



浙江大学物理化学实验

乙酸乙酯的偶极矩测定与计算

实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：方文军

浙江大学化学实验教学中心

2023年12月21日

乙酸乙酯的偶极矩测定与计算

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 方文军

一、原理

$$1 \text{ Debye(deb)} = 3.335641 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$P = P_{\text{rotate}} + (P_e + P_{\text{atom}})$$

注意, 分子的永久偶极矩仅与分子的摩尔转向极化度有关, 关系为

$$P_{\text{rotate}} = \frac{4}{9} \pi L \frac{\mu^2}{k_B T}$$

在低频电场/静电场中测得的摩尔极化度为三者之和, 而在红外区的中频电场下, 由于分子转向跟不上电场变化频率, 故分子的摩尔极化度由摩尔电子极化度和摩尔原子极化度组成。两者相减可以得到摩尔转向极化度, 进而通过上面的式子得到分子的永久偶极矩。然而, 在实验室条件的限制, 往往使用高频电场代替中频电场, 这是因为摩尔原子极化度本身只占较小的比例, 所以可以采取这样的近似。

认为分子无作用力, 有关系:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{P}$$

通常这个公式只适用于温度较高的气相系统, 然而在稀溶液中进行恰当的外推同样可以使用。

在稀溶液中, 有以下近似:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \alpha x_2)$$

$$\rho = \rho_0(1 + \beta x_2)$$

注意这里是为了取到 α 和 β , 而下式的 ϵ, ρ_0 是实验直接测得的。

极限情况下:

$$P = \frac{3\alpha\epsilon}{(\epsilon + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_0} + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_0}$$

在高频电场下的摩尔极化度与折射率存在关系

$$\epsilon = n^2$$

因此可以通过测量折射率得到高频近似的总极化度。

同理, 稀溶液中满足

$$n = n_0(1 + \gamma x_2)$$

其中, n 为纯溶剂的实验数据。

得到

$$P_e = \frac{6n^2 M_1^2 \gamma}{(n^2 + 2)^2 \rho_0} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_0}$$

最终,

$$\mu/\text{deb} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k_B}{\pi L}} \sqrt{(P - P_e)T} \times 10^{18} = 0.0128 \sqrt{(P - P_e)T}$$

1 试剂与仪器

1.1 试剂

环己烷 (A.R.); 乙酸乙酯 (A.R.)

1.2 仪器

精密小电容测定仪; 25mL 密度瓶; 阿贝折光仪; 50mL 容量瓶; 5mL 注射器; 超级恒温槽; 5mL 刻度移液管; 滴管

二、实验

2 实验步骤^[1]

1. 溶液准备

称量法配置不同摩尔分数 x_2 的乙酸乙酯溶液至约 50mL。由于只有质量是可以准确加和的, 故 50mL 的要求不严格, 只要实验够用即可。

2. 测定折射率

在 25.0°C, 阿贝折光仪测定各溶液折射率。

3. 测定密度

称量干燥空瓶质量, 灌水后, 恒温 10min 后擦干再次称量。同理测定其他的溶液。

$$\rho_i = \frac{m_i - m_{\text{zero}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{zero}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

4. 测定介电常数

以环己烷作为标准,

$$\varepsilon = 2.052 - 1.55 \times 10^{-3} t$$

t 为摄氏温度。以断连的数据标定零点, 以空气测定 C'_0 。每次测完都吹干检测空气电容是否稳定。

3 实验结果与分析

气温：20.0°C

气压：104.24 kPa

表1 配置溶液的参数

组别	1	2	3	4	5
乙酸乙酯质量/g	1.5070	2.9814	4.4730	5.9601	9.0447
环己烷质量/g	27.1162	25.1517	24.9662	23.2903	21.1144
乙酸乙酯摩尔数/mmol	17.105	33.840	50.570	67.648	102.66
环己烷摩尔数/mmol	322.21	298.97	296.67	276.75	250.90
乙酸乙酯摩尔分数/%	5.0410	10.168	14.563	19.642	29.036

有：

$$C'_{\text{air}} = 4.46 \text{ pF}$$

$$\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 2.052 - 1.55 \times 10^{-3}t = 2.052 - 1.55 \times 10^{-3} \cdot 25 = 2.01 \text{ pF}$$

电容池的分布电容

$$C_d = C'_{\text{air}} - \frac{C'_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - C'_{\text{air}}}{\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - 1} = 4.46 - \frac{7.58 - 4.46}{2.01 - 1} = 1.38 \text{ pF}$$

真空电容量

$$C_0 = \frac{C'_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - C'_{\text{air}}}{\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - 1} = 3.08 \text{ pF}$$

样品的介电常数

$$\epsilon = \frac{C' - C_d}{C_0}$$

表2 介电常数测定结果

组别	0(纯环己烷)	1	2	3	4	5
电容/pF	7.58	8.56	9.13	9.39	9.67	10.83
ϵ	2.01	2.33	2.52	2.60	2.69	3.07

根据

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \alpha x_2)$$

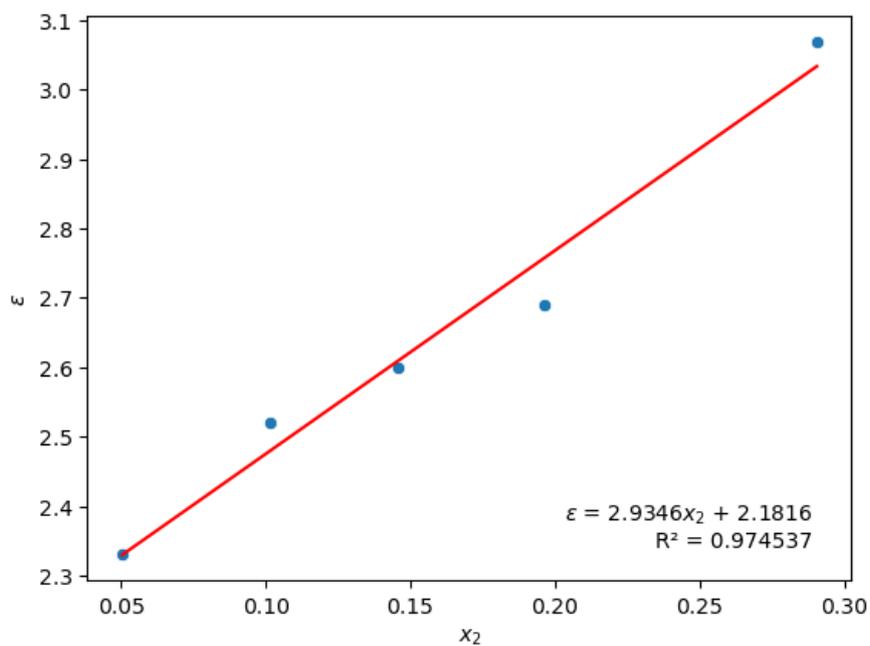


图1 ϵ 对 x_2 绘图

得到

$$\alpha = \frac{2.9346}{2.1816} = 1.35$$

折光仪温度在 24°C 附近波动。

表3 折射率测定结果

组别	0(纯环己烷)	1	2	3	4	5
折射率	1.4234	1.4209	1.4174	1.4141	1.4096	1.4045
	1.4235	1.4205	1.4170	1.4136	1.4090	1.4044
	1.4239	1.4206	1.4170	1.4142	1.4086	1.4047
平均折射率	1.4236	1.4207	1.4171	1.4140	1.4091	1.4045

根据

$$n = n_0(1 + \gamma x_2)$$

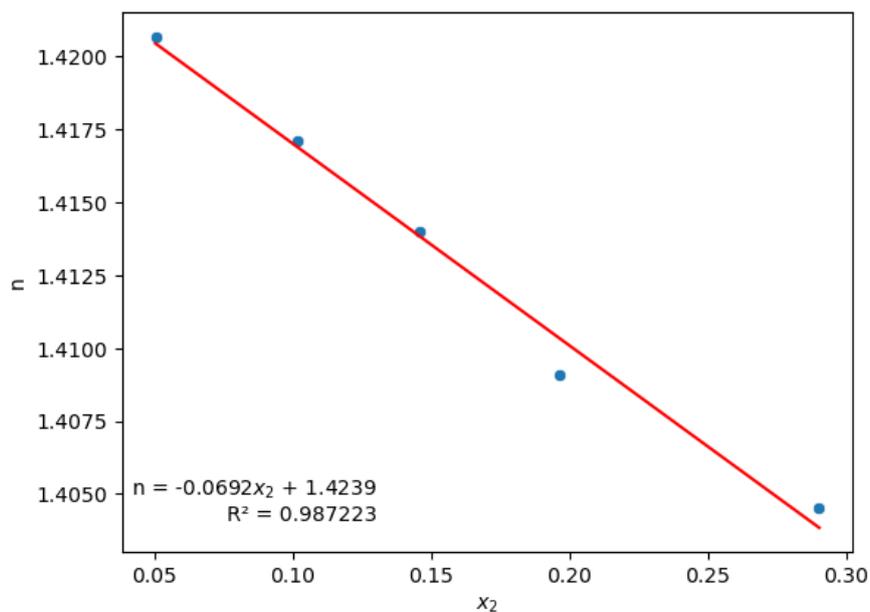


图2 ρ 对 x_2 绘图

得到

$$\gamma = \frac{-0.1957}{1.4239} = -0.1374$$

测得:

水瓶的质量

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 44.0133 \text{ g}$$

空瓶质量

$$m_{\text{zero}} = 18.9376 \text{ g}$$

水的密度

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99705 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

根据

$$\rho_i = \frac{m_i - m_{\text{zero}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{zero}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\rho = \rho_0(1 + \beta x_2)$$

表4 密度测定结果

组别	0(纯环己烷)	1	2	3	4	5
质量/g	38.4149	38.4772	38.5755	38.6764	38.8405	39.0185
密度/ $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.7744	0.7769	0.7808	0.7848	0.7914	0.7984

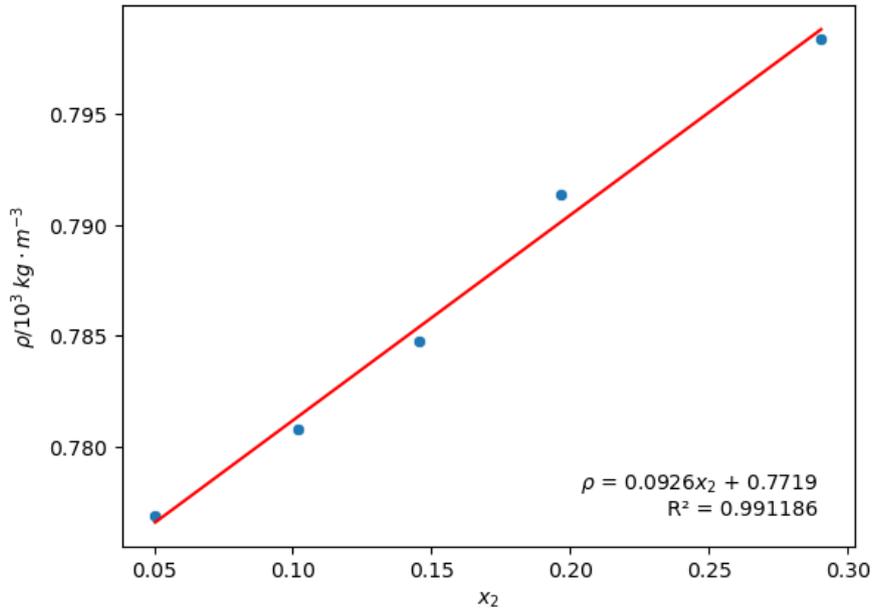


图3 ρ 对 x_2 绘图

得到

$$\beta = \frac{0.0926}{0.7719} = 0.1200$$

总的参数为:

$$\alpha = 1.35$$

$$\beta = 0.1200$$

$$\gamma = -0.1374$$

$$\varepsilon = 2.01$$

$$\rho_0 = 0.7744 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$M_1 = 84.156 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_2 = 88.104 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = 1.4236$$

代入计算得到

$$\begin{aligned} P &= \frac{3\alpha\varepsilon}{(\varepsilon+2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_0} + \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_0} \\ &= \frac{3 \cdot 1.35 \cdot 2.01}{(2.01+2)^2} \cdot \frac{84.156 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.7744 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\ &\quad + \frac{2.01-1}{2.01+2} \cdot \frac{88.104 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.1200 \cdot 84.156 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.7744 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\ &= 8.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 8.04 \times 10^1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_e &= \frac{6n^2M_1^2\gamma}{(n^2+2)^2\rho_0} + \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_0} \\
&= \frac{6 \cdot 1.4236^2 \cdot 84.156 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-0.1374)}{(1.4236^2 + 2)^2 \cdot 0.7744 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\
&\quad + \frac{1.4236^2 - 1}{1.4236^2 + 2} \frac{88.104 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.1200 \cdot 84.156 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.7744 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\
&= 1.448 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.448 \times 10^1 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$P_{\text{rotate}} = P - P_e = \frac{4}{9} \pi L \frac{\mu^2}{k_B T}$$

$$\begin{aligned}
\mu / \text{deb} &= \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k_B}{\pi L}} \sqrt{(P - P_e) T} \times 10^{18} \\
&= 0.0128 \sqrt{(P - P_e) T} \\
&= 0.0128 \cdot \sqrt{(8.04 \times 10^1 - 1.448 \times 10^1) \cdot 298.15} \\
&= 1.79
\end{aligned}$$

在 CRC Handbook 中查得为乙酸乙酯的偶极矩为 1.78D，与本次实验测得的数据相差较小。

使用 Gaussian 在不同基组和方法的理论计算得结果如下

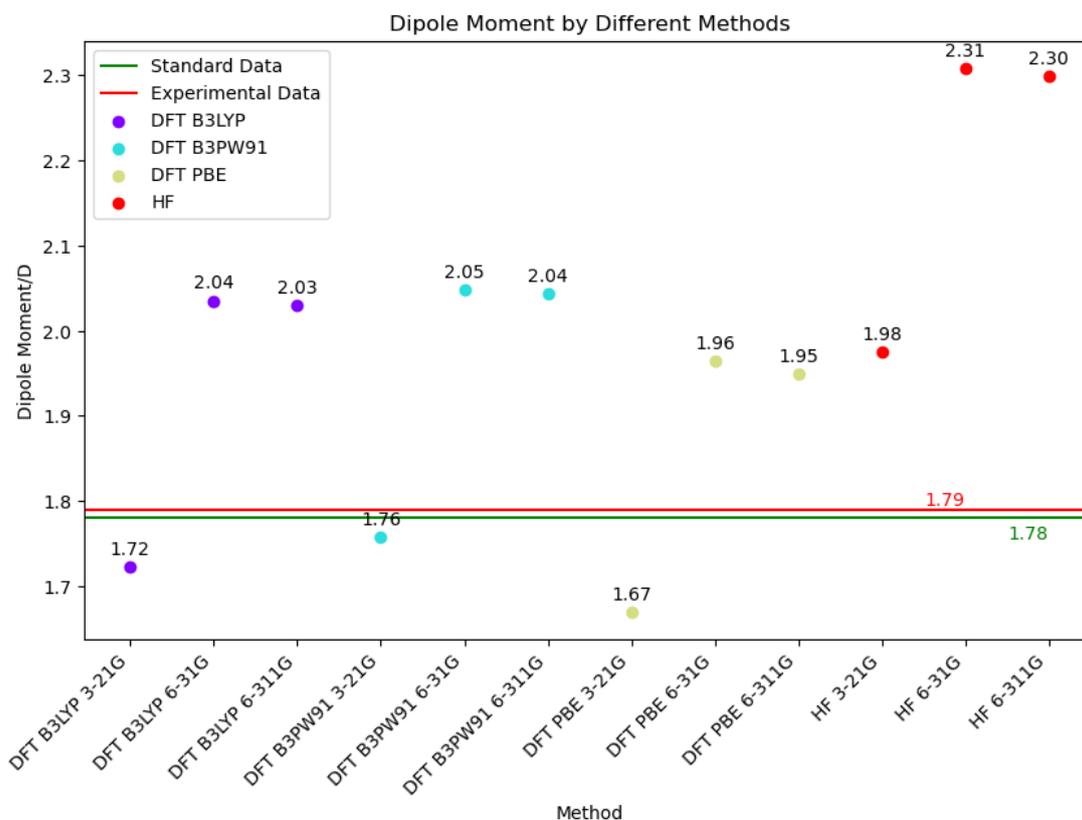


图 4 常见不同方法计算出的乙酸乙酯的偶极矩

不难发现，常见方法计算出的偶极矩基本大于实验值和标准值，这可能主要是因为实验条件下乙酸乙酯的构型分布与理论计算的气态假设不同。

在本次实验中误差的主要来源可能是质量的误差。由于在称量时，两种组分均具有强的挥发性，故称量出的质量不准，且浓度也会随时间变化。比如组别 4 的数据总是偏离线性较多，可能使溶液配制时的浓度误差本身较大。

四、参考文献

- [1] 王国平，张培敏，王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.