摩尔极化度为

$$P_m = P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3a\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - bM_1}{\rho_1}$$

(18-22)

摩尔折射率同样具有简单的加和关系

$$R_{12} = x_1 R_1 + x_2 R_2$$

(18-23)

将(18-23)各项分别用(18-14)表示后得到

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{12}} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1}{\rho_1} + x_2 R_2$$

(18-24)

假定溶液的折光率 n_{12} 与 x_2 近似呈线性关系

$$n_{12} = n_1(1 + cx_2)$$

(18-25)

将(18-21)、(18-25)代入(18-24)，得到

$$\frac{[n_1(1 + cx_2)]^2 - 1}{[n_1(1 + cx_2)]^2 + 2} \cdot \frac{M_1 + (M_2 - M_1)x_2}{\rho_1(1 + bx_2)} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1(1 - x_2)}{\rho_1} + x_2 R_2$$

上式两边对 x_2 取偏微分，然后取极限 $x_2 \rightarrow 0$ ，整理后可得极性溶质的摩尔电子极化度为

$$P_E = \lim_{x_2 \rightarrow 0} R_2 = \frac{6cn_1^2}{(n_1^2 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - bM_1}{\rho_1}$$

(18-26)

由此可见，用上述溶液法测求极性分子偶极矩时，只要测出非极性纯溶剂的介电常数 ϵ_1 、密度 ρ_1 和折光率 n_1 ，以及溶液的介电常数、密度和折光率与溶质摩尔分数 x_2 之间的线性方程斜率 a 、 b 和 c ，就可以根据(18-22)和(18-26)分别计算出极性溶质分子的摩尔极化度 P_m 和摩尔电子极化度 P_E ，再代入(18-17)或(18-18)，就可以计算出极性溶质分子的永久偶极矩。

溶液法测得的溶质偶极矩与气相测得的真实值间存在偏差，造成这种现象的原因是非极性溶剂与极性溶质分子相互间的作用——“溶剂化”作用，这种偏差现象称为溶液法测量偶极矩的“溶剂效应”。罗斯(Ross)和萨克(Sack)等人曾对溶剂效应开展了研究，并推导出校正公式，有兴趣的读者可阅读有关参考资料。

此外，测定偶极矩的实验方法还有多种，如温度法、分子束法、分子光谱法以及利用微波谱的斯塔克法等。

5、介电常数的测定

介电常数是通过测量电容计算而得到的。本实验采用电桥法测量电容，按（18-5）式计算相对介电常数。

当将电容池插在小电容测量仪上测量电容时，实际测得的电容应是电容池两极间的电容和整个测试系统中的分布电容 C_d ，并在各次测量中予以扣除。有关小电容测量仪的结构、测量原理、操作和测求 C_d 的方法参见附录一、二。

6、密度和折光率的测定

液体密度的测量采用给氏比重瓶（图 18.2），为平底圆锥体瓶，瓶塞是一只中间有毛细孔的玻璃塞，塞的上端两边磨成斜面，操作中的多余液体，可由毛细孔溢出和便于观察及擦拭，并使瓶内盛装的液体至瓶顶正好是比重瓶的标称容量。



给氏比重瓶

图 18.2 给氏比重瓶

使用方法：将比重瓶洗净，烘干，称其质量记下，将试物装入瓶内至瓶口，移入恒温水浴（温差幅度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以下）浸 10–20 分钟，待试物也达到此温度时，把瓶塞插上，让多余液体由毛细孔流出，用滤纸拭擦干净，在拭擦时不要用手接触比重瓶，以免受体温影响溶液过多溢出，拭净后移入天平上称出质量，再扣除该瓶自身质量，即为试物的质量。把试物倾去洗净，按上述的方法，改换为蒸馏水进行测量，根据水在测量温度下密度的标准数据，即可计算出试物的密度。

折光率的测量使用阿贝折光仪，参见“实验七 双液系的气-液平衡相图”附录部分。

三、仪器与药品



PGM—II 型数字小电容测试仪（南京桑力电子设备厂）

阿贝折光仪

电吹风

容量瓶（50 ml）

电容池

乙酸乙酯（分析纯）

环己烷（分析纯）

比重瓶

恒温槽

超级恒温槽（公用）

滴管

小烧杯

四、实验步骤

1、溶液配制

用称重法配制 6 种不同浓度的乙酸乙酯-环己烷溶液，分别盛于 50 ml 容量瓶中。控制乙酸乙酯的浓度（摩尔分数）在 0.05-0.20 之间。操作时应注意防止溶质和溶剂的挥发以及吸收极性较大的水气。为此溶液配好后应迅速盖上瓶盖。配制好的溶液要进行多种测量，请合理分配使用以免不够用。

2、折光率测定

在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下用阿贝折光仪测定环己烷及各配制溶液的折光率。测定时注意各样品需加样 3 次，每次读取三个数据，然后取平均值。

3、介电常数测定

本实验采用环己烷作为标准物质，其介电常数的温度公式为

$$\varepsilon_{\text{环己烷}} = 2.023 - 0.0016(t/^{\circ}\text{C} - 20)$$

（18-27）

25°C 时的介电常数为 2.015。

按附录一中的方法，在室温下依次测定空气、环己烷和各溶液的电容值。每次测量重复 2 次，取平均值计算介电常数。样品测量后倒入废液缸中，不得随意丢弃。

测量要点：（1）PGM—II 型数字小电容测试仪开机后预热 30 分钟，待稳定后再行实验。

（2）不要用热风吹电容池。

4、溶液密度的测定

用给氏比重瓶在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下测定环己烷和各溶液的密度值。将比重瓶仔细干燥后称重 W_0 ，然后取下磨口毛细管，在瓶中装入蒸馏水近满，将比重瓶浸在恒温水浴中，在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下恒温约 10 分钟，然后将磨口毛细管插入瓶口，用滤纸从毛细管上口溢出的多余蒸馏水吸去。从恒温槽中取出比重瓶，迅速在天平上称重得 W_1 。

同上法，用环己烷和配制的溶液代替蒸馏水，分别进行测定，称得质量为 W_2 。则环己烷和各溶液的密度为

$$\rho^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{25^{\circ}\text{C}}$$

(18-28)

环己烷密度的温度公式可见“实验三 凝固点降低法测定摩尔质量”，公式计算结果与实验数据可对照以检验精确度。

五、数据记录与处理

- 1、按溶液配制的实测质量，计算 6 个溶液的实际浓度 x_2 。
- 2、按附录二的方法计算 C_0 、 C_d 。根据 C_0 、 C_d 数据计算环己烷和各溶液的电容值。按 (18-5) 求出环己烷的介电常数 ϵ_1 和各溶液的介电常数 ϵ_{12} 。作 ϵ_{12} - x_2 图，由直线斜率求算 a 值。
- 3、根据 (18-28) 计算环己烷密度 ρ_1 及各溶液的密度 ρ_{12} ，作 ρ_{12} - x_2 图，由直线斜率求算 b 值。水的密度参见附录三。
- 4、由实验测定的环己烷折光率 n_1 及各溶液的折光率 n_{12} ，作 n_{12} - x_2 图，由直线斜率求算 c 值。
- 5、根据 (18-22) 和 (18-26) 分别计算出乙酸乙酯的摩尔极化度 P_m 和摩尔电子极化度 P_E 。
- 6、根据 (18-17) 或 (18-18) 计算出乙酸乙酯分子的永久偶极矩 μ 。

参考值：溶液法测定的乙酸乙酯在 25°C 时的偶极矩 $\mu = 1.83D = 6.10 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ，乙酸乙酯气相分子在 25°C 时的偶极矩 $\mu = 1.78D = 5.93 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

六、思考题

- 1、分析本实验误差的主要来源，如何改进？
- 2、试说明溶液法测量极性分子永久偶极矩的要点，有何基本假定，推导公式时作了哪些近似？
- 3、如何利用溶液法测量偶极矩的“溶剂效应”来研究极性溶质分子与非极性溶剂的相互作用？

一、简介

PGM—II型数字小电容测试仪采用微弱信号锁定技术，具有高分辨率。该仪表不但能进行电容量的测定，而且可和电容池配套对溶液和溶剂的介电常数进行测定。

二、技术指标和使用条件

1. 技术指标

测量范围	0PF~199.99PF
显示	4 1/2 LED
分辨率	0.01PF
外形尺寸	180×200×70mm
重量	约 1.5 Kg

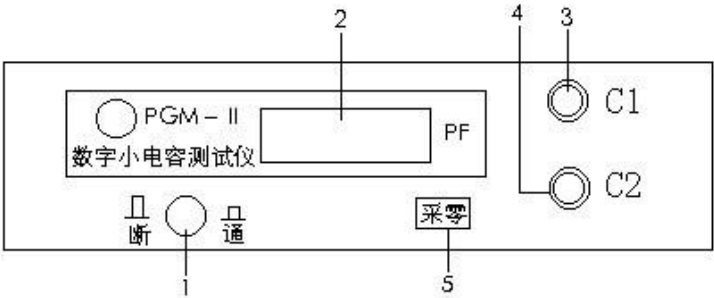
2. 使用条件

电源：~220V±10%；50HZ

环境：温度-10℃~40℃；湿度≤85%

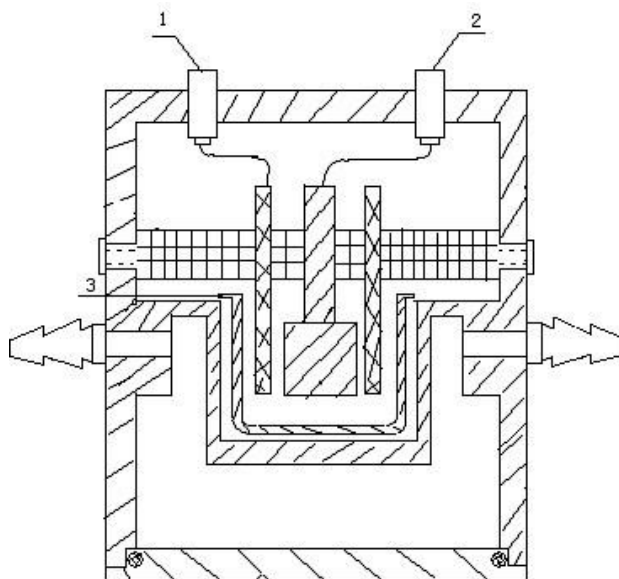
三、装置示意图

（一）数字小电容测试仪面板示意图



- 1、电源开关
- 2、LED 显示窗口 — 显示所测介质的电容量
- 3、“C1”插座 — 与电容池的外电极 C1 插座相连接
- 4、“C2”插座 — 与电容池的内电极 C2 插座相连接
- 5、采零键 — 按一下此键，消除系统的零位漂移

（二）电容池示意图



1、外电极插座 C1 — 与数字小电容测试仪的“C1”插座连接。

2、内电极插座 C2 — 与数字小电容测试仪的“C2”插座连接

（接线插头一定要插到底）。

四、使用方法

（一）小电容测试仪的使用方法

1、准备：用配套电源线将后面板的“电源插座”与 $\sim 220\text{V}$ 电源连接，再打开前面板的电源开关，此时 LED 显示某一数值。预热 30 分钟。

2、按一下“采零”键，以清除仪表系统零位漂移，显示器显示“00.00”。

3、将被测电容两引出线分别插入仪器前面板“C1”插座、“C2”插座，显示稳定后的值即为被测电容的电容量。

（二）介电常数的测定方法

1、准备

① 用配套电源线将后面板的“电源插座”与 $\sim 220\text{V}$ 电源连接，再打开前面板的电源开关，此时 LED 显示某一数值。预热 30 分钟。

② 电容池使用前，应用丙酮或乙醚对内、外电极之间的间隙进行数次冲洗，并用电吹风吹干（用冷风吹，不得用热风），才能注入样品溶液。

③ 用配套测试线将数字小电容测试仪的“C2”插座与电容池的“C2”插座相连，将另一根测试线的一端插入数字小电容测试仪的“C1”插座，插入后顺时针旋转一下，以防脱落，另一端悬空。

④ 采零：待显示稳定后，按一下“采零”键，以消除系统的零位漂移，显示器显示“00.00”。

2、空气介质电容的测量

将测试线悬空一端插入电容池“外电极 C1”插座，此时仪表显示值为空气介质的电容（ $C_{\text{空}}$ ）与系统分布电容（ C_d ）之和。打开电容池，用电吹风（不得用热风）吹扫后，再次测定。反复进行上述操作直至电容读数误差小于 $0.01pF$ 。

3、液体介质电容的测量

拔出电容池“外电极 C1”插座一端的测试线。打开电容池上盖，用移液管往样品杯内加入环己烷至样品杯内的刻度线（注：每次加入的样品量必须严格相等），盖上上盖。待显示稳定后，按一下采零键，显示器显示“00.00”。

将拔下的测试线的空头一端插入电容池“外电极 C1”插座，此时，显示器显示值即为环己烷的电容（ $C_{\text{标}}$ ）与分布电容（ C_d ）之和。

用吸管将环己烷吸出倒入废液缸，并用电吹风（不得用热风）吹干电容池，再次加入环己烷，重复测量一次，两次误差小于 $0.01pF$ 。

用吸管吸出电容池内环己烷，并用电吹风（不得用热风）吹干电容池，直至复核测定空气电容与前次测量值误差小于 $0.01pF$ 。打开电容池上盖，用移液管往样品杯内加入乙酸乙酯-环己烷溶液至样品杯内的刻度线，按上述方法测定该样品的电容值。重复测量一次，两次误差小于 $0.01pF$ 。

依次将所有溶液的电容值测量完毕。

6、关机：实验完毕，关闭电源开关，拔下电源线。

五、使用和维护注意事项

- 1、测量空气介质电容或液体介质电容时，须首先拔下电容池“外电极 C1 ”插座一端的测试线，再进行采零操作，以清除系统的零位漂移，保证测量的准确度。
- 2、带电电容请勿在测试仪上进行测试，以免损坏仪表。
- 3、易挥发的液体介质测试时，加入液体介质后，必须将盖子盖紧，以防液体挥发影响测试的准确度。
- 4、仪表应放置在干燥、通风及无腐蚀性气体的场所。
- 5、一般情况下，尽量不要拆卸电容池，以免因拆卸时不慎损坏密封件，造成漏气（液），而影响实验的顺利进行。

附录二 电容池底值 C_d 的测量方法

用以已知介电常数 ϵ_1 的标准物质（本实验中就是环己烷）测得电容 C_1' ，则

$$C_1' = C_1 + C_d \quad (1)$$

再测出电容器中不放样品时的电容 C_0' ，则

$$C_0' = C_0 + C_d \quad (2)$$

上面两式中的 C_1 、 C_0 分别为标准样品和空气的电容值，其中可以将空气的电容近似看作真空电容，即 $C_0 = C_0$ 。

将（1）、（2）式相减，得到

$$(3)$$

而标准物质的介电常数

$$\epsilon_1 = \frac{C_1}{C_0} \quad (4)$$

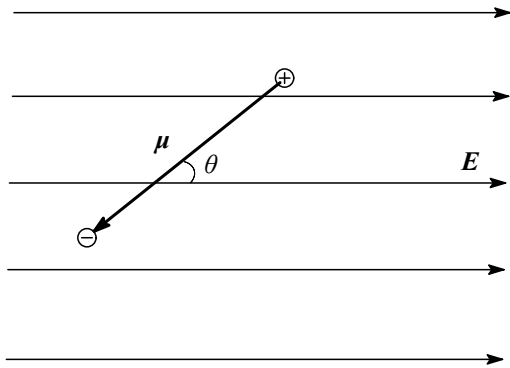
根据（3）、（4）式可以求出，代入到（1）式或（2）式中，就可以计算出 C_d 的值。

附录三 水在不同温度下的密度

$T/^{\circ}\text{C}$	$10^{-3}\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^{-3}\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^{-3}\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
0	0.99987	20	0.99823	40	0.99224
1	0.99993	21	0.99802	41	0.99186
2	0.99997	22	0.99780	42	0.99147
3	0.99999	23	0.99756	43	0.99107
4	1.00000	24	0.99732	44	0.99066
5	0.99999	25	0.99707	45	0.99025
6	0.99997	26	0.99681	46	0.98982
7	0.99997	27	0.99654	47	0.98940
8	0.99988	28	0.99626	48	0.98896
9	0.99931	29	0.99597	49	0.98852
10	0.99973	30	0.99567	50	0.98807
11	0.99963	31	0.99537	51	0.98762
12	0.99952	32	0.99505	52	0.98715
13	0.99940	33	0.99473	53	0.98669
14	0.99927	34	0.99440	54	0.98621
15	0.99913	35	0.99406	55	0.98573
16	0.99897	36	0.99371	60	0.98324
17	0.99880	37	0.99336	65	0.98059
18	0.99862	38	0.99299	70	0.97781
19	0.99843	39	0.99262	75	0.97489

摘自：International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. 卷1: 25

附录四 极性分子平均摩尔取向极化度的计算



用统计热力学的方法来确定：当电场为 E ，温度为 T 时，分子的固有偶极矩在电场方向上的分量平均值。设分子间的相互作用可以忽略不计，某个分子的固有偶极矩 μ 与电场 E 的夹角为 θ ，如上图所示。因此偶极矩 μ 在电场方向上的分量为

$$\mu_{//} = \mu \cos \theta$$

偶极子在电场 E 中势能为

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu E \cos \theta$$

将电场 E 方向设为直角坐标系的 z 轴方向，则转换为球极坐标系后的体积微元为

$r \sin \theta dr d\phi d\theta$ 。在这里，径向变量 r 无须考虑（相当于一个常数项）； ϕ 角所在平面与电场方向垂直，与势能项无关，直接积分为 2π ；因此体积微元可表达为 $2\pi \sin \theta d\theta$ 。

设 dn 表示偶极矩 μ 与电场 E 的夹角处于 $\theta + d\theta$ 范围内的分子数，则根据玻尔兹曼定律

$$dn = A e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} 2\pi \sin \theta d\theta$$

式中 k 为玻尔兹曼常数。此 dn 个分子的固有偶极矩在电场方向的分量为

$$\mu \cos \theta dn = 2\pi A \sin \theta \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\theta$$

固有偶极矩在电场 E 方向的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\sum \mu_{//}}{N} = \frac{\int \mu \cos \theta dn}{\int dn} = \frac{\int_0^\pi 2\pi A \mu \sin \theta \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^\pi A e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} 2\pi \sin \theta d\theta} \\ &= \frac{\int_0^\pi \mu \sin \theta \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} = \frac{kT}{E} \cdot \frac{\int_0^\pi \left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right) e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right)}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu E \cos \theta}{kT}} d\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right)} \end{aligned}$$

令 $\frac{\mu E \cos \theta}{kT} = x$ ， $\frac{\mu E}{kT} = \beta$ ，则上式变换为

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{\beta} \cdot \frac{\int_{-\beta}^{\beta} x e^x dx}{\int_{-\beta}^{\beta} e^x dx} = \mu \left(\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right) = \mu (\text{cth} \beta - \frac{1}{\beta})$$

式中： $\text{cth} x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ ，为双曲余切函数。

讨论：（1） $\beta \gg 1$ ，即电场很强，温度很低，此时 $\bar{\mu} \approx \mu$ ，固有偶极矩几乎完全转到电场方向，所以固有偶极矩在电场方向的平均值等于固有偶极矩。

（2） $\beta \ll 1$ ，将双曲余切函数在 0 附近展开，其泰勒级数为

$$\text{cth} \beta = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \frac{2}{945} \beta^5 - \dots$$

取展开式的前两项，得到

$$\bar{\mu} = \mu \cdot \frac{\beta}{3} = \frac{\mu^2}{3kT} E$$

因此极性分子的平均取向极化率

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT}$$

根据（18-11），极性分子的摩尔取向极化度为

$$P_{\mu} = \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot L\alpha_0 = \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot L \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

计算表明，在室温下电场强度达到 $10^3 V \cdot cm^{-1}$ 时，仍能保证 $\beta \approx 0.001 \ll 1$ 。因此通常情

况下均可用上式表示 P_{μ} 。