

atomów węgla większej od sześciu, a także ich pochodnych: alkoholi, aldehydów, eterów, ketonów, kwasów karboksylowych, estrów itp. Mocznik nie tworzy nigdy połączeń ze związkami o łańcuchach rozgałęzionych, natomiast tiomocznik, którego sieć (również heksagonalna) ma szersze tunele, tworzy połączenia tylko ze związkami, mającymi łańcuchy rozgałęzione albo budowę cykliczną. Te specyficzne właściwości wykorzystano do rozdzielania związków o łańcuchu liniowym od związków o łańcuchu rozgałęzionym lub takich, które mają budowę cykliczną.

Przykładem wykorzystania związków inkluzyjnych może być oddzielanie *n*-nonanu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ od cykloheksanolu. Do nasyconego roztworu mocznika w metanolu dodaje się mieszaninę *n*-nonanu z cykloheksanolem. Powstaje osad związku inkluzyjnego, który rekrytalizuje się (przez podwyższenie temperatury roztworu i ponowne ochłodzenie). Po odsączeniu osadu rozkłada się go wodą (która rozpuszcza mocznik) i oddziela warstwę *n*-nonanu.

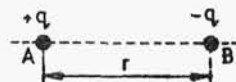
1.27. Momenty dipolowe

W każdym wiązaniu między dwoma atomami różnych pierwiastków następuje przesunięcie wiążącego dubletu w kierunku atomu silniej przyciągającego elektrony, tzn. bardziej elektroujemnego.

Zjawisko to, nazywane polaryzacją wiązania, oznacza, że rozkład gęstości ładunku wiążących elektronów jest niesymetryczny. Gęstość ta jest większa w pobliżu atomu posiadającego wyższą wartość elektroujemności.

Dwa różne atomy w cząsteczce tworzące wiązania można więc rozpatrywać jako układ dwóch różnoimiennych ładunków punktowych. Ładunek dodatni wynika z przewagi ładunku jądra pierwszego atomu nad ładunkiem jego chmury elektronowej, ładunek ujemny - z przewagi chmury wiążących elektronów nad ładunkiem jądra drugiego atomu. Taki układ nazywamy dipolem elektrycznym (rys.1.103). Punkt A, w którym skupiony jest ładunek dodatni

dipola, nazywamy biegunem dodatnim, punkt B - biegunem ujemnym. Prosta łącząca bieguny jest osią dipola. Iloczyn bezwzględnej wartości q naboju jednego z biegunów dipola przez odległość r między biegunami nazywamy momentem elektrycznym danego dipola lub krócej - momentem dipolowym.



Rys. 1.103

$$\mu = |q| r. \quad (1.378)$$

Wielkość ta jest wektorem o kierunku wzdłuż osi dipola i zwrocie od bieguna dodatniego do ujemnego.

W układzie SI jednostką momentu dipolowego jako iloczynu ładunku i długości jest kulombometr. Jest to jednostka nie-
zwykle duża, ponieważ dipol, w którym nabój q jest równy elementarnemu ładunkowi elektrycznemu, a odległość $r = 10^{-10}$ m ma moment dipolowy równy

$$\mu = 0,16022 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-10} = 16,022 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

Nadal więc powszechnie stosowaną jednostką momentu dipolowego jest debye [D]. Jest to jednostka należąca do układu CGS. Odpowiada ona dipolowi, w którym q jest równe rzędowi wielkości elementarnego ładunku wynoszącego $4,802 \cdot 10^{-10}$ j.ES zaś r wynosi $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$

$$1 \text{ D} = 10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18} \text{ j.ES}\cdot\text{cm} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}.$$

Z tego wynika, że obliczony powyżej moment dipolowy wynoszący $16,022 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ odpowiada $16,022 \cdot 10^{-30} / 3,33564 \cdot 10^{-30} = 4,8 \text{ D}$.

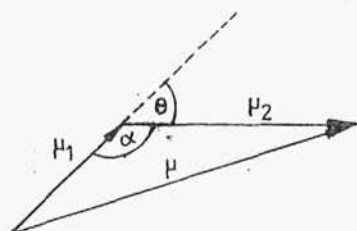
Wypadkowy moment dipolowy μ cząsteczki wieloatomowej jest określony wektorową sumą momentów poszczególnych wiązań, którą otrzymujemy w wyniku graficznego sumowania wektorów wiązań czy też grup funkcyjnych (rys. 1.104) lub na podstawie wzoru cosinusów

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1 \mu_2 \cos \alpha. \quad (1.379)$$

Oznaczając kąt zewnętrzny trójkąta przyległy do kąta α przez Θ mamy

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \mu_2 \cos \Theta, \quad (1.380)$$

ponieważ $\cos \Theta = -\cos \alpha$. Kąt Θ jest kątem między wektorami μ_1 i μ_2 .



Rys.1.104

Podstawy teoretyczne, niezbędne do zrozumienia istoty pomiaru cząsteczkowych momentów dipolowych opierają się na elementarnych definicjach i prawach elektrostatyki.

Przestrzeń otaczającą ładunek elektryczny nazywamy polem elektrycznym i charakteryzujemy ją

dwiema wielkościami wektorowymi: natężeniem i indukcją oraz wielkością skalarną - potencjałem.

Natężenie jednorodnego pola elektrycznego można zdefiniować jako przyrost potencjału na jednostkę długości wzdłuż linii sił

$$E = \frac{U}{d} \left[\frac{V}{m} \right], \quad (1.381)$$

(gdzie U jest różnicą potencjałów dwóch punktów leżących w odległości d na tej samej linii sił) lub siłę działającą na dodatni ładunek próbny umieszczony w punkcie, w którym chcemy wyznaczyć E

$$E = \frac{F}{q_0} \left[\frac{N}{C} \right]. \quad (1.382)$$

Ponieważ siła jest wektorem, również natężenie pola jest wielkością wektorową, mającą tę samą wartość liczbową i kierunek, co siła działająca na dodatni ładunek jednostkowy.

Potencjał definiujemy jako stosunek elektrycznej energii potencjalnej dodatniego ładunku próbnego do wartości tego ładunku

$$U = \frac{E_{\text{pot}}}{q_0} \left[\frac{J}{C} \right]. \quad (1.383)$$

Jednostką natężenia pola jest $V/m = N/C$, a jednostką potencjału jest $V = J/C$.

Miarą indukcji jest stosunek ładunku, jaki zostaje indukowany na powierzchni przewodnika umieszczonego prostopadle do linii sił pola, do wielkości jego powierzchni

$$D = \frac{q}{S} \left[\frac{C}{m^2} \right]. \quad (1.384)$$

Indukcja jest proporcjonalna do natężenia pola

$$D = \epsilon_0 E. \quad (1.385)$$

Współczynnik proporcjonalności jest przenikalnością elektryczną próżni i wynosi: $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$.

Z zależności (1.384) i (1.385) wynika, że natężenie pola w próżni i (w przybliżeniu) w powietrzu wynosi

$$E_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{q}{S}. \quad (1.386)$$

Wokół ładunku punktowego q linie sił rozchodzą się promieniście. Indukcja w odległości r od ładunku wynosi

$$D = \frac{q}{4\pi r^2}, \quad (1.387)$$

ponieważ $4\pi r^2$ jest powierzchnią kuli o promieniu r .

Uwzględniając zależność (1.385) otrzymujemy, że dla próżni natężenie pola w odległości r od ładunku punktowego q wynosi

$$E_0 = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r^2}. \quad (1.388)$$

Siła działająca na ładunek q' w polu elektrycznym równa się zgodnie z (1.382) iloczynowi tego ładunku i natężenia pola

$$f = q' E_0 \left[\frac{C \cdot V}{m} = N \right]. \quad (1.389)$$

Uwzględniając równanie (1.388) otrzymujemy

$$f = \frac{q'q}{4\pi\epsilon_0 r^2} . \quad (1.390)$$

Jest to zależność wyrażająca prawo Coulomba.

Jednorodne pole elektryczne o natężeniu U/d istnieje między okładkami dużego kondensatora płaskiego, gdzie U jest spadkiem napięcia na kondensatorze, a d - odległością między okładkami.

Kondensator można najdogodniej scharakteryzować za pomocą stosunku ładunku q do napięcia U . Stosunek ten nosi nazwę pojemności kondensatora. Gdy między okładkami jest próżnia (lub powietrze), jego pojemność C_0 określona jest wzorem

$$C_0 = \frac{q}{U} . \quad (1.391)$$

Pojemność kondensatora można powiązać z jego geometrią wykorzystując zależności (1.381) i (1.386)

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} , \quad (1.392)$$

gdzie: S - powierzchnia okładki kondensatora,
 d - odległość między okładkami.

Jeżeli między płytami kondensatora umieści się dielektryk, to natężenie pola zgodnie z zależnością (1.386) ulegnie zmniejszeniu i wyniesie

$$E = \frac{1}{\epsilon_D} \frac{q}{S} = \frac{1}{\epsilon} \frac{q}{S} , \quad (1.393)$$

gdzie $\epsilon_D > \epsilon_0$ - przenikalność elektryczna dielektryka wyrażona w kulombach na wolt razy metr.

Częściej posługujemy się pojęciem względnej przenikalności elektrycznej

$$\epsilon = \frac{\epsilon_D}{\epsilon_0} . \quad (1.394)$$

Jest to zawsze większa od jedności bezwymiarowa wielkość (zwana dawniej stałą dielektryczną), która wyraża zmniejszenie oddziaływania między ładunkami lub zmniejszenie natężenia pola spowodowane obecnością dielektryka.

Zmniejszenie się natężenia pola między okładkami kondensatora pociąga za sobą zwiększenie pojemności kondensatora

$$C = \frac{\epsilon_D S}{d} . \quad (1.395)$$

Porównanie wzorów (1.392) i (1.395) prowadzi do wniosku, że mierząc pojemność kondensatora z dielektrykiem i bez dielektryka można wyznaczyć wartość ϵ

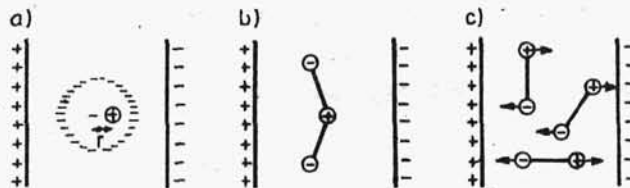
$$\epsilon = \frac{C}{C_0} . \quad (1.396)$$

Zależność tę wykorzystuje się często jako praktyczną definicję względnej przenikalności elektrycznej (stałej dielektrycznej).

Obecnie należy rozważyć mechanizm osłabiania przez dielektryk natężenia pola elektrycznego między płytami kondensatora, na którego okładkach znajdują się ładunki $+q$ i $-q$. Jeżeli przestrzeń między płytami zapełnimy jakąś substancją, to ulegnie ona polaryzacji wytwarzając pole przeciwnie skierowane niż pole płyt.

Na proces polaryzacji składają się trzy zjawiska:

1. Na jądra atomowe działają siły skierowane w jedną stronę, natomiast na elektrony - w stronę przeciwną. Ze względu na swą małą masę, przesunięciu ulegają przede wszystkim elektrony, powodując deformację powłok elektronowych (rys.1.105a).



Rys.1.105

Zjawisko to nazywamy polaryzacją elektronową. Rozsuniecie ładunków o przeciwnych znakach tworzy z każdej cząsteczki dipol. Po usunięciu pola zewnętrznego deformacja natychmiast zanika i cząsteczki tracą swoją biegunowość.

Takie dipole, które istnieją tylko w zewnętrznym polu elektrycznym, nazywamy dipolami indukowanymi. Wzbudzony mo-

ment dipolowy jest proporcjonalny do natężenia pola elektrycznego

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E. \quad (1.397)$$

Współczynnik proporcjonalności α nazywamy polaryzowalnością elektronową. Jest ona miarą skłonności chmury elektronowej cząsteczki do odkształcania (przesunięcia elektronów cząsteczki względem jąder) pod wpływem pola elektrycznego. Polaryzowalność jako wielkość anizotropowa (tj. zależna od orientacji osi cząsteczki względem kierunku pola) jest tensorem, a jej obrazem geometrycznym jest elipsoida trójosiowa, której półosiom odpowiadają trzy polaryzowalności w kierunku osi współrzędnych. Ich średnia arytmetyczna jest polaryzowalnością α . Jest ona liczbowo równa momentowi dipolowemu wzbudzonemu przez pole o natężeniu jednostkowym i ma w układzie SI wymiar $[F \cdot m^2]$, czyli $[C \cdot m^2 \cdot V^{-1}]$.

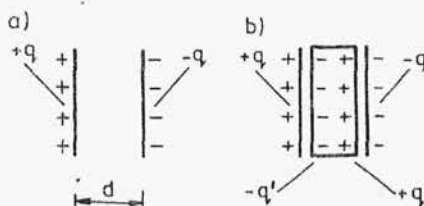
2. Atomy lub grupy polarne ulegają w cząsteczce przesunięciu lub obrotowi. Zjawisko to nazywamy polaryzacją atomową. Na rys.1.105b przedstawiono deformację liniowej struktury cząsteczki.

3. Jeżeli cząsteczka ma trwały moment dipolowy (istniejący również w nieobecności pola zewnętrznego), wówczas na jego biegun dodatni działa siła skierowana do ujemnej okładki kondensatora, zaś na biegun ujemny siła skierowana przeciwnie. Zatem dipol ulega działaniu pary sił, która stara się go obrócić tak, by ustawił się osią wzdłuż linii sił, tj. w pozycji o minimalnej energii potencjalnej. Zjawisko to, przedstawione na rys.1.105c, nazywamy polaryzacją ustawienia, czyli orientacji. Jednocześnie w każdej cząsteczce będzie indukowany dodatkowy moment dipolowy, gdyż ładunki dodatnie zostaną przesunięte w kierunku pola, a ładunki ujemne w kierunku odwrotnym.

Opisane zjawiska polaryzacji powodują powstawanie momentu dipolowego w każdym elemencie objętości danego ośrodka. Moment dipolowy przypadający na jednostkę objętości nazywamy polaryzacją elektryczną p .

Wewnątrz danego ciała sąsiednie dipole zwrócone są ku sobie biegunami różnoimiennymi, a więc ładunki obu znaków kompensują

się wzajemnie. Ładunki, które nie zostały skompensowane, występują jedynie na powierzchniach dielektryka, przylegających do płyt kondensatora.



Rys.1.106

Jeśli na płyty płaskiego kondensatora o powierzchni płyty S i odległości między nimi d wprowadzi się ładunek q (rys.1.106a), to między płytami wytworzy się pole elektryczne o natężeniu

$$E_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{q}{S}. \quad (1.398)$$

Po umieszczeniu między płytami dielektryka o przenikalności elektrycznej ϵ_D na jego powierzchni indukuje się ładunek q' (rys.1.106b), który wytwarza pole elektryczne skierowane przeciw pierwotnemu polu elektrycznemu E_0 . Natężenie pola elektrycznego osiąga zatem nową wartość

$$E = \frac{1(q - q')}{\epsilon_0 S} = \frac{1}{\epsilon_D} \frac{q}{S} = \frac{1}{\epsilon} E_0; \quad (1.399)$$

E_0 wiąże się z E zależnością

$$E = \frac{1}{\epsilon} E_0. \quad (1.400)$$

Ze wzorów (1.398), (1.399) i (1.400) można obliczyć q'

$$q' = \frac{q(\epsilon - 1)}{\epsilon} = E S \epsilon_0 (\epsilon - 1). \quad (1.401)$$

Dielektryk zawarty między okładkami jest więc makrodipolem o momencie

$$M = q'd = E S d \epsilon_0 (\epsilon - 1). \quad (1.402)$$

Jeżeli przyjmiemy, że $S d = 1$, to moment dipolowy indukowany w takim jednostkowym elemencie objętości jest polaryzacją elektryczną

$$p = E \epsilon_0 (\epsilon - 1) [C \cdot m^{-2}]. \quad (1.403)$$

Wielkość ta jest również wektorem. W środowisku izotropowym wektory p i E są równoległe.

Wzór (1.403) można stosować tylko do rozrzedzonych gazów. W przypadku gazów sprężonych i cieczy należy uwzględnić fakt, że każdą cząsteczkę otacza wiele gęsto skłoczonych cząsteczek sąsiednich. Ich momenty dipolowe zwiększają pole w miejscu rozpatrywanej cząsteczki tak, że zamiast pola o natężeniu E występuje tam pole o natężeniu $\frac{\epsilon + 2}{3} E$. To efektywne natężenie pola jest sumą trzech udziałów

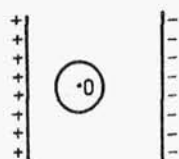
$$E_{ef} = E + E_L + E_m, \quad (1.404)$$

gdzie: E - średnie pole elektryczne występujące w spolaryzowanym dielektryku wypełniającym kondensator, przedstawione równaniem (1.403),

E_L - pole Lorentza,

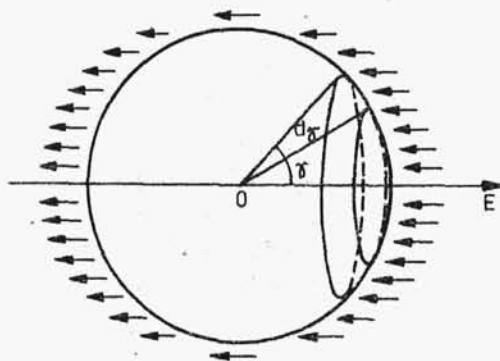
E_m - pole molekularne.

Natężenie E_L można obliczyć sposobem podanym przez Lorentza w 1880 roku. W tym celu wokół rozpatrywanego punktu O zataczamy



my powierzchnię kulistą promieniem dość dużym w porównaniu z wymiarami cząsteczki, lecz małym w stosunku do odległości między okładkami kondensatora (rys.1.107). Aby obliczyć E_L , wynikające z działania dipoli znajdujących się

Rys.1.107 na zewnątrz tej kuli, wycinamy na jej powierzchni elementarny pas kulisty o osi zgodnej z kierunkiem linii sił pola (rys.1.108). Powierzchnia tego pasa, wyznaczonego



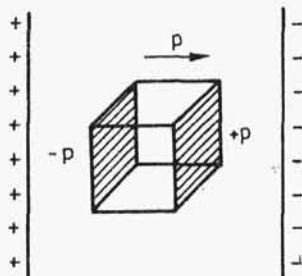
Rys.1.108

przez kąt γ o szerokości równoważnej zmianie kąta o $d\gamma$, jest równa

$$ds = 2\pi(r \sin \gamma)r d\gamma. \quad (1.405)$$

Zgromadzony na nim ładunek obliczamy korzystając z definicji polaryzacji, według której wektor polaryzacji p jest momentem jednostkowej objętości przedstawionej na rys. 1.109. Z niego wynika, że na jednostkowych powierzchniach prostopadłych do kierunku pola występuje gęstość powierzchniowa ładunku równa $+p$ i $-p$.

Rzut powierzchni pasa na kierunek pola wynosi



Rys. 1.109

$$ds' = ds \cos \gamma, \quad (1.406)$$

co oznacza, że gęstość ładunku na powierzchni pasa maleje ze wzrostem kąta γ .

Całkowity ładunek na powierzchni elementarnego pasa kulistego wynosi

$$dq = p ds' = p 2\pi r^2 \sin \gamma \cos \gamma d\gamma. \quad (1.407)$$

Pole elektryczne prawej półkuli ma symetrię osiową, zatem wektor natężenia tego pola w punkcie 0 leży na osi i jest sumą wektorową wszystkich wektorów stycznych do linii sił wychodzących z tej powierzchni. Ponieważ wektory natężenia pola elektrycznego są w każdym punkcie powierzchni prawej półkuli prostopadłe do tej powierzchni, więc ich wpływ na sumę wektorową również maleje ze wzrostem kąta γ (osiągając wartość zero dla kąta $\gamma = 90^\circ$).

Każdy rozkład ładunków wytwarzających pole elektryczne można przedstawić jako sumę ładunków punktowych. Pole elektryczne jest wówczas sumą pól wytwarzanych przez te ładunki punktowe i natężenie pola oblicza się z zależności (1.388).

Wkład do wartości natężenia pola w punkcie 0, pochodzący od rozważanego pasa wynosi

$$dE = \frac{dq \cos \gamma}{4\pi \epsilon_0 r^2} = \frac{p}{2\epsilon_0} \sin \gamma \cos^2 \gamma d\gamma. \quad (1.408)$$

Całkowity wkład prawej półkuli do wartości natężenia w punkcie O

$$\frac{1}{2} E_L = \frac{p}{2\epsilon_0} \int_0^{\pi/2} \sin \gamma \cos^2 \gamma d\gamma = \frac{p}{2\epsilon_0} \left(\frac{-\cos^3 \gamma}{3} \right)_0^{\pi/2}, \quad (1.409)$$

$$\frac{1}{2} E_L = \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{p}{3}. \quad (1.410)$$

Dla obydwu półkul

$$E_L = \frac{p}{3\epsilon_0}. \quad (1.411)$$

W przypadku gazów, niepolarnych cieczy, silnie rozcieńczonych roztworów substancji polarnych w niepolarnych rozpuszczalnikach oraz kryształów układu regularnego można zaniedbać pole molekularne, które przypisujemy działaniu dipoli znajdujących się wewnątrz kuli. Wynika to z chaotycznego umiejscowienia cząsteczek w kuli, gdzie jedna niweluje pole drugiej.

Efektywne pole jest równe

$$E_{ef} = E + E_L = \frac{p}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} + \frac{p}{3\epsilon_0} = \frac{p}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} \frac{(\epsilon + 2)}{3}. \quad (1.412)$$

Z tej zależności wynika, że natężenie efektywnego pola elektrycznego jest większe od pola w kondensatorze wypełnionym dielektrykiem o wartości $(\epsilon + 2)/3$.

To pole powoduje powstawanie dipoli indukowanych o momencie proporcjonalnym do natężenia, zgodnie z zależnością (1.397)

$$\mu_{ind} = \alpha E_{ef}.$$

Jeżeli w jednostkowej objętości dielektryka znajduje się m cząsteczek, a polaryzacja wynosi p , to można napisać

$$p = m \mu_{ind} = m \alpha E_{ef}. \quad (1.413)$$

Za pomocą równania (1.412) eliminujemy nie dającą się zmierzyć bezpośrednio wielkość E_{ef}

$$E_{ef} = \frac{P}{m \alpha} = \frac{p(\epsilon + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon - 1)} \quad (1.414)$$

Stąd

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{m \alpha}{3\epsilon_0} \quad (1.415)$$

Obie strony tego równania pomnożymy teraz przez objętość molową M/ρ . Iloczyn $m M/\rho$ jest liczbą cząsteczek w molu (a więc liczbą Avogadra) i wyprowadzone równanie przybiera postać

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N \alpha}{3\epsilon_0} \quad (1.416)$$

Jest to tzw. równanie Clausiusa-Mosottiego, wiążące wielkość makroskopową ϵ z wielkością α charakteryzującą pojedynczą cząsteczkę danej substancji. Funkcję P nazywamy molową polaryzacją całkowitą. Jest ona sumą molowej polaryzacji elektronowej, molowej polaryzacji atomowej i molowej polaryzacji orientacji

$$P = P_E + P_A + P_O \quad (1.417)$$

gdzie: $P_E = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_E$ - molowa polaryzacja elektronowa, (1.418)

$P_A = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_A$ - molowa polaryzacja atomowa, (1.419)

$P_O = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_O$ - molowa polaryzacja orientacji. (1.420)

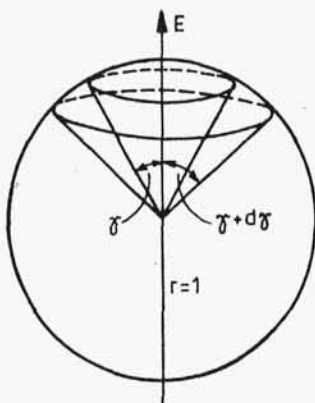
Zdefiniowane współczynniki α_E , α_A i α_O nazywamy odpowiednio polaryzowalnością elektronową, atomową i ustawienia. Ich sumą jest polaryzowalność całkowita. Równanie Clausiusa-Mosottiego umożliwia obliczenie albo polaryzowalności całkowitej, albo polaryzacji molowej P na podstawie pomiarów przenikalności elektrycznej dielektryka. Należy zaznaczyć, że równanie to jest słuszne tylko dla substancji złożonej z cząsteczek niepolarnych. Udział trwałych dipoli w polaryzacji molowej zo-

stał uwzględniony w równaniu wyprowadzonym przez Debye'a w 1912 roku. W przypadku braku wewnętrznego pola, dipole zorientowane we wszystkich kierunkach nie będą mieć wpływu na polaryzację molową dielektryka. Natomiast w obecności takiego pola cząsteczki wykazują tendencję do osiągnięcia orientacji odpowiadającej minimum energii potencjalnej, a więc ustawiają się zgodnie z tym polem i ich momenty dipolowe dodają się do polaryzacji P.

Energia potencjalna dipola w polu elektrycznym zależy od kąta γ pomiędzy wektorami E_{ef} oraz μ i jest określona iloczynem skalarnym

$$E_{dip} = -\mu E_{ef} \cos \gamma \quad [J]. \quad (1.421)$$

Minimalnej energii odpowiada równoległe ustawienie wektorów ($\gamma = 0$), lecz na skutek termicznych ruchów cząsteczek stanowiących dipole ich momenty są w każdej chwili zorientowane pod najrozmaitszymi kątami względem kierunku pola.



Rys.1.110

W celu obliczenia średniego momentu dipolowego w kierunku pola weźmy pod uwagę kulę o jednostkowym promieniu, w którą wpisano dwa stożki o wspólnym wierzchołku w środku kuli i wspólnej osi (rys.1.110). W jednym stożku tworzące nachylone są do osi pod kątem γ , w drugim zaś pod kątem $(\gamma + d\gamma)$. Oznaczmy przez dN liczbę polarnych cząsteczek, które są ustawione w danej chwili tak, że kąt między wektorami μ i E_{ef} jest zawarty

w przedziale $(\gamma, \gamma + d\gamma)$. Oznacza to, że ich wektory μ leżą wewnątrz elementarnego kąta bryłowego $d\Theta$ liczbowo równego powierzchni pasa kulistego, przedstawionej wyrażeniem

$$d\Theta = 2\pi \sin \gamma d\gamma. \quad (1.422)$$

Wobec zależności (1.421), dN jest zgodnie z równaniem rozkładu Boltzmann'a opisane wyrażeniem

$$dN = A \exp\left(\frac{-E_{dip}}{kT}\right) d\Theta = A \exp\left(\frac{\mu E_{ef} \cos \gamma}{kT}\right) 2\pi \sin \gamma d\gamma, \quad (1.423)$$

gdzie A - stała proporcjonalności zależna od całkowitej liczby polarnych cząsteczek w rozpatrywanej objętości dielektryka.

Udział każdej polarnej cząsteczki w polaryzacji orientacji jest określony wartością rzutu jej momentu na kierunek pola, tj. wartością $\mu \cos \gamma$. Ponieważ wartości γ są dla poszczególnych cząsteczek różne, obliczamy średnią wartość tego rzutu, sumując rzuty momentów cząsteczek ustawionych względem wektora E_{ef} pod wszelkimi możliwymi kątami γ z przedziału $(0, \pi)$ i dzieląc tę sumę przez ogólną liczbę cząsteczek

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\int_0^\pi \mu \cos \gamma A \exp\left(\frac{\mu E_{ef} \cos \gamma}{kT}\right) 2\pi \sin \gamma d\gamma}{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu E_{ef} \cos \gamma}{kT}\right) 2\pi \sin \gamma d\gamma} = \\ &= \frac{\mu \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E_{ef} \cos \gamma}{kT}\right) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E_{ef} \cos \gamma}{kT}\right) \sin \gamma d\gamma} \quad (1.424) \end{aligned}$$

Całki te można uprościć podstawiając $x = \mu E_{ef}/kT$ oraz $y = \cos \gamma$. Wówczas uwzględniając, że $dy = -\sin \gamma d\gamma$, otrzymuje się

$$\bar{\mu} = \frac{\mu \int_{-1}^{+1} y e^{xy} dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy}. \quad (1.425)$$

Po scałkowaniu

$$\bar{\mu} = \mu \left(\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right) = \mu \left(\operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \right). \quad (1.426)$$

Otrzymana w nawiasie funkcja nazywa się funkcją Langevina. Funkcję cotangensa hiperbolicznego można rozwinąć w szereg potęgowy

$$\operatorname{ctgh} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} + \dots \quad (1.427)$$

Ponieważ energia potencjalna dipola w polu jest dużo mniejsza od kT , x jest dużo mniejsze od jedności i można przyjąć, że bardzo dobrym przybliżeniem funkcji Langevina jest wyraz $x/3$.

Wtedy z równania (1.426) uzyskuje się

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 E_{ef}}{3kT}, \quad (1.428)$$

a po uwzględnieniu zależności (1.397) otrzymuje się wzór na polaryzowalność ustawienia

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT}. \quad (1.429)$$

Podstawiając wyrażenie (1.429) do równania (1.416) i uwzględniając (1.417), uzyskuje się równanie Debye'a

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (1.430)$$

Pierwszy człon prawej strony tego równania określa powstawanie dipoli indukowanych, drugi - orientowanie dipoli trwałych. Polaryzowalność α w tym wzorze jest sumą polaryzowalności elektronowej i atomowej i nazywa się polaryzowalnością deformacyjną.

Dotychczasowe rozważania dotyczyły pola elektrycznego stałego, ale w praktyce pojemność kondensatora, konieczną do obliczenia względnej przenikalności elektrycznej i polaryzacji molowej, wyznacza się metodami, w których stosowane są prądowe pola elektryczne szybkozmienne.

Pole o niedużej częstotliwości zmian polaryzuje dany ośrodek tak jak pole stałe. Wartości ϵ i P są stałe dopóty, dopóki częstotliwość nie przekracza wartości $10^6 \div 10^8$ Hz, co odpowiada krótkim i ultrakrótkim falom radiowym. Przy wyższych częstotliwościach ϵ i P maleją, ponieważ dipole na skutek bezwładności

nie nadążają za zmianami tego szybkozmiennego pola. W zakresie częstotliwości rzędu $10^{10} \div 10^{12}$ Hz (mikrofale) zmniejsza się gwałtownie polaryzacja ustawienia i przy częstotliwości rzędu 10^{13} Hz (podczerwień) zanika zupełnie. W podczerwieni, która sięga do częstotliwości $3,75 \cdot 10^{14}$ Hz zanika również polaryzacja atomowa i w zakresie promieniowania widzialnego ($3,75 \cdot 10^{14} \div 7,5 \cdot 10^{14}$ Hz) pozostaje tylko polaryzacja elektronowa.

Według teorii elektromagnetycznej światła, stworzonej przez Maxwella, względna przenikalność elektryczna (mierzona w polu statycznym lub w polu zmiennym o częstotliwości bardzo małej w porównaniu z częstotliwością drgań światła widzialnego) ośrodka niepolarnego jest równa kwadratowi ekstrapolowanej na fale nieskończenie długie wartości współczynnika załamania światła

$$\epsilon = n_{\infty}^2. \quad (1.431)$$

Wartość n_{∞} oblicza się za pomocą wzorów ekstrapolacyjnych z wartości współczynników załamania n , wyznaczonych dla różnych długości fal światła widzialnego. Po wstawieniu do wzoru na refrakcję (1.439) otrzymamy wartość refrakcji molowej ekstrapolowaną na fale nieskończenie długie

$$R_{\infty} = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}. \quad (1.432)$$

W wielu przypadkach rezygnuje się z uciążliwej ekstrapolacji, która zmienia wartość refrakcji stosunkowo niewiele i przyjmuje się, że $R \simeq P_D$, gdzie R obliczone jest na podstawie wartości współczynnika załamania wyznaczonego dla linii D światła sodowego.

W celu otrzymania molowej polaryzacji całkowitej dla substancji niepolarnych, równej sumie polaryzacji elektronowej i atomowej, należałoby użyć pola o częstotliwości zmian odpowiadającej dalekiej podczerwieni, gdyż dopiero takie pole byłoby w stanie przesunąć względem siebie atomy lub grupy atomów. Z tego względu wyznaczanie polaryzacji atomowej, która stanowi 5÷20% wartości polaryzacji elektronowej, jest bardzo trudne.

Dla substancji niepolarnych różnica między wartościami R i P jest niewielka, ponieważ wartości n_D^2 i ϵ wyznaczone w polu

stałym są zbliżone. Natomiast dla substancji polarnych $R \ll P$ i $n_D^2 \ll \epsilon$, gdyż największy wkład do wartości P wnosi polaryzacja orientacji, np. dla wody w 298 K $n_D^2 = 1,78$, $\epsilon = 78,3$. Z różnicy wartości polaryzacji i refrakcji można wyznaczyć trwały moment dipolowy

$$\mu = 3\sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{N}} (P - R) \quad [\text{C}\cdot\text{m}]. \quad (1.433)$$

Poprzednio stwierdziliśmy, że przyczyną wystąpienia momentu dipolowego jest asymetria rozkładu ładunków elektronów wiążących, wywołana różną elektroujemnością atomów tworzących wiązanie. Nie jest to jednak jedyny czynnik warunkujący wielkość tego momentu. Na przykład wiązanie w cząsteczce HF powstaje przez nakładanie się orbitalu $1s$ atomu wodoru i orbitalu $2p_z$ atomu fluoru (rys.1.82). Ponieważ te orbitale mają różne rozmiary i kształty, więc obszar ich nakładania się nie przypada w połowie odległości między jądrami wodoru i fluoru. Środek ciężkości ujemnego ładunku wiążących elektronów leży bliżej atomu wodoru. W ten sposób powstaje tzw. dipol kowalencyjny, którego wektor jest skierowany ku atomowi H, zmniejszając moment dipolowy spowodowany większą elektroujemnością fluoru.

Dalszy istotny wpływ na moment dipolowy mają momenty wolnych par elektronowych, np. spolaryzowane swobodne pary nie wiążących elektronów orbitali $2p_x$ i $2p_y$, zlokalizowane przy atomie fluoru.

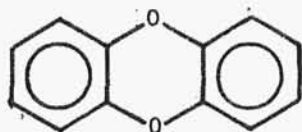
Prócz wspomnianych już czynników, do powstania wypadkowego momentu dipolowego cząsteczek przyczyniają się jeszcze zhybrydizowane orbitale atomowe, powstałe przez nakładanie się kulistej chmury $2s$ i ósemkowych $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$. W wyniku tego nałożenia, chmury te ulegają deformacji. W pewnych miejscach przestrzeni następuje wzmocnienie chmur, w innych osłabienie. Powstają tzw. momenty atomowe.

Wymienione czynniki składają się na całkowity moment dipolowy cząsteczki.

Znajomość momentu dipolowego pozwala wyciągnąć wnioski dotyczące budowy związku chemicznego i charakteru wiązań między atomami. Zerowa wartość μ dla dwutlenku i dwusiarczku węgla

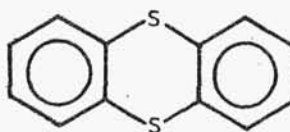
wskazuje, że mają one budowę liniową, podczas gdy różna od zera wartość momentu dla wody i dwutlenku siarki jest dowodem ich kątowej struktury. W przeciwieństwie do piramidalnie zbudowanej cząsteczki amoniaku (NH_3) czy trichloroku fosforu (PCl_3), trichlorek boru (BCl_3) ma budowę płaską. Atom boru znajduje się w środku trójkąta równobocznego, więc jego cząsteczka nie ma momentu dipolowego.

W podobny sposób można rozstrzygnąć kwestię budowy oksantrenu i triantrenu



oksantren

$$\mu = 0$$

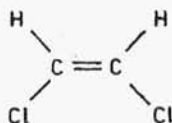


triantren

$$\mu \neq 0$$

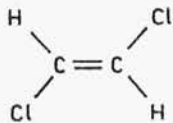
Zerowa wartość momentu dipolowego oksantrenu wskazuje, że jego cząsteczka jest płaska (koplanarna), natomiast dla triantrenu $\mu = 5,23 \cdot 10^{-20} \text{ C} \cdot \text{m} = 1,57 \text{ D}$ dowodzi, że jego cząsteczka jest zgięta wzdłuż osi S-S.

Moment dipolowy może służyć do odróżniania izomerów np. trzech postaci izomerycznych cis, trans i asymetrycznej dichloroetylenu



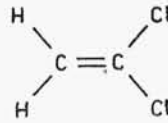
cis

$$\mu \neq 0$$



trans

$$\mu = 0$$



asymetryczny

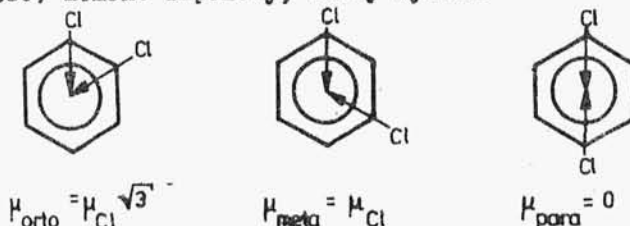
$$\mu \neq 0$$

oraz izomerów orto-, meta- i para- dipodstawionych benzenów.

Symetryczna, płaska cząsteczka benzenu jest podobnie jak metan niebiegunowa. Moment dipolowy wystąpi po wprowadzeniu do benzenu dowolnego podstawnika. Ponieważ moment wiązania jest wektorem, rozróżniamy podstawniki regularne (wektor momentu znajduje się na prostej łączącej środek pierścienia z atomem węgla, przy którym występuje ten podstawnik) oraz nie-regularne (wektor momentu tworzy kąt z odpowiednią osią pierścienia). Jako przykłady podstawników regularnych można wymie-

nić: CH_3 , chlorowe, NO_2 i CN . Do podstawników nieregularnych należą: OH , NH_2 , CHO itd.

Momenty dipodstawionych pochodnych benzenu można obliczyć na podstawie wartości momentów odpowiednich monopodstawionych pochodnych. Wiedząc, że kąt między wektorami w odmianie orto wynosi 60° , zaś w odmianie meta 120° , można dla jednakowych podstawników regularnych (np. Cl) obliczyć ze wzorów (1.379) lub (1.380) moment dipolowy, który wynosi



Wyniki eksperymentalne zgadzają się na ogół z wartościami obliczonymi. Większe odchylenia występują jedynie dla odmiany orto, gdyż blisko położone grupy indukują w sobie nawzajem dodatkowe momenty skierowane przeciwnie do pierwotnych, a jednocześnie odpychają się one, przez co ulega zmianie kąt między wektorami.

Te rozważania są słuszne tylko dla dipodstawionych pochodnych benzenu zawierających podstawniki regularne, ponieważ takie cząsteczki są płaskie (koplanarne).

Pochodne benzenu z dwoma podstawnikami nieregularnymi nie spełniają już tych zależności. Ich odmiany para mają momenty dipolowe różne od zera, np. hydrochinon $\mu = 1,4$, p-fenylenodiamina $\mu = 1,5$ i aldehyd tereftalowy $\mu = 2,35$. Jest to spowodowane tym, że te grupy funkcyjne nie leżą w płaszczyźnie pierścienia.

1.28.Refraktometria

Jeżeli promień świetlny pada pod pewnym kątem na granicę dwóch ośrodków przezroczystych, to ulega na powierzchni granicznej częściowo odbiciu, a częściowo załamaniu. W wyniku tego ostatniego zjawiska zmienia on swój pierwotny kierunek