

## Dipolmoment

### Theorie

Als elektrisches Dipolmoment  $\vec{\mu}$  bezeichnet man das Moment einer Verteilung elektrischer Ladung  $q$  mit der Ladungsdichte  $\rho(\vec{r})$ :

$$\vec{\mu} = \int \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\tau = q \cdot \vec{r}; \quad (1)$$

hierbei ist  $\vec{r}$  der Ortsvektor und  $d\tau$  das betrachtete Volumenelement. Das Dipolmoment eines Moleküls setzt sich additiv aus dem Beitrag der gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung als Punktladungen betrachteten positiv geladenen Atomkerne und dem Beitrag der negativ geladenen Elektronen zusammen. Bei neutralen Molekülen ist das Dipolmoment unabhängig vom gewählten Koordinatensystem und der Dipolmomentvektor weist gemäß Konvention vom negativen zum positiven Ladungsschwerpunkt. Fallen beide Ladungsschwerpunkte nicht zusammen, so besitzt das Molekül ein permanentes Dipolmoment. Die Existenz eines permanenten Dipolmoments hängt von den Bindungspolarisationen aufgrund der Elektronegativität der einzelnen Atome und den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ab; Moleküle mit einem Inversionszentrum z.B. haben kein permanentes Dipolmoment. Umgekehrt können Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie durch Dipolmomentmessungen gezogen werden.

In einer makroskopischen Probe liegen die Moleküle und somit die Dipolmomente bis auf Nahordnungseffekte unorientiert vor, erst in einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  erfolgt eine Orientierung der Dipole. Zudem wird ein induziertes Dipolmoment erzeugt, welches durch die vom Feld verursachte Verschiebung der Elektronenhülle entsteht. Die Umorientierung von permanenten Dipolen im elektrischen Feld wird Orientierungspolarisation genannt, die Induzierung eines Dipols durch Ladungsverschiebung Verschiebungspolarisation.

Das auf ein Molekül im inneren elektrischen Feld  $\vec{E}_i$  wirkende elektrische Moment  $\vec{m}$  setzt sich additiv aus dem durch das Feld induzierten Moment und dem Orientierungsanteil zusammen:

$$\vec{m} = \vec{m}_{\text{ind.}} + \vec{m}_{\text{Or}} = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_i + \frac{\mu^2}{3 \cdot k \cdot T} \cdot \vec{E}_i. \quad (2)$$

Dabei ist mittels der Boltzmann-Statistik berücksichtigt, dass wegen der Temperaturbewegung nicht alle Dipole in Feldrichtung ausgerichtet sind. Für ideale Gase und reguläre Kristalle konnte Debye 1912 die molekulare Größe  $\vec{m}$  auf die messbaren Größen Dielektrizitätszahl (Permittivität)  $\epsilon$  und elektrisches Feld  $\vec{E}$  zurückführen:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \left( 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot k \cdot T} \right). \quad (3)$$

Der Ausdruck (3) wird Molpolarisation  $P$  genannt und kann in modifizierter Weise auch für Flüssigkeiten benutzt werden; es geht die molare Masse  $M$  des Stoffes, seine Dichte  $\rho$  und seine Polarisierbarkeit  $\alpha$ , die sich additiv aus der Atompolarisierbarkeit  $\alpha_A$  und der Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha_E$  zusammensetzt, mit in die Berechnung ein. Bei geringer Frequenz einer Wechselspannung folgen die induzierten und permanenten Dipole der Feldrichtung, somit liefern beide Arten einen Beitrag zur Polarisation. Je höher die Frequenz des Wechselfeldes, desto weniger ist es den permanenten Dipolen möglich, sich umzuorientieren. Bei Frequenzen größer als  $10^{11}$  Hz spielt nur noch die Verschiebungspolarisation eine Rolle. Der Anteil an der Elektrizitätszahl  $\epsilon$ , der nur auf „Elektronenpolarisation“ beruht wird  $\epsilon'$  genannt und ist gleich dem Quadrat vom Brechungsindex  $n$  der Substanz. Für den „Elektronenpolarisationsanteil“  $\epsilon'$  wurde die Formel von Deby modifiziert und als Molfraktion  $R$  bezeichnet von Lorenz und Lorentz angegeben:

$$R = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha_E. \quad (4)$$

Durch Subtraktion der Molfraktion, die das induzierte Dipolmoment enthält und über den Brechungsindex ermittelt wird, von der Molpolarisation, die das gesamte Dipolmoment enthält und über die Dielektrizitätszahl ermittelt wird, kann das permanente Dipolmoment berechnet werden.

## Versuch

Durch Messung von Brechungsindex  $n$ , Dielektrizitätskonstante (Permittivität)  $\varepsilon$  und Dichte  $\rho$  wurde das elektrische Dipolmoment  $\bar{\mu}$  von Ethylacetat bestimmt. Um die Wechselwirkungen, die durch die elektrischen Felder der einzelnen Moleküle entstehen, so klein wie möglich zu halten, wurde mit dem unpolaren Lösemittel Cyclohexan in hoher Verdünnung gearbeitet; zehn Lösungen unterschiedlicher Konzentration wurden vermessen. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

## Auswertung

In binären Systemen gelten folgende Zusammenhänge für die Molpolarisation (5) und die Molrefraktion (6):

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho} = x_1 \cdot P_1 + x_2 \cdot P_2, \quad (5)$$

$$\bar{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\rho} = x_1 \cdot R_1 + x_2 \cdot R_2. \quad (6)$$

Für die Molpolarisation des Lösemittels  $P_1$  wird der Wert des reinen Lösemittels  $P_1^*$  benutzt:

$$P_1 = P_1^* = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1}.$$

Die Werte für eine unendliche Verdünnung ergeben sich aus den Achsenabschnitten der Auftragungen von  $P_2$  gegen  $x_2$  (s. Diagramm 1) und  $R_2$  gegen  $x_2$  (s. Diagramm 2):

$$P_2^0 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{1}{x_2} (\bar{P} - P_1 \cdot x_1) \right) = 96,027 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (7)$$

$$R_2^0 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{1}{x_2} (\bar{R} - R_1 \cdot x_1) \right) = 25,067 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (8)$$

Das Dipolmoment von Ethylacetat wird in der Folge nach drei Verfahren bestimmt:

### 1. Debye-Lorenz-Lorentz

Aus der Differenz der Extrapolationswerte von Molpolarisation (7) und Molrefraktion (8) wird mittels der Beziehungen (3) und (4) unter Vernachlässigung der Polarisation  $\alpha$  das Dipolmoment bestimmt:

$$\mu = \sqrt{\frac{(P_2^0 - R_2^0) \cdot 9 \cdot k \cdot T}{N_A}} = 6,165 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \hat{=} \underline{\underline{1,848 \text{ D}}}. \quad (9)$$

### 2. Halverstadt und Kumler

Unter der Annahme, dass die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  und die Dichte  $\rho$  in verdünnten Lösungen linear von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängen, ergibt sich folgender Zusammenhang für die Grenzwerte von Molpolarisation und Molrefraktion:

$$P_2^0 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3\alpha}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \beta \cdot M_1 + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2},$$
$$R_2^0 \approx \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2}.$$

Die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  erhält man als Steigung der Ausgleichsgeraden aus der Auftragung  $\varepsilon$  gegen  $x_2$  (s. Diagramm 3) bzw.  $\rho^{-1}$  gegen  $x_2$  (s. Diagramm 4); die Berechnung des Dipolmomentes erfolgt ebenfalls mit (9):

$$\mu = \sqrt{\frac{(P_2^0 - R_2^0) \cdot 9 \cdot k \cdot T}{N_A}} = 5,379 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = \underline{\underline{1,613 \text{ D}}}$$

### 3. Guggenheim

Wird die Annahme gemacht, dass die Differenz von  $P$  und  $R$  gleich der Differenz von  $P^0$  und  $R^0$  ist, erhält man unter Vernachlässigung der Polarisation  $\alpha$  folgende Näherung für die Abhängigkeit von Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$ , Dichte  $\rho$ , Konzentration des gelösten Stoffes  $c_2$  und Dipolmoment  $\mu$ :

$$K = \frac{3 \cdot (\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon + 2) \cdot (n^2 + 2)} = \frac{N_A \cdot \mu^2}{9 \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T} \cdot c_2 \quad (10)$$

Wird die linke Seite von (10) gegen die Konzentration aufgetragen, so ist das Dipolmoment aus der Ausgleichsgeradensteigung  $m$  zu bestimmen (s. Diagramm 5):

$$\mu = \sqrt{\frac{9 \cdot m \cdot \varepsilon \cdot k \cdot T}{N_A}} = 5,784 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \hat{=} \underline{\underline{1,734 \text{ D}}}$$

Der Literaturwert des Dipolmomentes von Acetylacetat beträgt 1,78 D (Handbook of Chem. and Phys.); die einzelnen Abweichungen ergeben sich wie folgt:

1. Methode: 3,82 %,
2. Methode: 9,34 %,
3. Methode: 2,58 %.

Die Abweichung bei der Methode von Debye, Lorenz und Lorentz kann u.a. durch folgende Faktoren erklärt werden: Es wurde die Annahme gemacht, dass die Molpolarisation des Lösemittels in jeder Probe der Molpolarisation des reinen Lösungsmittels entspricht, dies und die Nichtbeachtung der Polarisation  $\alpha$  bergen einen systematischen Fehler. Die relativ starke Streuung der Werte für die graphische Bestimmung von  $P_2^0$  und  $R_2^0$  dürfte für den Fehler ausschlaggebend sein, jedoch hält sich die Abweichung in Grenzen.

Die Methode von Halverstadt und Kumler erfordert eine präzise Dichte- und Dielektrizitätszahlmessung und setzt somit eine hohe Temperaturkonstanz voraus, die bei nicht ausreichender Temperierungszeit im Messgerät nicht unbedingt gegeben war. Dies erklärt die hohe Abweichung vom Literaturwert, somit ist diese Methode der Auswertung nicht empfehlenswert.

Bei der Methode von Guggenheim ist der Brechungsindex die ausschlaggebende Größe; trotz des äußerst schlechten Refraktometers liegt hierbei die geringste Abweichung vor.

### Probenwerte

Probe	$V_{\text{Ethylacetat}}$ mL	$x_2$	$n_D$	$\bar{T}_{\text{Probe}}$	$\rho_{\text{Probe}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1/\rho_{\text{Probe}}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{gemessen}}$ Skalenteile	$\varepsilon$ $\text{N} \cdot \text{V}^{-2}$
1	1	0,0110	1,4268	35609	0,7782	1,2850	1024,4	2,0525
2	2	0,0218	1,4261	35594	0,7803	1,2816	1109,7	2,0862
3	3	0,0330	1,4250	35598	0,7810	1,2804	1201,7	2,1230
4	4	0,0439	1,4245	35600	0,7813	1,2799	1286,1	2,1567
5	5	0,0548	1,4239	35606	0,7824	1,2781	1375,6	2,1925
6	6	0,0657	1,4229	35615	0,7840	1,2755	1462,8	2,2274
7	7	0,0766	1,4215	35619	0,7846	1,2745	1592,0	2,2791
8	8	0,0875	1,4211	35624	0,7855	1,2731	1624,5	2,2921
9	9	0,0983	1,4206	35628	0,7862	1,2719	1697,5	2,3213
10	0,5	0,0055	1,4271	35661	0,7742	1,2917	982,5	2,0353

$$V_{\text{Ethylacetat}} + V_{\text{Cyclohexan}} = 100 \text{ mL}$$

Ethylacetat:  $1 \text{ l} \hat{=} 0,90 \text{ kg}$ ,  $M = 88,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = 1,3735$

Cyclohexan:  $1 \text{ l} \hat{=} 0,78 \text{ kg}$ ,  $M = 84,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = 1,4275$

Zur Dichtebestimmung musste der von der Messapparatur angezeigte Messwert  $T$ , in Skalenteile angegeben, mittels einer durch Eichung mit Luft und Wasser bestimmten Gerätekonstante  $A$  umgerechnet werden. Die Gerätekonstante ist gegeben zu

$$A = \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}^2 - T_{\text{Luft}}^2}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Luft}}} = \frac{36826^2 - 30789^2}{0,9982^2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 4,0942 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Die Dichte der jeweils untersuchten Probe berechnet sich mit dem Messwert der Apparatur gemäß

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{T_{\text{Probe}}^2 - T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{A} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

Für die Bestimmung der Dielektrizitätszahl wurde ebenfalls eine Eichung vorgenommen; die Apparatwerte für drei Substanzen wurden gegen die Literaturwerte aufgetragen, aus der Ausgleichsgeraden kann die jeweilige Dielektrizitätszahl abgelesen werden (s. Eichgerade).

#### Werte für die $\epsilon$ -Eichgerade

Stoff	$\frac{\epsilon_{\text{Literatur}}}{\text{N} \cdot \text{V}^{-2}}$	$\frac{\epsilon_{\text{gemessen}}}{\text{Skalenteile}}$
Cyclohexan	2,0228	933,6
Tetrachlorkohlenstoff	2,3326	1462,5
Dibutylether	3,0830	3558,0

#### Werte für Molpolarisation und -refraktion

Probe	$P$	$R$	$P_2$	$R_2$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$K$
1	28,1012	27,7697	88,1790	31,2501	0,1022	0,003064
2	28,6993	27,6692	85,5205	24,8978	0,2043	0,009541
3	29,3958	27,5965	86,9131	23,6541	0,3065	0,016672
4	30,0374	27,5715	86,7589	24,0980	0,4087	0,022845
5	30,6750	27,5127	86,5946	23,7474	0,5109	0,029324
6	31,2638	27,4138	85,7398	22,9028	0,6131	0,035755
7	32,1784	27,3273	89,3831	22,4606	0,7153	0,045064
8	32,3863	27,2871	84,0421	22,6584	0,8175	0,047398
9	32,8817	27,2482	82,8619	22,8195	0,9197	0,052385
10	27,8968	27,9232	111,6139	22,8195	0,0511	-0,000242