

Смайс Чарльз Фелпс

**Диэлектрическая постоянная и
структура молекул**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 82-3
ББК 84-4
Ч-20

Ч-20 **Чарльз Фелпс С.**
Диэлектрическая постоянная и структура молекул / Смайс Чарльз Фелпс – М.: Книга
по Требованию, 2023. – 305 с.

ISBN 978-5-519-74027-2

ISBN 978-5-519-74027-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг — не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель — вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания — решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие автора	7
Предисловие редактора	8
Список обозначений важнейших величин	10
Глава I. Теория диэлектрической постоянной	11
Основные понятия	—
Поляризуемость и внутреннее поле	17
Уравнение К л а у з и у с а - М о с с о т т и	14
Влияние постоянного дипольного момента	15
Квантовая теория диэлектриков	18
Физическое значение уравнения Д е б а я	20
Опытная проверка уравнения Д е б а я	24
Глава II. Явления, связанные с диэлектрической постоянной и дипольным моментом	33
Аномальная дисперсия радиоволн в жидкостях	—
Аномальная дисперсия радиоволн в твердых телах	37
Электрическое двойное лучепреломление в газах и жидкостях	38
Электрострикция	40
Эффект вращения диполей	41
Молекулярный пучок в электрическом поле	—
Глава III. Измерение диэлектрической постоянной	43
Измерение силы электрического притяжения и отталкивания	—
Измерение скорости распространения электромагнитных волн (первый метод Д р у д е)	45
Метод интенсивности	48
Измерение емкости	—
Общие вопросы	—
Метод мостика	59
Метод резонанса	64
Метод биений или метод гетеродина	68
Метод барреттеров Вина	75
Конденсаторы для измеряемых веществ	76
Закключение	80
Глава IV. Связь дипольного момента со строением молекулы	83
Атомная структура	—
Дипольный момент и строение молекул галогидоводородных кислот. Деформация молекулы	84
Дипольный момент треугольной молекулярной модели	87
Дипольный момент пирамидальной молекулярной модели и вопрос о тетраэдрическом углероде	88
Вычисление моментов молекулярных моделей простых органических соединений	90
Влияние внутримолекулярного вращения на момент	99
Закключение	105

	Стр.
✧ Глава V. Дипольные моменты молекул и радикалов	107
Неорганические молекулы	—
Спирты и эфиры	111
Альдегиды и кетоны	114
Органические кислоты и их эфиры	118
Аммиак и амины	120
Закись азота и нитросоединения	122
Нитрилы	—
Галоидоалкилы	126
Дигалоидо-замещенные углеводороды	127
Тетра-замещенные метаны	128
Заключение	129
✧ Глава VI. Дипольный момент и строение молекул циклических соединений	131
Дипольный момент бензола	—
Алкил-замещенные бензола	132
Влияние фенильных и алкильных радикалов на момент	133
Ди- и три-замещенные бензолы с простыми замещающими группами	134
Ди- и три-замещенные бензолы со сложными замещающими группами	140
Производные дифенила	147
Нафталин и его производные	150
Алициклические и гетероциклические соединения	152
Заключение	157
Глава VII. Дипольные моменты и электронные теории валентности	159
Электроотрицательность радикалов	—
Дипольный момент и химическая активность	164
Ненасыщенные связи	165
Заключение	169
Глава VIII. Электронная и атомная поляризация	171
Молярная рефракция	—
Атомная и ионная рефракции	172
Рефракция электронных групп	180
Рефракция кислородного октета в молекулах и сложных ионах	188
Влияние межмолекулярного взаимодействия на рефракцию	192
Атомная поляризация	—
Глава IX. Молекулярная ассоциация	200
Термин „молекулярная ассоциация“	—
Причины ассоциации	201
Константа внутреннего поля. Учет потенциала соседних молекул	208
Ассоциация молекул в комплексы определенного состава	216
Качественная интерпретация влияния ассоциации на поляризацию	223
Ассоциация спиртов	229
Ассоциация и измерение дипольных моментов	245
Молекулярная ассоциация и влияние высоких давлений и сильных электрических полей на поляризацию	247
Заключение	—
Таблица дипольных моментов	251
Именной указатель	294
Предметный указатель	299

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Автор стремился дать возможно исчерпывающую монографию, ограничив при этом математическую сторону тем, что наиболее существенно для изложения вопросов, связанных с дипольными моментами, строением молекул и межмолекулярным взаимодействием.

Книга представляет попытку привести в порядок комплекс фактов, установить взаимную связь и использовать их для критического разбора теорий и гипотез, в свете которых эти факты интерпретируются. Некоторые выводы и объяснения неизбежно имеют гипотетический характер. Эти выводы со временем подвергнутся изменениям или совсем будут оставлены. Однако они могут быть полезны для развития наших знаний о структуре молекул, хотя бы из-за той критики, которую они возбуждают. Надо полагать, что сводка литературы и краткое описание методов исследования могут быть полезны тому, кто не имел возможности следить за быстро растущей литературой по этому вопросу. Те, кто пожелают более широко ознакомиться с теорией, могут найти ее в превосходной статье П. Дебая „Теория электрических свойств молекул“ (Handbuch der Radiologie 6; часть 2*) или в книге Дебая „Полярные молекулы“**. Многие из области теории ясно изложено в книге Эррера „Диэлектрическая поляризация“.

Автор приносит благодарность президенту Массачусетского Технологического института К. Г. Комптону, который внушил автору мысль работать в этой области, часто давал советы и оказывал помощь в первый период работы. Профессор П. Дебай, директор Физического института Лейпцигского университета, без фундаментального вклада которого в теорию диэлектриков эта книга не могла бы быть написана, щедро помогал автору дружеским обсуждением ряда вопросов. Крайнюю признательность выражает автор студентам, чья помощь в экспериментальной работе была необходима.

Чарльз Ф. Смайс.

Принстон, Нью-Джерси, США
4 августа 1930 г.

* Есть новое издание 1934 г.

** Есть русский перевод.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Современная физика располагает рядом методов для изучения строения молекул. Это — рентгеноскопия, электронография, спектроскопия (в широком смысле, включая раман-эффект) и электрические методы. Все это чрезвычайно обогатило наши знания в области строения молекул. Если прежде химик знал или догадывался о структурной формуле, то теперь нам известны межъядерные расстояния в молекуле, моменты инерции, валентные углы, их деформируемость, характер симметрии, частоты колебаний, энергии возбуждения, энергетические уровни, свободное вращение, полярность отдельных групп и т. д.

Книга Смайса, перевод которой лежит перед читателем, посвящена одному из вышеперечисленных методов, а именно — электрическим свойствам молекул. За последние десять лет исследования дипольных моментов получили большой размах и быстро шагнули вперед. Это стало возможным благодаря большим успехам техники эксперимента, ибо для определения дипольного момента надо с достаточной точностью знать небольшой температурный коэффициент диэлектрической постоянной или небольшую разницу диэлектрических постоянных разбавленного раствора и чистого растворителя.

На русском языке имеется весьма ценная книга Дебая „Полярные молекулы“ (вышла в 1931 г. по немецкому изданию 1929 г.). Эта книга написана главным образом для физиков. В настоящее время, когда измерены дипольные моменты свыше тысячи соединений, ощущается нужда в монографии, которая систематизировала бы этот материал. Книга Смайса хронологически является первой такой монографией, рассчитанной на химика и физико-химика.

За последние годы в иностранной литературе появился ряд книг по вопросу об электрических свойствах молекул и дипольных моментах. Укажем прежде всего на статью Дебая и Зака в новом издании „Handbuch der Radiologie“¹ (Bd. VI, Teil 2). На французском языке вышла небольшая книжка в двух выпусках Эррера². Наконец в многотомной химической физике, издаваемой Эйкеном и Вольфом, вышла книга

¹ Debye und Sack, Theorie der elektrischen Moleküleigenschaften, 1934 (есть русский перевод).

² I. Errera, Moment Electrique et Structure Moleculaire, Paris 1935 (Actualités scientifiques).

Фукса и Вольфа¹. Дипольным моментам был посвящен съезд Фарадеевского общества в 1934 г. В трудах этого съезда есть ряд интересных работ².

Книга Смайса вышла в США в серии монографий Американского химического общества. Она написана довольно сжато, систематично, понятно и может быть полезна большому кругу химиков, интересующихся вопросами строения молекул. Смайс известен своими многочисленными экспериментальными работами по измерениям дипольных моментов.

Мы не ограничились только переводом. Книга вышла в 1931 г. С того времени появилось много нового. Поэтому мы внесли ряд добавлений. Прежде всего эти добавления коснулись третьей главы. В русском переводе эта глава увеличилась вдвое по сравнению с английским текстом. Мы сочли полезным привести более детально методику эксперимента. Кроме того даны и новые методы — барретеров и интенсивности. Эти дополнения написаны В. Г. Васильевым.

Коренной переработке подверглась девятая глава, касающаяся вопросов дипольной ассоциации. Применение метода диэлектрических свойств растворов к вопросам ассоциации несомненно представляет большой интерес. Мы изложили в этой главе теорию ван-дер-ваальсовых сил, лежащих в основе ассоциации; привели новые работы Дебая, Вольфа и др. Дополнения, относящиеся к ван-дер-ваальсовым силам, сделаны редактором, остальные дополнения в этой главе написаны переводчиком. Кроме этих добавлений, органически связанных с текстом и поэтому включенных в текст, мы ввели ряд примечаний и новых таблиц, напечатав их петитом. Эта часть добавлена редактором. Все дополнения выделены звездочками ★.

К книгам по диэлектрическим свойствам обычно прилагаются таблицы дипольных моментов. Таблицы, приложенные к книгам Дебая и Смайса, явно недостаточны. Они охватывают опытный материал до мая 1931 г. В качестве приложения к переводу Смайса мы даем таблицу Фукса и Вольфа, появившуюся в 1935 г. Мы дополнили эту таблицу, включив в нее дипольные моменты, измеренные до начала 1936 г. Смайс делает в своей книге ряд заключений, основанных на устаревших значениях дипольных моментов. Редактор и переводчик были вынуждены внести ряд исправлений и дополнений в текст в тех случаях, когда более поздние измерения оказались в противоречии с выводами автора. При изложении метода интенсивности мы воспользовались указаниями автора этого метода Г. Г. Гельмана, за что приносим ему дружескую благодарность.

Я. К. Сыркин.

¹ Fuchs und Wolf, Dielektrische Polarisation, Leipzig 1935.

² Dipole Moments, A general discussion held by the Faraday Society, Trans. Far. Soc., September, 1934.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ ВАЖНЕЙШИХ ВЕЛИЧИН

Величина	Обозначение	Величина	Обозначение
Масса	m	нахождения молекулы	
Импульс	p	диэлектрика	ϵ
Сила	F	Дипольный момент единицы объема диэлектрика	I
Плотность	d	Константа внутреннего поля	γ
Момент инерции	J	Поверхностная плотность заряда	σ
Вращательный момент	M_r	Электрическое смещение	D
Объем	V	Поляризуемость молекулы	α
Молярный объем	v	Диэлектрическая постоянная	ϵ
Молекулярный вес	M	Индукцированный дипольный момент молекулы	M
Константа упругости	f	Постоянный дипольный момент молекулы	μ
Расстояние, радиус	r	Дипольный момент полярной группы	m
Смещение	x	Объемная поляризация	P
Потенциальная энергия	U	Молярная поляризация	P
Свободная энергия	F		
Коэффициент внутреннего трения	η	И н д е к с ы:	
Время релаксации	τ	ориентационная	M
Абсолютная температура	T	атомная	A
Число Авогадро $6,06 \cdot 10^{23}$	N	электронная	E
Число молекул в 1 см^3	N_0	твердого тела	τ
Число диполей в 1 см^3	N_d	жидкости	λ
Концентрация в моль/л	n	газа, пара	ρ
Молярная дробь	c	при бесконечном разбавлении	∞
Объемная дробь	w	при конечной концентрации	κ
Константа Больцмана		Молярная рефракция	R
$(1,37 \cdot 10^{-16}) \frac{\text{эрг}}{\text{град}}$	k	Степень ассоциации	i
Частота	ν	Показатель ассоциации	i
Круговая частота	ω	Емкость	C
Длина волны	λ	Самоиндукция	L
Показатель преломления	n	Сопротивление	R
Квант действия Планка $(6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек.})$	h		
Электрический заряд	e		
Заряд электрона	e_0		
Напряженность поля	E		
Напряженность поля, действующая в месте			

ГЛАВА I

ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ

Основные понятия

Диэлектрическая постоянная определяется из уравнения для силы взаимодействия F между двумя зарядами e и e' , находящимися на расстоянии r друг от друга.

$$F = \frac{ee'}{\epsilon r^2}.$$

В этом уравнении ϵ есть характерная для промежуточной среды постоянная; она называется диэлектрической постоянной. Если емкость конденсатора в вакууме равна C_0 , то при наличии между пластинками среды с диэлектрической постоянной ϵ емкость оказывается равной C , причем

$$C = \epsilon C_0.$$

Экспериментальное определение диэлектрической постоянной производится обычно с помощью этого уравнения.

Разбирая вопросы, связанные с диэлектрической постоянной, мы сразу же сталкиваемся с термином: электрический или дипольный момент. Если два заряда $+e$ и $-e$, равные по величине, но обратные по знаку, находятся на очень малом расстоянии l , то они образуют электрический двойник или диполь, величина которого измеряется его электрическим моментом:

$$M = el.$$

Мы будем относить к полярным те вещества, молекулы которых имеют постоянный дипольный момент. Не обладающие постоянным моментом молекулы будут называться неполярными. Содержание последующих параграфов изложено по способу, принятому в книге Дебая¹.

Влияние диэлектрика на электрическое поле описывается в классической теории следующим образом: каждый элемент объема dV действует так, как если бы он обладал дипольным моментом IdV . Здесь I означает дипольный момент единицы объема, часто называемый поляризацией. Он отличается однако от величины, называемой в настоящем изложении тео-

рии диэлектриков молекулярной поляризацией. Если мы вырежем из диэлектрика цилиндрическую полость таким образом, чтобы ее ось совпала с направлением линии поля, то на единичный заряд, внесенный в эту полость, будет действовать сила E , называемая напряженностью или силой поля. Если отделить часть полости двумя очень близкими параллельными плоскостями перпендикулярно линиям поля, то на единичный заряд в образованной таким образом ячейке будет действовать другая сила D , которая называется электрическим смещением или электрической индукцией. D отличается от E вследствие возникновения индуцированных зарядов на обеих параллельных плоскостях. Из электростатики известно соотношение

$$D = E + 4\pi I. \quad (1)$$

Классическая теория дает и другое определение диэлектрической постоянной, а именно: $\varepsilon = \frac{D}{E}$. Очевидно, что разница между D и E зависит от поляризации диэлектрика. В случае отсутствия диэлектрика, т. е. в вакууме, поляризации нет, D и E совпадают и $\varepsilon = 1$.

Поляризуемость и внутреннее поле

Представим себе молекулы диэлектрика, помещенные между проводящими пластинками, ширина которых велика по сравнению с расстоянием между ними. Если пластинки заряжены равномерно с поверхностной плотностью зарядов σ , то устанавливается однородное поле. Пусть напряженность поля, действующего в точке нахождения центра отдельной молекулы, равна $\mathcal{E}$. В молекуле индуцируется момент, величина которого пропорциональна напряженности поля,

$$M = \alpha_0 \mathcal{E}. \quad (2)$$

В этом уравнении α_0 есть поляризуемость молекулы. В случае изотропного вещества α_0 представляет постоянную, характерную для вещества. В анизотропных телах она может иметь различную величину в различных направлениях, тогда α_0 в уравнении (2) должна рассматриваться как усредненная величина. Смысл выражения (2) заключается в следующем. Представим себе молекулу, помещенную между обкладками конденсатора. Что же произойдет с молекулой, очутившейся в электрическом поле? Мы знаем, что молекула представляет совокупность положительных зарядов (атомных ядер) и электронов, образующих одну систему. Электроны будут смещаться в сторону положительно заряженной обкладки конденсатора. Таким образом молекула деформируется. Если, например, прежде, до наложения поля, центры тяжести поло-

жительных и отрицательных зарядов совпадали, то теперь этого нет, и молекула превратилась в диполь. Этот индуцированный, наведенный дипольный момент будет тем больше, чем больше напряженность поля. Величина α_0 таким образом является мерой смещения зарядов, образующих молекулу. Для удобства рассуждения предположим, что вокруг единичного положительного заряда описана сфера, радиус которой велик по сравнению с размерами молекулы, но мал по сравнению с расстоянием между пластинками. Напряженность поля, действующую в месте нахождения молекулы, можно теперь представить в виде суммы трех слагаемых, а именно

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3. \quad (3)$$

$\mathcal{E}_1$ представляет напряженность поля, происходящую от присутствия на пластинках зарядов поверхностной плотности σ , так что

$$\mathcal{E}_1 = 4\pi\sigma. \quad (4)$$

$\mathcal{E}_2$ обусловлена поляризацией вещества вне малой сферы. Чтобы ее наглядно себе представить, удалим мысленно все вещество из сферы. Тогда станет ясным, что $\mathcal{E}_2$ состоит из напряженности поля, обусловленной слоем индуцированных зарядов на той части вещества, которая прилегает к пластинкам, и из напряженности поля, которую производят заряды на поверхности малой сферической полости. Напряженность поля $\mathcal{E}_2$ можно представить так:

$$\mathcal{E}_2 = -4\pi I + \frac{4}{3}\pi I. \quad (5)$$

Напряженность поля $\mathcal{E}_3$ обусловлена веществом, содержащимся внутри сферы.

Достаточно обоснованного уравнения для $\mathcal{E}_3$ не существует. Можно показать², что в кубическом кристалле $\mathcal{E}_3$ равно нулю. То же самое верно для жидкостей, в которых молекулы при отсутствии внешнего поля беспорядочно ориентированы. Этот вывод конечно приложим и к газам. Мы предположим здесь, что $\mathcal{E}_3 = 0$. Тем самым область применения наших уравнений распространяется только на газы и на те жидкости, в отношении которых принимается, что их молекулы двигаются независимо друг от друга. Тогда

$$\mathcal{E} = 4\pi\sigma - 4\pi I + \frac{4}{3}\pi I.$$

По основному закону электростатики $D = 4\pi\sigma$. Таким образом уравнение (1) принимает вид:

$$4\pi\sigma = E + 4\pi I$$

и соответственно

$$\mathcal{E} = E + \frac{4}{3}\pi I. \quad (6)$$

Уравнение Клаузиуса-Мосотти

Дипольный момент единицы объема I равен просто $N_0 M$, где N_0 есть число молекул в 1 см^3 :

$$I = N_0 M = N_0 \alpha_0 \mathcal{E} = N_0 \alpha_0 \left(E + \frac{4}{3} \pi I \right). \quad (7)$$

Если мы заменим I его значением $\frac{D-E}{4\pi}$ из уравнения (1) и $\frac{D}{E}$ через ϵ , то мы получим соотношение

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_0. \quad (8)$$

Так как для чистого вещества $N_0 = \frac{Nd}{M}$, где N — число Авогадро $6,06 \cdot 10^{23}$; d — плотность и M — молекулярный вес, то подстановка и преобразование дают

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} \alpha_0 = P. \quad (9)$$

P называется молярной поляризацией. Так как ϵ — число относительное и $\frac{M}{d}$ есть молекулярный объем, то P и α_0 имеют размерность объема. Это легко видеть и из соотношения:

$$M = \alpha_0 \mathcal{E},$$

но

$$M = \text{заряд} \times \text{длина},$$

$$\mathcal{E} = \frac{\text{заряд}}{\text{длина}^2},$$

отсюда α_0 имеет размерность объема.

Разделив уравнение (9) на M , мы получим выражение, идентичное уравнению Клаузиуса-Мосотти^{3,4}; очевидно, что, если α_0 есть постоянная, то P тоже постоянна.

Приблизительное постоянство P для многих веществ показано в табл. 1 для большого температурного интервала.

Таблица 1. Молярная поляризация 2,2,2-триметилпентана⁵, этилбромид⁶ и бензола⁷

$t^\circ \text{C}$	C_5H_{12}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$t^\circ \text{C}$	C_5H_{12}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	C_6H_6
— 90	39,19	54,24	10	39,43	54,98	26,73
— 70	39,27	54,38	30	39,44	55,07	26,80
— 50	39,32	54,54	50	39,46		26,82
— 30	39,37	54,67	70	39,58		26,80
— 10	39,40	54,84	90	39,76		