

# Elektrische Dipolmomente

## Theoretische Grundlagen

Die folgenden Begriffe und Definitionen sind durch Literaturstudium zu erarbeiten:

- polare und unpolare Moleküle;
- Ladungsschwerpunkt;
- (elektrisches) Dipolmoment,  $\vec{\mu}$  Betrag:  $\mu$  ;
- permanentes und induziertes Dipolmoment  $\mu_p$  bzw.  $\mu_i$  ;
- molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha = \mu_i / E$  ;
- Kapazität  $C = q / U$  ;
- Dielektrizitätskonstante (DK)  $\varepsilon = C / C_0$  [Gl.(5)];
- Influenzkonstante  $\varepsilon_0 = 0.88542 \cdot 10^{-11} F \cdot m^{-1}$  (siehe Coulombsches Gesetz). In einer anderen Terminologie wird die hier eingeführte DK als "relative DK"  $\varepsilon_r$  und das Produkt  $\varepsilon_r \varepsilon_0$  als "absolute DK" bezeichnet. Dann ist  $\varepsilon_0$  die "absolute DK des Vakuums".
- Molpolarisation  $P = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] V$  ;
- Brechungsindex  $n$  ;
- Molrefraktion  $R = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] V$  .

Als Einheiten für alle diese Größen dürfen nur SI-Einheiten oder davon abgeleitete Einheiten benutzt werden. In der älteren Literatur findet man noch "elektrostatische CGS-Einheiten", die aber gesetzlich nicht mehr zulässig sind.

Die Molpolarisation ist für reine Stoffe durch die Gleichung

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V \quad (V = M / \rho)$$

definiert. Für Mischphasen führt man analog dem Vorgehen in der Thermodynamik eine mittlere Molpolarisation ein:

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \bar{V} \quad \left( \bar{V} = \bar{M} / \rho = \sum x_i V_i \right) .$$

speziell für binäre Mischphasen ist

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot (x_A V_A + x_B V_B) \quad (1)$$

Im allgemeinen setzen sich molekulare Polarisierbarkeit und Molpolarisation aus mehreren Anteilen zusammen:

$$\alpha = \alpha_E + \alpha_A + \alpha_0 = \alpha_V + \alpha_0 \quad , \quad P = P_E + P_A + P_0 = P_V + P_0$$

(E: Elektronenanteil, A: Atomanteil, V: Verschiebungsanteil; O: Orientierungsanteil, nur bei permanenten Dipolen wirksam).

Nach Debye ist allgemein

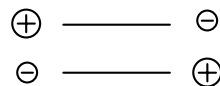
$$P = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha = \frac{N_A}{3\epsilon_0} (\alpha_V + \alpha_O)$$

und unter der Voraussetzung, dass die permanenten Dipole unabhängig voneinander sind (also nur mit dem äußeren Feld E wechselwirken, sich untereinander aber nicht beeinflussen):

$$\alpha_O = \frac{\mu_p^2}{3 \cdot k \cdot T} \quad \text{also} \quad (2)$$

$$P = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left( \alpha_V + \frac{\mu_p^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) . \quad (3)$$

Die obige Voraussetzung ist nur in Gasen erfüllt; in reinen Flüssigkeiten mit Dipolmolekülen lagern sich die Dipole auf Grund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zusammen, wobei Übermoleküle entstehen, deren Dipolmoment Null oder ein Mehrfaches von  $\mu_p$  sein kann:



Beispiel Quadrupol

Bisher wurden statische Felder vorausgesetzt. In Wechselfeldern schwingen die induzierten Dipole, aber nur bei genügend kleiner Frequenz (etwa bis 30 MHz) kommen alle Teile der molekularen Polarisierbarkeit bzw. der Molpolarisation voll zur Wirkung. Im allgemeinen sind  $\alpha$  und P (und damit  $\epsilon$ ) frequenzabhängig. Beim Durchgang von Licht wirken sich nur noch die Elektronenanteile aus. Nach der Maxwellschen Theorie ist (für Substanzen mit der relativen Permeabilität 1) bei jeder Frequenz

$$n = \epsilon^{\frac{1}{2}} .$$

Für die mit sichtbarem Licht gemessene Molrefraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V \quad \text{sollte nach Lorenz und Lorentz die Gleichung}$$

$$R = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_E \quad \text{gelten.}$$

Exakt trifft das aber nur dann zu, wenn man R auf  $\lambda = \infty$  extrapoliert, um den Einfluss der Absorption (bei den gewöhnlich im UV liegenden Eigenfrequenzen der Elektronen) auf den Brechnungsindex auszuschalten.

Näherungsweise ist  $R_\infty \approx 0,95 R$  (R : Natrium-Licht).

Zur Bestimmung molekularer Dipolmomente können zwei Methoden benutzt werden:

**(a) Aus der Temperaturabhängigkeit von P:**

Aus Gl.(3) ergibt sich

$$P = \frac{N_A \alpha_V}{3\epsilon_0} + \frac{N_A \mu_p^2}{9\epsilon_0} \cdot \frac{1}{k \cdot T} \quad (4)$$

Mißt man P bei verschiedenen Temperaturen, so kann man der graphischen Darstellung  $P = P(1/T)$  sowohl  $\mu_p$  (Anstieg) als auch  $\alpha_V$  (Ordinatenabschnitt) entnehmen (im Versuch wird eine Ausgleichsrechnung durchgeführt). Wegen der Übermolekülbildung darf aber nicht das P der reinen (flüssigen) Substanz verwendet werden, sondern es muss eine Größe  $P_\infty$  benutzt werden, die das Verhalten des Stoffes in einer Mischung mit einem unpolaren Stoff bei unendlicher Verdünnung beschreibt. Diese Größe kann folgendermaßen gewonnen werden: Man drückt die mittlere Molpolarisation  $\bar{P}$  durch die Molenbrüche  $x_A$  und  $x_B$  und die Molpolarisation  $P_A^*$  des reinen unpolaren Stoffes aus:

$$\bar{P} = x_A P_A^* + x_B P_B' \quad , \quad P_B' = \frac{\bar{P} - x_A P_A^*}{x_B} \quad .$$

Die so definierte Größe  $P_B'$  hat zwar im allgemeinen keine physikalische Bedeutung, geht aber im Grenzfall  $x_B \rightarrow 0$ ,  $x_A \rightarrow 1$  in die (partielle) Molpolarisation des Stoffes B bei unendlicher Verdünnung über:

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} P_B' = P_{B^\infty} = P_\infty \quad .$$

**Ausführung:**  $P_B'$  wird als Funktion von  $x_B$  graphisch dargestellt. Für genügend kleine  $x_B$  hängt es annähernd linear von diesen ab, so dass  $P_\infty$  durch Extrapolation auf  $x_B = 0$  erhältlich ist. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $P_\infty$  ergibt sich das permanente Dipolmoment der B-Moleküle wie oben beschrieben.

**(b) Aus der Molpolarisation  $P_\infty$  und der Molrefraktion R:**

Wenn man bei nur einer Temperatur  $P_\infty$  (nach dem eben beschriebenen Extrapolationsverfahren) und R (für Na-Licht) gemessen hat,

$$P_\infty = \frac{N_A (\alpha_E + \alpha_A + \alpha_0)}{3\epsilon_0} \quad , \quad 0.95 R = \frac{N_A \alpha_E}{3\epsilon_0} \quad ,$$

kann man aus der Differenz beider Ausdrücke die Summe  $\alpha_A + \alpha_0$  erhalten. Mit der Näherung

$$0.15 R \approx \frac{N_A \alpha_A}{3\epsilon_0} \quad \text{für das nicht direkt messbare } \alpha_A \text{ wird}$$

$$1.1 R = \frac{N_A (\alpha_E + \alpha_A)}{3\epsilon_0} \quad , \quad P_\infty - 1.1 R = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0} \quad ,$$

woraus sich  $\alpha_0$  und nach (2)

$$\mu_p = \left( \frac{9 \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T (P_\infty - 1.1 R)}{N_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ergibt.}$$

Das im Praktikum verwendete DK-Meter GK 68 beruht auf folgendem Messprinzip:

Ein Schwingkreis enthält die als Kondensator ausgebildete Messzelle und einen Drehkondensator; die Vakuumkapazität  $C_0$  der Messzelle kann durch verschiedene Innenelektroden (1 bis 4) variiert werden. Je nach dem Medium in der Messzelle ergeben sich verschiedene wirksame Kapazitäten  $C$ :

$$C = \varepsilon \cdot C_0 \quad (\text{Definition der DK!}). \quad (5)$$

Mittels des Drehkondensators wird der Schwingkreis nun auf Resonanz mit einem festen Schwingkreis der quarzstabilisierten Frequenz 7 MHz abgestimmt; der Einstellwinkel  $\beta$  des Drehkondensators ist dann ein Maß für die DK des Mediums. Das Eintreten der Resonanz ist an einer sprunghaften Leuchtbalkenvergrößerung einer Abstimmanzeigeröhre erkennbar. Der gesamte mit einer Innenelektrode erfassbare DK-Bereich ist in 4 Teile geteilt, die mit dem Schalter "Bereich" wahlweise eingeschaltet werden können. Zur DK-Messung muss für jede Innenelektrode und für jeden Bereich eine Vergleichskurve mit Flüssigkeiten bekannter DK aufgenommen werden; die Abhängigkeit der Anzeige von der DK ist praktisch linear, so dass in kleinen DK-Bereichen 2 Vergleichssubstanzen genügen. Es kann auch extrapoliert werden. Die DK  $\varepsilon_x$  der zu messenden Substanzen ist aus dem gemessenen Drehwinkel  $\beta_x$  und den Wertepaaren  $(\varepsilon_1, \beta_1)$  sowie  $(\varepsilon_2, \beta_2)$  der Vergleichsmessungen rechnerisch zu bestimmen:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 + \frac{\beta_1 - \beta_x}{\beta_1 - \beta_2} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) .$$

### Aufgaben:

#### **1.) Innenelektrode 2, Bereich 1**

- Aufnehmen einer Vergleichskurve bei 25 °C : Luft ( $\varepsilon = 1,00$ ), n-Heptan, Tripchloräthylen, Brombenzol und Essigester.
- Bei 25°C ist die DK von 2 Dioxan-Wasser-Mischungen zu bestimmen.
- Für kleine Molenbrüche des Wassers gilt

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = - 0.287 + 0.1286 \cdot \varepsilon$$

Der Molenbruch des Wassers in den beiden Mischungen ist zu ermitteln.

#### **2.) Innenelektrode 4, Bereich 1**

- Vergleichskurve: Toluol und Trichloräthylen.
- Es ist die DK von 5 Chlorbenzol-Benzol-Mischungen und von reinem Benzol bei 25°C zu bestimmen. Außerdem ist der Brechungsindex von reinem Chlorbenzol bei 25°C zu messen.
- Mit diesen Werten ist die (partielle) Molpolarisation des Chlorbenzols bei unendlicher Verdünnung ( $P_\infty$ ), die Molrefraktion des Chlorbenzols und schließlich das permanente Dipolmoment der Chlorbenzolkoleküle zu bestimmen.

Das mittlere Molvolumen  $\bar{V}$  ergibt sich wie in (a) aus  $V_{(\text{Benzol})}$  und  $V_{(\text{Chlorbenzol})}$  (nach Aufgabe 4., beide für 25°C berechnen!).

**3.) Innenelektrode 4, Bereich 1**

- a) Vergleichskurve: Cyclohexan und Toluol (bei 25°C).
- b) Es ist die DK von Benzol bei 6 Temperaturen (25 ... 75°C) zu bestimmen.
- c) Aus den Messwerten ist die Molpolarisation des Benzols als Funktion der Temperatur zu ermitteln; Molvolumen nach Aufgabe 4. Welche Temperaturabhängigkeit ist für das unpolare Benzol theoretisch zu erwarten?
- d) Aus dem Mittelwert der Molpolarisationen ist  $\alpha_V$  zu berechnen.

**4.) Innenelektrode 3, Bereich 2**

- a) Es ist die DK von Chlorbenzol bei 6 Temperaturen (75 ... 25°C) zu bestimmen.
- b) Vergleichskurve: Chloroform und Essigester (bei 25°C).
- c) Aus den Messwerten ist die Molpolarisation des Chlorbenzols als Funktion der Temperatur zu ermitteln; Molvolumen nach dieser Aufgabe.
- d) Aus  $P(1/T)$  sind durch Ausgleichsrechnung  $\alpha_V$ ,  $s(\alpha_V)$ ,  $\mu_p$  und  $s(\mu_p)$  zu berechnen (siehe Fehlerrechnung). Messwerte und Ausgleichsgerade sind graphisch darzustellen. (Man erhält  $\mu_p$  hier nur näherungsweise, da nicht die Temperaturabhängigkeit von  $P_\infty$  benutzt wird. Deren Messung ist für das Praktikum zu aufwändig.)

Molvolumina

Benzol:  $V_0 = V(20^\circ\text{C}) = 88,863 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ,

$V(\vartheta) = V_0 + [0,1085 \text{ K}^{-1}(\vartheta - 20^\circ\text{C}) + 0,000183 \text{ K}^{-2}(\vartheta - 20^\circ\text{C})^2] \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ;

Chlorbenzol:  $V_0 = V(20^\circ\text{C}) = 101,735 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

$V(\vartheta) = V_0 + [0,09868 \text{ K}^{-1}(\vartheta - 20^\circ\text{C}) + 0,00014 \text{ K}^{-2}(\vartheta - 20^\circ\text{C})^2] \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

Durchführung:

- 1.) DK-Meter GK 68 und Thermostat (Kühlwasser!) sofort einschalten; das DK-Meter ist nach ca. 20 min messbereit. Über Mittag nicht ausschalten! Schalter "Empfindlichkeit" auf "⊥" stellen; die Drehknöpfe "Kompensation" werden nicht benötigt.
- 2.) Die Innenelektroden werden mit dem Holz-Pertinax-Schlüssel eingeschraubt und herausgenommen (nicht fest anziehen, nur eben bis zum Anschlag drehen). Nach Einlegen der Teflondichtung und Aufschrauben des Deckels wird die Messzelle mit der Überwurfmutter am senkrechten Teil des Winkelstücks am DK-Meter angeschraubt (nur mit der Hand anziehen) und bis 0.5 cm unter dem Rand des Einfüllstutzens gefüllt. (Flüssigkeiten aus der Vorratsflasche in Becherglas und daraus in die Messzelle gießen; leeren umgekehrt.) Die Temperatur ist mit einem Thermometer im Einfüllstutzen zu messen; es muss bei jeder Messung eingesetzt sein (sonst Veränderung der Anzeige).
- 3.) Die Resonanzeinstellung erfolgt prinzipiell in Richtung von großen Anzeigen zu kleinen (180 → 0, Kurbel im Uhrzeigersinn drehen). Wenn die ungefähre Stelle gefunden ist, dreht man zurück und dann zur exakten Einstellung sehr langsam wieder vorwärts. Zur Ablesung soll generell der Nonius benutzt werden; mit ihm sind 20stel Skalenteile erhältlich (z.B. ...,0; ...,05; ...,1 usw.; nicht schätzen!). Jede Einstellung wird etwa 3-5mal gemacht und sofort ein Mittelwert notiert.
- 4.) Da die DK stark von Verunreinigungen beeinflusst werden kann, bei allen Messungen auf peinlichste Sauberkeit der Messzelle und der Substanzen zu achten. Nach jeder Messung wird die Messzelle vom DK-Meter abgenommen (Überwurfmutter am senkrechten Teil des Winkelstücks lösen!), ins Becherglas entleert und zerlegt. Die Zelle und alle Einzelteile (einschließlich Thermometer und Becherglas) werden gründlich trockengerieben und ausgeblasen, bis kein Substanzgeruch mehr wahrnehmbar ist. **Alle Flüssigkeiten werden in die**

**Vorratsflaschen zurückgegossen.**

5.) Messungen in der angegebenen Reihenfolge durchführen! Insbesondere sollen alle zu einer Vergleichskurve gehörenden Substanzen unmittelbar nacheinander gemessen werden, da sich die Anzeige des DK-Meters über Stunden etwas verändern kann.

6.) Die Messungen bei erhöhter Temperatur werden in der Weise durchgeführt, dass beim Aufheizen Benzol und beim Abkühlen Chlorbenzol gemessen wird (Messzelle bei 75°C leeren, reinigen und neu füllen). Jede Messung darf erst dann erfolgen, wenn der Thermostat seinen Arbeitspunkt erreicht hat und sich (nachdem mit dem Thermometer etwas umgerührt wurde) eine konstante Temperatur eingestellt hat. Überzeugen Sie sich, dass die Temperatur auch während der Zeitdauer der Messung konstant bleibt! Zum Ausgleich der Verdunstung sollen ab und zu einige Tropfen der Flüssigkeit nachgefüllt werden. Während des Aufheizens wird das Kühlwasser abgestellt; zum Abkühlen lässt man es stark laufen (auf Undichtheiten achten!).

**Hinweise:**

- 1.) Zum Versuch ist unbedingt ein sauberes, nicht fuselndes Wischtuch mitzubringen!
- 2.) Die bereitstehenden Flüssigkeiten sind nur für diesen Versuch bestimmt. Achten Sie darauf, dass sie nicht für andere Zwecke verwendet und nicht vom Platz weggenommen werden!
- 3.) Für alle als Vergleichssubstanzen zu verwendenden Flüssigkeiten ist die DK, die von Charge zu Charge verschieden sein kann, auf dem Etikett angegeben.
- 4.) Beim Ausgießen Flaschen so halten, dass die Etiketten oben sind, damit keine Tropfen über diese laufen (generelle Regel!).
- 5.) Um Verwechslungen (und als Folge davon Verunreinigungen und Unbrauchbarmachung) der Substanzen zu vermeiden, soll immer nur die Flasche am DK-Meter stehen, mit der gerade gearbeitet wird. Alle anderen Flaschen sollen sich auf dem Regal befinden.
- 6.) Wegen der Giftigkeit der zu untersuchenden Substanzen (Benzol, CCl<sub>4</sub>) sind die Messungen unter der Abzugshaube durchzuführen. Beim Umfüllen sind die bereitgelegten Handschuhe zu tragen.
- 7.) Die Benutzung des Refraktometers ist im Versuch "Siedediagramm und Trennstufenzahl" beschrieben. Man erhält, obwohl mit weißem Licht gearbeitet wird, den Brechungsindex für Na-Licht.

**Fehlerrechnung:**

1.) Gl.(3) kann durch die Transformationen (K : Kelvin)

$$\frac{K}{T} = x, \quad \frac{P}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = y, \quad \frac{N_A \alpha_V}{3 \varepsilon_0 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = A, \quad \frac{N_A \mu_P^2}{9 \varepsilon_0 k \text{Kcm}^3 \text{mol}^{-1}} = B$$

auf die Form  $y = A + Bx$  gebracht werden. Die Parameter A und B und ihre mittleren Fehler  $s(A)$  und  $s(B)$  sind durch Berechnung einer Ausgleichsgeraden erhältlich. Aus ihnen ergibt sich

$$\alpha_V = \frac{A \cdot \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot 3 \varepsilon_0}{N_A}, \quad s(\alpha_V) = \frac{\alpha_V \cdot s(A)}{A};$$

$$\mu_P = \left( \frac{B \cdot \text{Kcm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot 9 \varepsilon_0 k}{N_A} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad s(\mu_P) = \frac{\mu_P \cdot s(B)}{2B}.$$

**Anzugebende Werte:**

Zu jeder Aufgabe:

Innenelektrode, Bereich; Substanzen der Vergleichskurve,  $\varepsilon$ , Anzeige in Skt.1.)  $\varepsilon(x_{\text{H}_2\text{O}})$  graphisch; Nr., Anzeige in Skt.,  $\varepsilon$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 2.) Benzen (A): Anzeige in Skt.,  $\varepsilon$ ,  $V(25^\circ\text{C})$ ,  $P_A^*$ ;Chlorbenzol (B): Brechungsindex  $n$ ,  $V(25^\circ\text{C})$  R;Mischungen:  $x_B$ , Anzeige in Skt.,  $\varepsilon$ ,  $\bar{V}(25^\circ\text{C})$ ,  $\bar{P}$ ,  $P_B'$ ;  $P_B'(x_B)$  graphisch,  $P_\infty$ ;  $\mu_p$ .3.)  $\mathcal{G}$ , Anzeige in Skt.,  $\varepsilon$ ,  $V(\mathcal{G})$ , P; Mittelwert,  $\alpha_V$ .4.)  $\mathcal{G}$ , Anzeige in Skt.,  $\varepsilon$ ,  $V(\mathcal{G})$ ,  $P(1/T)$ ;

Ausgleichsgerade und Messwerte graphisch;

 $\alpha_V$ ,  $s(\alpha_V)$ ,  $\mu_p$ ,  $s(\mu_p)$ ;  $\alpha_V = \dots \pm \dots$ ,  $\mu_p = \dots \pm \dots$ .

(Vertrauensintervalle mit höchstens 2 fehlerhaften Stellen angeben!)

## Bedienung des Abbe-Refraktometers

Das Refraktometer wird mit einem Thermostaten temperiert. Das Thermometer am Messgerät soll 20.0°C anzeigen.

### Messung eines Brechungsindexes

Zunächst wird der Oberteil des Refraktometers nach vorn gekippt und das Beleuchtungsprisma zurückgeklappt; das Messprisma soll waagrecht liegen. Beide Prismen müssen sauber und trocken sein; sie können mit einem weichen Lappen abgewischt werden, dürfen jedoch nicht mit harten Gegenständen zerkratzt werden. Nachdem einige Tropfen Flüssigkeit auf das Messprisma gegeben sind, wird das Beleuchtungsprisma wieder angeklappt und festgezogen; die Flüssigkeit soll den Raum zwischen den Prismen gleichmäßig ausfüllen (Kontrolle durch das quadratische Lichteintrittsfenster des Beleuchtungsprismas). Dann wird das Refraktometer aufgerichtet, die Skala mit dem linken Triebknopf auf 1,3 gestellt und das Gesichtsfeld mit dem Spiegel aufgehellt.

Skala (links) und Fadenkreuz (rechts) können durch Drehen der Rändelfassungen der Okulare scharf eingestellt werden. Dreht man nun den linken Triebknopf in Richtung größerer Messwerte, so verdunkelt sich das Gesichtsfeld von unten her (u.U. tritt auch eine blauviolette Färbung auf). Die Grenzlinie zwischen beiden Halbfeldern wird durch Drehen des rechten Triebknopfes farblos und scharf gemacht und gleichzeitig mit dem linken Triebknopf auf das Fadenkreuz eingestellt. Der Beleuchtungsspiegel ist ggf. nachzustellen. Auf der Skala kann jetzt der Brechungsindex ( $n_D$ , für Na-Licht) abgelesen werden. Man macht mehrere Einstellungen und benutzt für die 4. Stelle hinter dem Komma einen Mittelwert. - Vor Beginn der Messungen soll der Gebrauch des Refraktometers mit Wasser als Messflüssigkeit geübt werden ( $n_D \approx 1,33$ ).