

# Physikalisch-chemisches Praktikum

## für Fortgeschrittene

Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie

Block III: Kinetik

## Dipolmoment und Molrefraktion

### 1. Aufgabe

Identifizieren Sie ein unbekanntes Dichlorbenzol-Isomer durch experimentell ermittelte Messwerte des Dipolmoments  $\mu$ .

### 2. Methoden

Messen Sie den Brechungsindex einer Flüssigkeit mit einem Abbe-Refraktometer. Messen Sie die Dielektrizitätskonstante eines flüssigen Dielektrikums durch dessen Einfluss auf die Kapazität des Kondensators. Messen Sie die Kapazität des Kondensators mit Hilfe der Resonanzfrequenz eines Oszillatorschwingkreises.

### 3. Theoretische Grundlagen

Wenn zwei Ladungen  $+q$  und  $-q$  durch einen Abstand  $R$  getrennt sind, bilden sie einen elektrischen Dipol. Der Dipol kann durch einen Vektor, der als Dipolmoment  $\vec{\mu}$  bezeichnet wird, dargestellt werden. Das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  zeigt von der negativen zur positiven Ladung, dabei ist  $|\mu| = q \cdot R$ . Die Dimension des Dipolmoments ist Debye, wobei  $1 D = 3.336 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ . Bei einer Ladung  $q$  in der Größenordnung einer Elektronenladung ( $1.602 \cdot 10^{-19} C$ ) und einem Abstand  $R$  in atomaren Dimensionen ( $10^{-10} m$ ), beträgt die Größe des Dipols etwa  $4.8 D$ . Dipolmomente kleinerer Moleküle liegen in dieser Größenordnung, sind aber im Allgemeinen noch etwas kleiner. Ob ein mehratomiges Molekül einen permanenten Dipol hat oder nicht, hängt von seiner

Symmetrie ab. Moleküle mit einem permanenten Dipol werden als polare Moleküle bezeichnet. Das Dipolmoment eines Moleküls kann aus Messungen der relativen Dielektrizitätskonstante einer Probe bestimmt werden. Betrachten Sie die zwei flachen, parallelen Platten eines Kondensators in Abb. 1a.

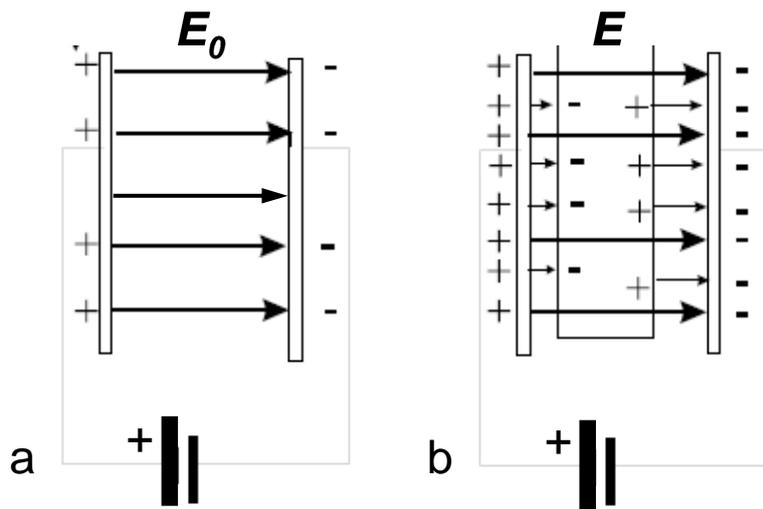


Abbildung 1:  
Schema eines  
aufgeladenen  
Kondensators ohne (a)  
und mit (b) Dielektrikum.

Die Ladungen auf den Platten werden als  $+q$  und  $-q$  und die Fläche als  $A$  bezeichnet. Man kann schreiben:  $q = \sigma \cdot A$ , wobei  $\sigma$  die Flächenladungsdichte (Ladung pro Flächeneinheit) ist. Aufgrund der Ladungen gibt es eine Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  zwischen den Platten. Die Kapazität des Kondensators ist definiert als:  $C = \frac{q}{\Delta\phi}$  oder  $C = \frac{\sigma \cdot A}{\Delta\phi}$ .

Das elektrische Feld im Bereich zwischen den Platten ist definiert als:  $E = \frac{\Delta\phi}{d}$ , wobei  $d$  die Plattenabstände ist.

Das elektrische Feld im Bereich zwischen den Platten ist proportional zur Ladungsdichte  $\sigma$ . Der Proportionalitätskoeffizient ist die elektrische Feldkonstante oder Dielektrizitätskonstante (oder Permittivität) des Mediums zwischen den Platten. Wenn zwischen den Platten ein Vakuum ist, beträgt die Dielektrizitätskonstante (auch Dielektrizitätskonstante des Vakuums genannt)

$$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{J \cdot m} . \text{ Das elektrische Feld im Bereich zwischen den Platten ist dann } E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} .$$

Wenn das Medium ein Dielektrikum (Nichtleiter) ist, dann ist dessen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ , wobei der Faktor  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante ist. Das elektrische Feld zwischen den Platten eines Kondensators mit Dielektrikum ist folglich  $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}$ . Die Stärke des elektrischen Feldes nimmt ab. Der Grund dafür ist die Polarisation des Dielektrikums, die

weiter unten behandelt wird. Die Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  zwischen den Platten ist proportional zum elektrischen Feld und dem Abstand  $d$  zwischen den Platten:  $\Delta\phi = E \cdot d$ . Die Kapazität in Abwesenheit eines Dielektrikums ist folglich  $C_0 = \frac{\sigma \cdot A}{E_0 \cdot d} = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}$ . In Gegenwart eines Dielektrikums ist sie  $C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d}$ . Die relative Dielektrizitätskonstante kann nun, da  $\frac{C}{C_0} = \varepsilon_r$ , bestimmt werden, indem die Kapazität eines Kondensators mit und ohne Dielektrikum gemessen wird. Da die relative Dielektrizitätskonstante von trockener Luft fast den gleichen Wert wie die des Vakuums hat ( $\varepsilon_r \approx 1.00053$ ), braucht man den Kondensator nicht zu evakuieren.

### 3.1 Polarisation eines dielektrischen Mediums

Ein Dielektrikum ist ein nicht leitendes Medium, das durch ein äußeres Feld polarisierbar ist. Die Polarisation  $P$  ist das durchschnittliche Dipolmoment pro Volumeneinheit des Mediums. Das elektrische Feld, das durch Polarisation erzeugt wird, kompensiert das durch die Ladungen auf den Kondensatorplatten erzeugte Feld teilweise, siehe Abb. 1b. Da die Polarisation das durchschnittliche Dipolmoment pro Volumeneinheit ist, kann man formal schreiben:

$$P = \frac{\langle \mu_d \rangle}{A \cdot R} = \frac{q_d \cdot R}{A \cdot R} = \frac{q_d}{A} = \sigma_d, \text{ wobei } \sigma_d \text{ die Flächenladungsdichte des Dielektrikums ist. Das}$$

elektrische Feld zwischen den Platten eines Kondensators mit Dielektrikum, kann auf verschiedene Weise formuliert werden. Einmal bezüglich der relativen Dielektrizitätskonstante:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \text{ oder } \sigma = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r. \text{ Oder bezüglich der Nettoladung, die wegen der Polarisation des}$$

Dielektrikums verringert ist:  $E = \frac{\sigma - \sigma_d}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma - P}{\varepsilon_0}$  oder  $P = \sigma - E \cdot \varepsilon_0$ . Die letzte Gleichung kann

dann umformuliert werden zu  $P = \sigma - E \cdot \varepsilon_0 = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r - E \cdot \varepsilon_0 = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E$ .

Es ist sinnvoll zwischen zwei Arten der Polarisation zu unterscheiden. Selbst wenn die Moleküle polar sind, d.h. wenn sie ein permanentes Dipolmoment besitzen, ist das mittlere Dipolmoment in einer flüssigen Probe aufgrund der schnellen Umorientierung der Moleküle gleich Null. Wenn jedoch ein äußeres elektrisches Feld vorhanden ist, zwingt dieses die Moleküle dazu, ihre Dipolmomente entlang dieses Feldes auszurichten. Das dadurch erzeugte, nicht Null betragende, mittlere Dipolmoment hängt von der Stärke des verwendeten Feldes und der Temperatur ab. Die

diesem, nicht Null betragenden, mittleren Dipolmoment zugehörige Polarisation wird Orientierungspolarisation  $P_0$  genannt. Das äußere elektrische Feld richtet die Moleküle jedoch nicht nur nach der bevorzugten Richtung aus, es beeinflusst auch deren Elektronenverteilungen und die Positionen der Kerne. Infolge dessen beobachtet man eine Verschiebungspolarisation. Man unterscheidet zwischen Elektronenpolarisation  $P_e$  (die Ladungszentren von Elektronen und Kern, die normalerweise zusammenfallen, sind durch einen kleinen Abstand voneinander getrennt) und Ionen- oder Verzerrungspolarisation  $P_a$  (negative und positive Ionen sind voneinander getrennt) Die Ionenpolarisation wird auch Atompolarisation genannt, da diese Art der Polarisation auch in Molekülen, die aus Atomen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten bestehen, wirksam ist. Das durch die Verschiebungspolarisation induzierte Dipolmoment ist unabhängig von der Gegenwart eines permanenten Dipolmoments und ist ausschließlich proportional zur Stärke des äußeren Feldes  $\mu_{ind} = \alpha \cdot E$ . Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  wird als Polarisierbarkeit des Moleküls bezeichnet.

Ein einzelnes Molekül des Dielektrikums im äußeren Feld nimmt außerdem ein Feld wahr, das von anderen Molekülen herrührt. Dieser externe Beitrag zum lokalen Feld beträgt  $\frac{P}{3 \cdot \epsilon_0}$ . Das

gesamte Feld am Molekül ist daher 
$$E_{loc} = E + \frac{P}{3 \cdot \epsilon_0} = \frac{P}{(\epsilon_r - 1) \cdot \epsilon_0} + \frac{P}{3 \cdot \epsilon_0} = \frac{P \cdot (\epsilon_r + 2)}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1)}$$

Während das äußere elektrische Feld dazu neigt, die Moleküle nach der am meisten bevorzugten Richtung auszurichten, strebt die thermische Bewegung nach einer zufälligen Ausrichtung der Moleküle. Die Orientierungspolarisierung deshalb stark abhängig von der Temperatur. Für nicht zu niedrige Temperaturen und nicht zu starke Felder ist das mittlere molekulare Dipolmoment

$$\langle \mu \rangle_{perm} = \frac{\mu^2 \cdot E_{loc}}{3 \cdot k \cdot T},$$

wobei  $\mu$  das permanente Dipolmoment,  $T$  die absolute Temperatur in

Kelvin ( $K$ ) und  $k$  die Boltzmann-Konstante ( $k = 1.381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ ) ist. Im Gegensatz dazu sind die Elektronen- und Atompolarisation unabhängig von der Temperatur. Sie sind jedoch abhängig von der Frequenz des verwendeten äußeren elektrischen Feldes, Abb.2.

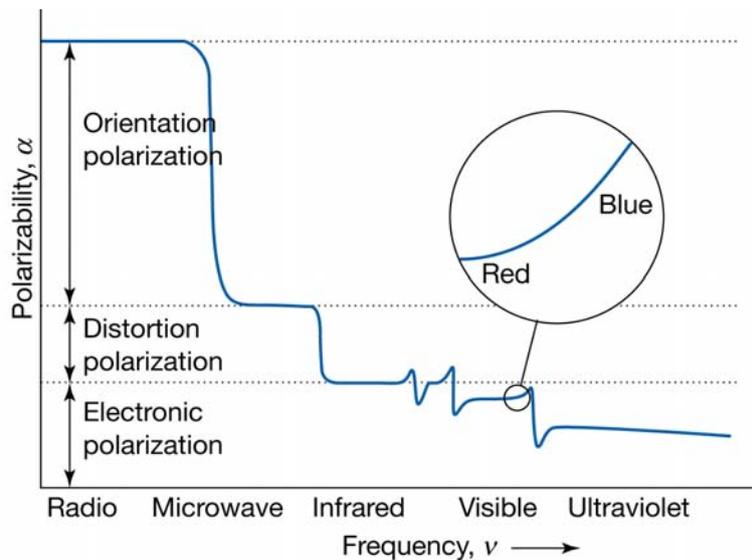


Abb. 2 Abhängigkeit der verschiedenen Polarisierbarkeiten von der Frequenz des verwendeten Feldes. (übernommen von [1])

Ein Molekül benötigt etwa  $10^{-12}$  s für eine Rotation. Das permanente Dipolmoment kann deshalb einem äußeren elektrischen Feld, das mit Frequenzen über  $10^{12}$  Hz oszilliert, nicht folgen. Die Verzerrungspolarisation erfordert die Biegung und Streckung der Moleküle, die einem Feld jenseits des Mikrowellenbereichs nicht folgen kann. Im Bereich des sichtbaren Lichts sind nur die Elektronen leicht genug, um dem Feld zu folgen.

Schließlich sollte man noch berücksichtigen, dass die Polarisation proportional zur Konzentration der Moleküle ist. Die Gesamtpolarisation der Probe ist daher  $P = N \cdot (P_0 + P_e + P_a)$ , wobei  $N$  die

Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit ist. Es gilt:  $P = \frac{3 \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} \cdot E_{loc}$ ,  $P_0 = \frac{\mu^2 \cdot E_{loc}}{3 \cdot k \cdot T}$  und

$P_e + P_a = \alpha \cdot E_{loc}$ . Unter Verwendung dieser Gleichungen erhält man die Debye-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot k \cdot T} \right).$$

Bezüglich der Dichte  $\rho$  der Probe wird  $N = \frac{\rho \cdot N_A}{M_m}$  verwendet, wobei  $N_A$  die Avogadro-

Konstante ( $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und  $M_m$  die molare Masse des Moleküls ist. Nun können wir

die Molpolarisation (oder Molpolarisierbarkeit)  $p_m$  definieren als:  $p_m = \frac{N_A}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot k \cdot T} \right)$  und

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho \cdot p_m}{M_m}$$

Da alle weiter unten verwendeten Polarisierbarkeiten molare Polarisierbarkeiten sind, wurde der Index  $m$  im Rest des Textes weggelassen.

### 3.2 Molare Polarisierbarkeit von Stoffgemischen

Um das Dipolmoment eines einzelnen Moleküls zu bestimmen, müssen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Dipolen so gering wie möglich sein. Man verwendet deshalb stark verdünnte Lösungen der Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel und extrapoliert die Messwerte dann auf eine unendliche Verdünnung. Die Mischpolarisation eines komplexen Mediums  $p^{mix}$  setzt sich aus den Einzelpolarisationen des Lösungsmittels  $p^{sol}$  und der gelösten Substanz  $p^{sub}$  zusammen:  $p^{mix} = x^{sol} \cdot p^{sol} + x^{sub} \cdot p^{sub}$ , wobei  $x^{sol}$  der Molenbruch des Lösungsmittels,  $x^{sub}$  der Molenbruch der Substanz, sowie  $x^{sol} + x^{sub} = 1$  ist. Für eine solche

Mischung gilt folglich: 
$$\frac{\epsilon_r^{mix} - 1}{\epsilon_r^{mix} + 2} = \frac{\rho^{mix}}{x^{sol} \cdot M_m^{sol} + x^{sub} \cdot M_m^{sub}} \cdot (x^{sol} \cdot p^{sol} + x^{sub} \cdot p^{sub})$$
. Die

Polarisierbarkeit des reinen unpolaren Lösungsmittels kann aus dem Wert der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels direkt berechnet werden. Die Polarisierbarkeit der Substanz kann dann ermittelt werden, indem man den Wert der Dielektrizitätskonstante einer Lösung mit niedriger Konzentration bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen den polaren Molekülen der Substanz führen eigentlich zu einer Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes. Um diesen Effekt zu verringern, werden mehrere Werte von  $p^{sub}$ , die bei unterschiedlichen Substanzkonzentrationen gemessen wurden, gegen das entsprechende  $x^{sub}$  aufgetragen und dann nach  $x^{sub} = 0$  extrapoliert. Wir bezeichnen dies als Grenzwert der Polarisierbarkeit der Substanz  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}$ .

### 3.3 Methode nach Debye zur Bestimmung des permanenten Dipolmoments und der Polarisierbarkeit einer Substanz

Die Polarisierbarkeit einer polaren Substanz hängt von der Temperatur ab. Und zwar folgendermaßen:

$$(p^{sub})_{x_0^{sub}} = \frac{N_A}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot \left( \alpha^{sub} + \frac{(\mu^{sub})^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) \text{ oder vereinfacht: } (p^{sub})_{x_0^{sub}} = b + m \cdot \frac{1}{T}.$$

Wenn der Wert von  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}$  bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist, können diese Werte

gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen werden. Die Steigung der Kurve  $m = \frac{N_A \cdot (\mu^{sub})^2}{9 \cdot \epsilon_0 \cdot k}$  enthält dann den Wert

für das permanente Dipolmoment, während aus dem Achsenabschnitt  $b = \frac{N_A \cdot \alpha^{sub}}{3 \cdot \epsilon_0}$  der Wert für

die Polarisierbarkeit errechnet werden kann.

### 3.4 Methode nach Lorenz & Lorentz zur Bestimmung des permanenten Dipolmoments und der Polarisierbarkeit einer Substanz

Die Polarisierbarkeit einer Substanz ist abhängig von der Frequenz des äußeren elektrischen Feldes. Im Bereich des sichtbaren Lichts sind nur die Elektronen leicht genug, um der Richtung des schwingenden elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle zu folgen. Die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, bei einer bestimmten Frequenz des schwingenden äußeren elektrischen Feldes, proportional zum Quadrat des Brechungsindex bei der gleichen Frequenz. Der Proportionalitätsfaktor liegt bei 1 bei allen nicht ferromagnetischen Materialien. Die so genannte Maxwellsche Beziehung für den Brechungsindex ist also:  $\epsilon_r \approx n_r^2$ , wobei  $n_r$  den Brechungsindex bezeichnet. Die Molpolarisation bei Frequenzen des sichtbaren Lichts wird Molrefraktion  $R_m$  genannt. Für ein Stoffgemisch gilt folglich:

$$R_m^{mix} = \frac{(n_r^{mix})^2 - 1}{(n_r^{mix})^2 + 2} \cdot \frac{x^{sol} \cdot M_m^{sol} + x^{sub} \cdot M_m^{sub}}{\rho^{mix}}.$$

Der Brechungsindex  $n_r^{mix}$  sollte bei verschiedenen verdünnten Lösungen gemessen werden. Dies ergibt die entsprechenden Werte der Molrefraktion  $R_m^{mix}$ . Die gesamte Molrefraktion eines komplexen Mediums besteht aus den einzelnen Molrefraktionen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz:  $R_m^{mix} = x^{sol} \cdot R_m^{sol} + x^{sub} \cdot R_m^{sub}$ . Diese Gleichung kann umgeformt werden zu:

$R_m^{mix} = R_m^{sol} + (R_m^{sub} - R_m^{sol}) \cdot x^{sub}$ . Der Wert von  $R_m^{sub}$  kann somit aus der Steigung der Kurve von  $R_m^{mix}$ , die abhängig von  $x^{sub}$  ist, ermittelt werden.

Es ist erwähnenswert, dass die Molrefraktion eines Moleküls als Summe der Beiträge der einzelnen chemischen Bindungen, die das Molekül bilden, abgeschätzt werden kann. Die Werte der Molrefraktionen für verschiedene chemische Bindungen und Ionen sind in der Literatur zu finden. Ihre Aufgabe ist es, die Molrefraktion von Dichlorbenzol mit Hilfe dieser Näherung abzuschätzen und mit theoretisch und experimentell ermittelten Werten zu vergleichen. Die Atompolarisierbarkeiten der Moleküle haben eine Größenordnung von 10-15% der Elektronenpolarisierbarkeiten. Die Gesamt-Verschiebungspolarisation kann daher auf etwa  $p_d^{sub} \approx 1.1 \cdot R_m^{sub}$  abgeschätzt werden. Der Unterschied zwischen der vorher zu bestimmenden Molpolarisation  $(p^{sub})_{x_0^{sob}}$  und der Gesamt-Verschiebungspolarisation  $p_d^{sub}$  ist gleich der Orientierungspolarisation  $p_0^{sub}$ . Da  $p_0^{sub} = \frac{N_A \cdot (\mu^{sub})^2}{9 \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}$  ist, kann man nun den Wert des permanenten Dipolmoments der Substanz berechnen.

### 3.5 Methode nach Hedestrand, Guggenheim & Smith zur Bestimmung des permanenten Dipolmoments einer Substanz

Für ausreichend verdünnte Lösungen wurde von Hedestrand, Guggenheim und Smith eine weitere Auswertungsmethode entwickelt. Bei einer gegebenen Temperatur werden der Brechungsindex  $n_r^{mix}$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r^{mix}$  von Lösungen mit verschiedenen Molenbrüchen bestimmt. Sie können formuliert werden als:

$$\begin{cases} \epsilon_r^{mix} = x^{sol} \cdot \epsilon_r^{sol} + x^{sub} \cdot \epsilon_r^{sub} = \epsilon_r^{sol} + x^{sub} \cdot (\epsilon_r^{sub} - \epsilon_r^{sol}) = \epsilon_r^{sol} + x^{sub} \cdot a_\epsilon \\ \left(n_r^{mix}\right)^2 = \left(n_r^{sol}\right)^2 + x^{sub} \cdot \left(\left(n_r^{sub}\right)^2 - \left(n_r^{sol}\right)^2\right) = \left(n_r^{sol}\right)^2 + x^{sub} \cdot b_n \end{cases}$$

Der Wert von  $a_\epsilon$  kann aus der Steigung der Kurve von  $\epsilon_r^{mix}$  als Funktion von  $x^{sub}$ , und der Wert von  $b_n$  aus der Steigung der Kurve von  $(n_r^{mix})^2$  als Funktion von  $x^{sub}$  ermittelt werden. Es wurde gezeigt<sup>[2]</sup>, dass das Dipolmoment der Substanz bestimmt ist durch:

$$\left(\mu^{sub}\right)^2 = \frac{27 \cdot M_m^{sub} \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{\rho^{sol} \cdot (\epsilon_r^{sol} + 2)^2 \cdot N_A} \cdot (a_\epsilon - b_n).$$

Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Dichte der Mischungen nicht bekannt sein muss.

## 4. Durchführung der Experimente

Bei diesem Versuch sollen Sie den Wert des Dipolmoments eines in Dekalin gelösten, unbekanntes Dichlorbenzol-Isomers mit drei verschiedenen Methoden ermitteln. Dafür müssen Sie folgendes experimentell bestimmen: 1) Die relative Dielektrizitätskonstante von reinem Dekalin und von verdünnten Lösungen des Dichlorbenzol-Isomers in Dekalin, bei drei verschiedenen Konzentrationen und bei drei verschiedenen Temperaturen; 2) den Brechungsindex von reinem Dekalin und denselben verdünnten Lösungen des Dichlorbenzol-Isomers bei 20°C. Eine Tabelle mit den temperaturabhängigen Dichtewerten von Dekalin und den verwendeten Lösungen liegt zum Kopieren bereit.

### *Experimentelle Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstante*

Eine der Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante eines flüssigen Dielektrikums ist, den Einfluss des Mediums auf die Kapazität des Kondensators zu bestimmen. Wenn das Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten gebracht wird, ändert sich die Kapazität, da  $C \sim \epsilon_r$  ist. Die Kapazität kann mit hoher Genauigkeit gemessen werden, indem man die Resonanzfrequenz  $\nu_{res}$  eines Schwingkreises verwendet. Die Resonanzfrequenz des Schwingkreises, dargestellt in Abb. 3, ist  $\nu_{res} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{L \cdot C}}$ , wobei  $L$  für die Induktivität der Spule und  $C$  für die Kapazität des Kondensators steht.

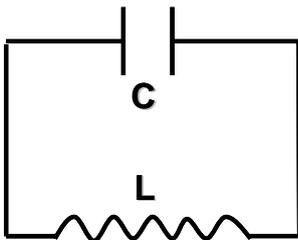


Abb. 3 Ein einfacher elektrischer Schwingkreis

Eine schematische Darstellung des für diesen Versuch benötigten Gerätes zur Messung der Kapazität wird in Abb. 4 gezeigt. Der Frequenzgenerator (Gen) erzeugt ein Präzisions-Frequenzsignal von 2 MHz ( $\nu_{ref}$ ). Die Frequenzmischstufe (Mix) subtrahiert die vom Schwingkreis erzeugte Frequenz ( $\nu_{res}$ ) von der Referenzfrequenz. Die Ausgangsfrequenz ( $\Delta\nu = \nu_{ref} - \nu_{res}$ ) wird an das Oszilloskop übertragen. Bei einer hohen Ausgangsfrequenz sieht man auf dem Bildschirm des Oszilloskops eine gerade Linie. Wenn die Ausgangsfrequenz

niedriger wird, beobachtet man auf dem Oszilloskop-Bildschirm faszinierende *Lissajousche* Figuren. Wenn die vom Schwingkreis erzeugte Frequenz gleich der Referenzfrequenz ist, d.h.  $\Delta v = v_{ref} - v_{res} = 0$ , fallen diese Figuren wieder in einer geraden Linie zusammen. Unter dieser Bedingung ist die Resonanzfrequenz des Schwingkreises genau 2 MHz.

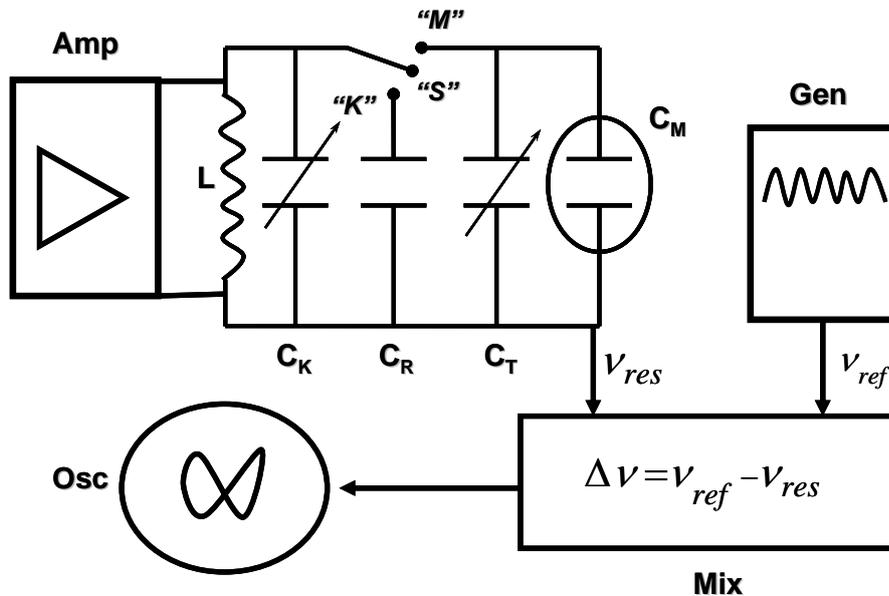


Abb. 4 Schematische Darstellung eines Dipometers mit einer Betriebsfrequenz von 2 MHz.

Amp – Verstärker, Gen – Referenzfrequenz-Generator, Mix – Frequenzmischstufe, Osc – Oszilloskop.

Das Schema enthält zwei quasi unabhängige Schwingkreise. Der erste ist in Betrieb, wenn der Schalter "S" in Position "K" (steht für Korrektur) ist. Dieser erste Kreis umfasst die induktive Spule  $L$ , den Drehkondensator  $C_K$  und den Referenzkondensator  $C_R$ . Sie müssen den Kondensator  $C_K$  so einstellen, dass die Resonanzfrequenz des ersten Kreises exakt 2 MHz beträgt. Wenn der Schalter "S" in der Position "M" (steht für Messung) ist, wird der Referenzkondensator  $C_R$  ersetzt durch den Drehkondensator  $C_T$  und den Kondensator  $C_M$ , der zwischen seinen Platten das Dielektrikum, dessen Dielektrizitätskonstante gemessen werden soll, enthält. In Abb. 5 ist die Messzelle, die bei diesem Versuch verwendet wird, dargestellt. Es ist ein zylinderförmiger Kondensator, dessen Temperatur variiert werden kann. Sie müssen den Kondensator  $C_T$  so einstellen, dass auch die Resonanzfrequenz des zweiten Kreises genau 2 MHz ist. Unter dieser Bedingung ist die bekannte Kapazität des Referenzkondensators  $C_R$  gleich der Gesamtkapazität der Kondensatoren  $C_T$  and  $C_M$ . Da die Kapazität des Kondensators  $C_T$  bekannt ist, kann die

Kapazität des Kondensators  $C_M$  und die Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Platten berechnet werden. In der Praxis werden Sie die Kreise aufgrund von technischen Unzulänglichkeiten schrittweise einstellen und abstimmen müssen. Die vom Kondensator  $C_T$  abgelesenen Werte müssen mit Hilfe der Korrekturkurve, die zum Kopieren bereitliegt, korrigiert werden. Die korrigierten Werte  $C_T^{corrected}$  müssen dann unter Verwendung der Gleichung  $\varepsilon = 1.831 \cdot 10^{-3} \cdot C_T^{corrected} + 1.190$  in  $\varepsilon$ -Werte umgewandelt werden.

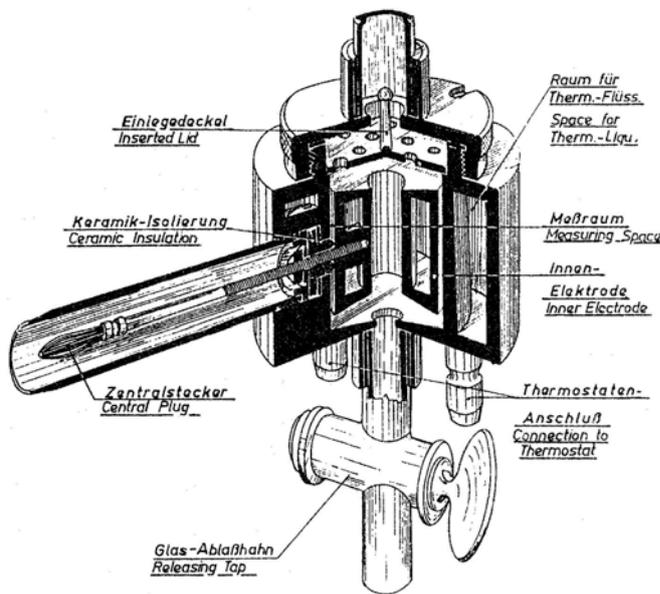


Abb. 5 Schema der Messzelle

### *Experimentelle Bestimmung des Brechungsindex*

Eine der Methoden zur Messung des Brechungsindex eines flüssigen Dielektrikums ist, den Grenzwinkel der Totalreflexion zu bestimmen. Wenn ein Lichtstrahl von einem Medium in ein anderes übertritt, ändert sich seine Richtung. Bezeichnen wir den Winkel zwischen der Eingangsrichtung des Strahls in das erste Medium und der Normalen der Grenzfläche als  $\alpha$ . Der Wert des gleichen Winkels im zweiten Medium kann dann durch folgende Gleichung bestimmt

werden:  $\sin \beta = \frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \alpha$ , wobei  $n_1$  der Brechungsindex des ersten Mediums und  $n_2$  der

Brechungsindex des zweiten Mediums ist. Wenn das erste Medium optisch dichter ist, gibt es einen Grenzwert für den Winkel  $\beta$ . Allerdings ist  $|\sin \beta| \leq 1$ , das heißt das Produkt  $\frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \alpha$

muss kleiner als 1 oder  $\sin \alpha \leq \frac{n_2}{n_1}$  sein. Strahlen, die unter größeren Winkeln  $\alpha$  auf die Oberfläche treffen, werden in das erste Medium zurückgeworfen. Der Winkel  $\alpha$ , der die Gleichung  $\sin \alpha = \frac{n_2}{n_1}$  erfüllt, wird Grenzwinkel der Totalreflexion genannt. Wenn das zweite Medium optisch dichter ist, gibt es wiederum einen Grenzwert für den Winkel  $\beta$ . Es gilt:  $\sin \beta = \frac{n_1}{n_2} \cdot \sin \alpha \leq \frac{n_1}{n_2} \cdot \sin 90^\circ = \frac{n_1}{n_2} < 1$ . Wenn zum Beispiel  $n_1 = 1.333$  (reines Wasser bei 20 °C) und  $n_2 = 1.890$  (dichtestes Flintglas) ist, wird ein Lichtstrahl der praktisch parallel zur Grenzfläche verläuft, z.B. Strahl 3 in Abb. 6 ( $\alpha \approx 90^\circ$ ), beim Übertritt vom Wasser ins Glasmedium in einem Winkel von  $\beta \approx 45^\circ$  zur Normalen hin gebeugt. In Folge dessen kann man, wenn der Brechungsindex des Glases bekannt ist, den Brechungsindex des ersten Mediums messen, indem man die Position der Grenzlinie zwischen hellen und dunklen Bereichen einer Detektorskala beobachtet, siehe Abb. 6.

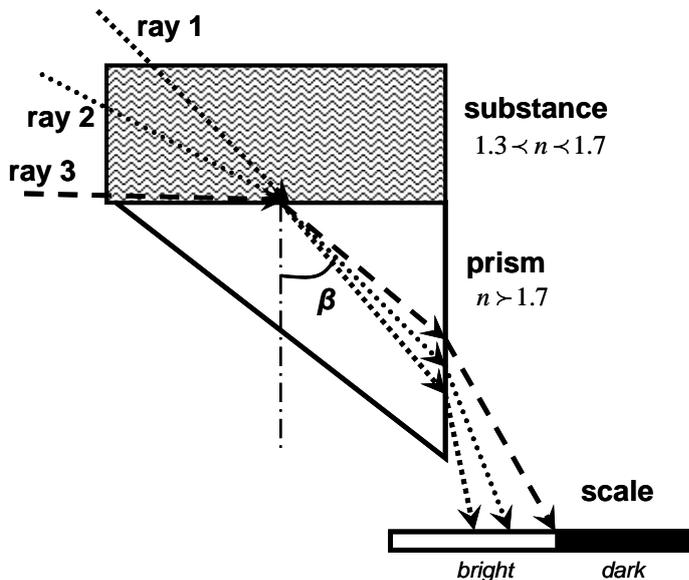


Abb. 6

Brechung eines Lichtstrahls beim Übergang von einem transparenten Medium geringerer in eines mit größerer optischer Dichte.

Folgendes optische System wird im Abbe-Refraktometer verwendet, Abb. 7. Eine dünne Schicht der flüssigen Probe wird zwischen zwei Prismen eingebracht. Das einfallende Licht durchquert das erste, das Beleuchtungsprisma, dessen Bodenfläche dunkel ist. Diese Oberfläche streut das einfallende Licht in alle Richtungen, so dass die Probe gleichmäßig beleuchtet ist. Das zweite, das Messprisma, ist aus einem Glasmaterial mit einem hohen Brechungsindex gefertigt. Proben

mit verschiedenen Brechungsindizes erzeugen unterschiedliche Brechungswinkel, welche die Position der Grenzlinie zwischen den hellen und dunklen Bereichen der Skala bestimmen. Wenn nichtmonochromatisches Licht verwendet wird, ist die Grenzlinie aufgrund der Dispersion (Streuung) des Brechungsindex farbig. Um diesen Effekt zu unterbinden, ist nach dem Messprisma eine Anordnung von Kompensationsprismen eingefügt. Diese Kompensationsprismen sind darauf ausgerichtet, die Dispersion auszugleichen und einen Brechungsindex, der monochromatischem Licht von 589 nm Wellenlänge (der Fraunhofer D-Linie) entspricht, zu erzeugen. Aus der Position des Kompensators können wir die mittlere Dispersion des Brechungsindex, die so genannte Abbe-Zahl, abschätzen.

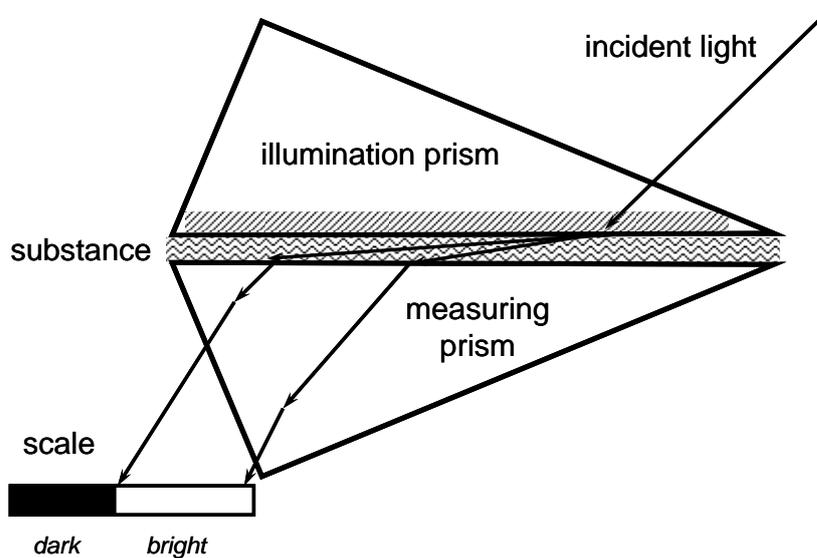


Abb. 7 Schematische Darstellung eines Abbe-Refraktometers

#### *Durchführung des Versuchs*

Bei diesem Versuch erhält man nur dann Ergebnisse von ausreichender Genauigkeit, wenn die vom Versuchsaufbau zugelassene Messgenauigkeit voll ausgeschöpft wird.

Das Dipolmeter muss bereits direkt bei Versuchsbeginn angeschaltet werden, da es eine halbe Stunde Vorwärmzeit benötigt. Die Messzelle wird soweit gefüllt, bis der Einlegedeckel mit Flüssigkeit bedeckt ist. Es braucht dann etwa 5 min Wartezeit, bis sich die Temperatur stabilisiert hat. Folgendes ist zu beachten: Die Messzelle darf zwischen zwei Experimenten bei gleicher Temperatur nicht gespült werden; beginnen Sie jede Versuchsreihe mit reinem Dekalin und erhöhen sie dann nach und nach die Dichlorbenzolkonzentration; nach der Messung bei Raumtemperatur wird die Messzelle mit Petrolether, nach den Messungen bei 50 °C und 80 °C

mit Toluol gespült; benutzen Sie einen Fön, um die Zelle zu trocknen (dabei darf der Heißluftstrahl nicht direkt in die Zelle geblasen werden!). Verwenden Sie die höhere Heizstufe des Thermostats zum Aufheizen und zum Aufrechterhalten einer konstanten Temperatur. Überprüfen Sie ob der Thermostat genug Wasser enthält. Es ist schwierig, genau auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu kommen; messen Sie die Dielektrizitätskonstante deshalb bei einer beliebigen stabilen Temperatur innerhalb der Intervalle  $50 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $75 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die Prismen des Refraktometers müssen mit Petrolether gereinigt werden; warten Sie danach bis diese vollständig getrocknet sind; berühren Sie die Prismenoberflächen nicht mit harten Gegenständen, um Kratzer (und Beschwerden ihrer Nachfolger) zu vermeiden.

Beachten Sie im Umgang mit Chemikalien die geltenden Arbeitsschutzvorschriften! Entsorgen Sie ihre Abfälle nur in den entsprechend gekennzeichneten Behältern. Reinigen Sie ihren Arbeitsplatz sorgfältig am Ende des Versuchs.

- a) Messen Sie den Brechungsindex von Amylalkohol bei Raumtemperatur. Vergleichen Sie den gemessenen Wert mit dem Referenzwert 1,409.
- b) Messen Sie den Brechungsindex von Dekalin und drei Lösungen von Dichlorbenzol in Dekalin bei Raumtemperatur.
- c) Messen Sie die Dielektrizitätskonstante von Dekalin und drei Lösungen von Dichlorbenzol in Dekalin bei Raumtemperatur.
- d) Heizen Sie das Dipolmeter auf bis  $50 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- e) Messen Sie die Dielektrizitätskonstante von Dekalin und drei Lösungen von Dichlorbenzol in Dekalin bei dieser Temperatur.
- f) Heizen Sie das Dipolmeter auf bis  $75 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- g) Messen Sie die Dielektrizitätskonstante von Dekalin und drei Lösungen von Dichlorbenzol in Dekalin bei dieser Temperatur.

## 5. Ergänzende Fragen

- 1) Ein Kondensator mit der Kapazität  $C$  ist mit einer Zelle der Spannung  $V$  verbunden. Berechnen Sie die Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  zwischen den Platten und die Ladung  $q$ , die auf den Kondensatorplatten gespeichert ist. Wie ändern sich  $\Delta\phi$  und  $q$ , wenn ein Dielektrikum mit einer relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  zwischen die Platten gebracht wird?

- 2) Ein Kondensator mit der Kapazität  $C$  wurde von einer Zelle mit der Spannung  $V$  aufgeladen und dann von ihr getrennt. Berechnen Sie die Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  zwischen den Platten und die Ladung  $q$ , die auf den Kondensatorplatten gespeichert ist. Wie ändern sich  $\Delta\phi$  und  $q$ , wenn ein Dielektrikum mit einer relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  zwischen die Platten gebracht wird?
- 3) Wo ist der Brechungsindex größer, bei blauem oder bei rotem Licht?
- 4) Ist der Wert des Brechungsindex abhängig von der Temperatur?
- 5) Berechnen Sie den Grenzwinkel der Totalreflexion für das System Wasser/Luft ( $n_{\text{water}} \approx 1.3$ ,  $n_{\text{air}} \approx 1$ ).
- 6) Warum gilt die Maxwell'sche Beziehung  $\varepsilon_r \approx n_r^2$  für Benzol ( $\varepsilon = 2.3$ ,  $n \approx 1.5$ ), aber nicht für Wasser ( $\varepsilon = 78$ ,  $n \approx 1.3$ )?
- 7) Was sind Van-der-Waals-Kräfte? Wie hängen diese mit der molaren Polarisierbarkeit  $\alpha$  und dem permanenten Dipolmoment  $\mu$  zusammen?

## 6. Auswertung

- a) Schätzen Sie grafisch die Werte der Polarisierbarkeiten der Substanz bei drei verschiedenen Temperaturen,  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_1}$ ,  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_2}$  und  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_3}$ , sowie deren Fehlergrenze ab. Verwenden Sie dafür die experimentell ermittelten Werte der komplexen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r^{mix}$ .
- b) Schätzen Sie grafisch die Werte des permanenten Dipolmoments  $\mu^{sub}$  und der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha^{sub}$  des Dichlorbenzol-Isomers mit Hilfe der Methode nach Debye ab. Verwenden Sie dafür die Werte der Polarisierbarkeiten der Substanz  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_1}$ ,  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_2}$  und  $(p^{sub})_{x_0^{sub}}^{T_3}$ . Beide Werte müssen zusammen mit ihren Fehlergrenzen angegeben werden.
- c) Schätzen Sie grafisch die Werte und Fehlergrenzen der Molrefraktion des Dichlorbenzol-Isomers  $R_m^{sub}$  mit Hilfe der Methode nach Lorenz & Lorentz ab. Verwenden Sie dafür die experimentell ermittelten Werte des komplexen Brechungsindex  $n_r^{mix}$ . Berechnen Sie die Werte des permanenten Dipolmoments  $\mu^{sub}$  und der molaren Polarisierbarkeit  $\alpha^{sub}$ .

des Dichlorbenzol-Isomers. Beide Werte müssen mit ihren Fehlergrenzen angegeben werden. Vergleichen Sie die gemessenen Werte der Molrefraktion mit einem Wert, der aus der Summe der Beiträge der einzelnen chemischen Bindungen, die das Molekül bilden, abgeschätzt wurde. Stimmen die Werte innerhalb der Fehlergrenze mit dem ersten Wert überein?

- d) Berechnen Sie den Wert des permanenten Dipolmoments  $\mu^{sub}$  des Dichlorbenzol-Isomers mit Hilfe der Methode nach Hedestrand, Guggenheim & Smith, indem Sie die experimentell ermittelten Werte des komplexen Brechungsindex  $n_r^{mix}$  und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r^{mix}$  verwenden. Schätzen Sie die Fehlergrenze dieses Wertes ab.
- e) Vergleichen Sie die mit Hilfe der verschiedenen Methoden ermittelten Werte für das permanente Dipolmoment  $\mu^{sub}$  des Dichlorbenzol-Isomers miteinander. Liegen die Werte innerhalb der Fehlergrenze? Falls nicht, haben Sie eine Erklärung dafür? Reicht die Messgenauigkeit Ihres Experiments aus, um das Dichlorbenzol-Isomer zu identifizieren?
- f) Vergleichen Sie die mit Hilfe der verschiedenen Methoden ermittelten Werte der molaren Polarisierbarkeit miteinander. Liegen die Werte innerhalb der Fehlergrenze? Falls nicht, haben Sie eine Erklärung dafür?

## 7. Präsentation der Ergebnisse

Die folgenden Tabellen müssen in Ihr Versuchsprotokoll eingefügt werden. Jeweils die zweite Spalte in den Tabellen 1 und 2 muss während des Versuchs ausgefüllt werden.

Tab. 1. Experimentelle Werte des komplexen Brechungsindex.

$x^{sub}$	$n_r^{mix} \pm \Delta$	$(n_r^{mix})^2 \pm \Delta$	$R_m^{mix} \pm \Delta$
0			
0.03			
0.06			
0.10			

Tab. 2. Experimentelle Werte der komplexen Dielektrizitätskonstante.

$$T_1 = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$x^{sub}$	Einheit $\pm \Delta$	$\epsilon_r^{mix} \pm \Delta$	$\rho^{mix} \pm \Delta$	$p^{sol} \pm \Delta$	$p^{sub} \pm \Delta$
0					---
0.03				---	
0.06				---	
0.10				---	

$$T_2 = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$x^{sub}$	Einheit $\pm \Delta$	$\epsilon_r^{mix} \pm \Delta$	$\rho^{mix} \pm \Delta$	$p^{sol} \pm \Delta$	$p^{sub} \pm \Delta$
0					---
0.03				---	
0.06				---	
0.10				---	

$$T_3 = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$x^{sub}$	Einheit $\pm \Delta$	$\epsilon_r^{mix} \pm \Delta$	$\rho^{mix} \pm \Delta$	$p^{sol} \pm \Delta$	$p^{sub} \pm \Delta$
0					---
0.03				---	
0.06				---	
0.10				---	

Tab. 3. Tabelle zur Auswertung.

$(p^{sub})_{x_0^{sob}}^{T_1} \pm \Delta$	$(p^{sub})_{x_0^{sob}}^{T_2} \pm \Delta$	$(p^{sub})_{x_0^{sob}}^{T_3} \pm \Delta$	$R_m^{sub} \pm \Delta^{exp}$	$R_m^{sub} \pm \Delta^{calc}$

<sup>exp</sup> – experimentell ermittelter Wert der Molrefraktion;

<sup>calc</sup> - aus der Summe der Beiträge der chemischen Bindungen abgeschätzter Wert der Molrefraktion.

Tab. 4. Werte des permanenten Dipolmoments und der molekularen Polarisierbarkeit des Dichlorbenzol-Isomers.

	Debye	L&L	H&G&S
$\mu^{sub} \pm \Delta$			
$\alpha^{sub} \pm \Delta$			-----

## 8. Fehleranalyse

Zur Erinnerung:

- Experimentelle Unsicherheiten müssen auf eine signifikante Stelle gerundet werden.
- Bei Berechnungen müssen die Unsicherheiten der Zwischenergebnisse mit zwei signifikanten Stellen weitergeführt und am Ende auf eine signifikante Stelle gerundet werden.
- Die letzte signifikante Stelle im Endergebnis muss bei der gleichen Nachkommastelle enden wie die der Unsicherheit.

Bei diesem Versuch müssen einige Werte und ihre Fehlergrenzen grafisch abgeschätzt werden. Da die Fehlergrenzen Ihrer Messwerte im Vergleich zur Differenz zwischen den unterschiedlichen Werten ziemlich groß sind, muss man bei der grafischen Abschätzung der Fehler sehr vorsichtig sein. So müssen Sie z.B. die zwei Koeffizienten  $m$  und  $b$  einer linearen Abhängigkeit  $y = m \cdot x + b$  ( $y$  und  $x$  sind experimentelle Werte) ermitteln. Es ist ratsam, die Methode der kleinsten Quadrate zu verwenden, um diese Koeffizienten abzuschätzen:

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N y_i x_i - \sum_{i=1}^N y_i \sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}, \text{ wobei } N \text{ die Anzahl, der}$$

experimentell ermittelten Wertepaare  $(y_i, x_i)$  ist.

Die Fehlergrenzen dieser Koeffizienten können mit Hilfe folgender Gleichungen abgeschätzt werden:

$$\Delta b = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}} \quad \Delta m = \sqrt{\frac{N \cdot \sigma_y^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}}, \text{ wobei } \sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - m \cdot x_i - b)^2}{N - 2}$$

Ansonsten können Sie für diese Arbeit auch ein geeignetes Computerprogramm verwenden.

## 9. Literatur

- [1] P.W. Atkins. "Physical Chemistry", 3th ed., Oxford University Press, Oxford 1987.
- [2] E.A.Guggenheim. "The computation of electric dipole moments", *Trans. Faraday Soc.* 1951, 47, 573-576.

**Dieses Skript wurde von Dr. I. Shenderovich im SS 2006 korrigiert. Kommentare und Verbesserungen sind erwünscht (Übersetzung ins Deutsche von D. Mauder).**