

SOCIETAT CATALANA DE CIÈNCIES
FÍSiques, QUÍMIQUES I MATEMÀTIQUES
(FILIAL DE L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS)

MEMÒRIES. — Vol. II

Fasc. 4

EL MOMENT ELÈCTRIC MOLECULAR

PER

JOSEP GASSIOT

BARCELONA
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
PALAU DE LA GENERALITAT
MCMXXXVI

SOCIETAT CATALANA DE CIÈNCIES
FÍSiques, QUÍMIQUES I MATEMÀTIQUES
(FILIAL DE L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS)

MEMÒRIES. — Vol. II

Fasc. 4

EL MOMENT ELÈCTRIC MOLECULAR

PER

JOSEP GASSIOT

BARCELONA
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
PALAU DE LA GENERALITAT
MCMXXXVI



I. — GENERALITATS

L'estructura molecular estudiada primer únicament sota el punt de vista químic, per a fixar esquemes de la molècula que poguessin representar la manera de comportar-se en els processos químics, es va començar a estudiar a finals del segle passat amb alguns procediments físics, que sols en comptats casos arribaren a aclarir allò que els procediments químics deixaven incert. Ha estat durant aquests darrers anys que l'estudi de diversos fenòmens classificats com a físics ha donat bons resultats per al coneixement de la manera com es disposen els àtoms en les molècules.

La difracció dels raigs X pels cristalls, l'estructura fina dels espectres moleculars en l'infraroig, les constants magnètiques i elèctriques, els espectres Ramann, de les diferents substàncies han fornit principalment els materials per al desenrotllament d'estudis, que en aquests últims temps contribueixen en un grau elevat al coneixement de l'estructura molecular.

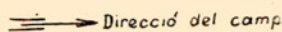
L'estudi de la polaritat elèctrica de les molècules ha contribuït en una part important a aquestes recerques i en el present treball ens proposem exposar modestament les bases teòriques que han de portar a relacionar les constants dielèctriques i els índexs de refracció amb l'estructura de les

molècules, i sols en el darrer apartat iniciarem l'exposició d'alguns dels múltiples estudis realitzats en aquest sentit i dels resultats obtinguts en els darrers anys.

* * *

Formats els àtoms per nuclis en els quals està condensada quasi tota la massa de l'àtom (nuclis carregats positivament) i per un núvol d'electrons que envolta aquest nucli, és d'esperar que un camp electrostàtic tingui acció sobre el conjunt atòmic. El conjunt de les càrregues negatives dels electrons posseeix un centre de gravetat que coincideix normalment amb el nucli, i, per tant, l'àtom es comporta com a elèctricament neutre, ja que les càrregues $+Ze$ i $-Ze$ ($Z =$ nombre atòmic) estan aplicades al mateix punt. Cal donar un valor estadístic a aquesta afirmació, encara que per un àtom aïllat ja es compliria amb molta aproximació.

En canvi, si l'àtom està en un camp elèctric la probabilitat de trobar-se un electron en un punt determinat varia, i el

 Direcció del camp

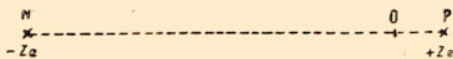


Fig. 1

centre de gravetat del conjunt d'electrons perifèrics tendeix a desplaçar-se en sentit contrari al del camp. Així, per exemple (fig. 1), en un àtom de nombre atòmic Z , representarem

el centre de gravetat de les càrregues negatives pel punt N i el nucli atòmic pel punt P . En estat normal P i N coincideixen en el punt O ; però, per l'acció del camp h , P es desplaça en el sentit del camp i N en sentit contrari. El desplaçament del nucli és molt inferior al del centre de gravetat de les càrregues negatives N , a causa de la major massa del nucli respecte als electrons (en l'àtom d'hidrogen $1 : \frac{1}{1840}$), de tal manera que pràcticament $NO = PN$.

En els extrems del segment NP actuaran les càrregues $-Ze$ i $+Ze$. L'àtom es comportarà, per tant, com un dipol de moment:

$$m_0 = Ze \times NO \quad (1)$$

En deformat-se l'àtom s'engendra una força de reacció d'origen electrostàtic que tendeix a tornar el punt N a la seva posició primitiva O . La intensitat d'aquesta força, que podem admetre proporcional al desplaçament NO , s'equilibra amb la força que exerceix el camp

$$Ze \cdot h = K \cdot NO,$$

essent K una constant de proporcionalitat, característica d'un àtom. Substituint en (1) el valor de NO donat per l'expressió anterior, tenim:

$$m_0 = \frac{Z^2 e^2}{K} h.$$

I si la relació $\frac{Z^2 e^2}{K}$ té un valor determinat i constant, podem escriure:

$$m_0 = \alpha_0 h \quad (2)$$

Tot el que hem dit per un àtom isolat pot aplicar-se a un ion monoatòmic, el qual difereix únicament en el fet de no ésser iguals les càrregues positiva del nucli i negativa dels elèctrons perifèrics, i també a molècules o ions poliatòmics en el cas que coincideixin normalment els centres de gravetat de llurs càrregues positives i negatives.

El valor α_0 , que s'anomena polaritzabilitat, veurem que és constant per a una substància determinada en estat isotròpic.

En una molècula es produirà una polarització d'aquest tipus en cadascun dels àtoms o ions sota l'acció dels camps provocats pels altres, i és possible que sense l'acció de cap camp exterior es produeixi un dipol, ja que en molts casos el conjunt d'aquestes deformacions determinaran una no-coincidència dels centres de gravetat de les càrregues positives i negatives de la molècula. Llavors es dirà que presenten un moment elèctric permanent μ , no-igual a zero. Altres vegades les deformacions produïdes es compensaran gràcies a llur simetria, i la molècula no tindrà un moment elèctric permanent.

En una xarxa cristal·lina com la del ClNa , malgrat la deformació de l'anion per l'acció dels cations que l'envolten, no existirà cap polarització unilateral, ja que la deformació tindrà la mateixa simetria de la xarxa. També els anions deformaran les òrbites del cation però en sentit contrari, ja que són repel·lides.

Les molècules que presenten un moment elèctric permanent $\mu \neq 0$ foren anomenades per Debye «polars», independentment de llur capacitat de donar ions. Aquelles en les quals $\mu = 0$ reben el nom de «no-polars».

II. — TEORIA DELS DIELECTRICS

Suposem un condensador elèctric format per dues plaques metàl·liques, la superfície de les quals és gran respecte a la distància que les separa. Entre les dues armadures s'estableix un camp elèctric uniforme

$$h_0 = \frac{V}{d},$$

essent V la diferència de potencials entre les armadures del condensador i d la distància que les separa.

Recordant la definició de capacitat d'un condensador i el seu valor en funció de la superfície S de cada armadura, podem deduir:

$$h_0 = 4\pi \frac{Q}{S} = 4\pi \sigma_0$$

essent σ_0 la densitat de càrrega en les armadures.

Si l'espai que hi ha entre les armadures s'emplena amb un cos dielèctric, sabem que el condensador adquireix una capacitat $C' = \epsilon C$ essent ϵ la constant dielèctrica de la substància interposada. Amb la mateixa diferència de potencials d'abans la càrrega i el camp esdevenen respectivament:

$$Q_1 = \epsilon Q_0 \qquad \text{i} \qquad h_1 = \epsilon h_0.$$

¿A quina causa són deguts aquests augments? Sota l'acció del camp, el dielèctric interposat s'ha polaritzat i els dipòls

que es neutralitzen uns amb altres en el centre de la massa determinen l'aparició davant les armadures (fig. 2) de càrre-

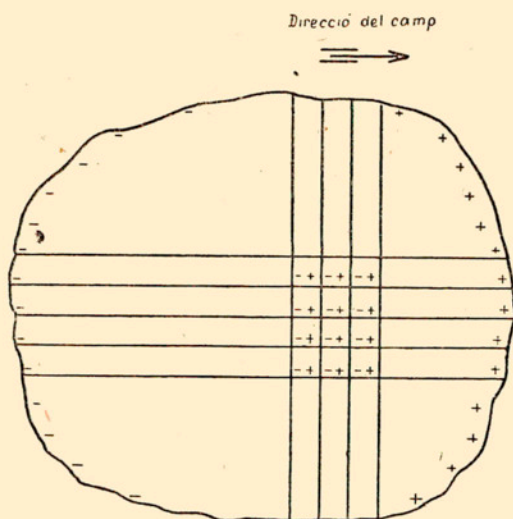


Fig. 2

gues de densitat σ_1 , les quals induiran una nova càrrega en elles que s'afegirà a la ja existent. O sia:

$$h_1 = \varepsilon h_0 = h_0 + 4\pi\sigma_1. \quad (3)$$

Per a calcular quina serà la intensitat del camp h que actuarà sobre una molècula del dielèctric, podem suposar que aquesta està en el centre d'una esfera (fig. 3), el radi de la qual és gran respecte a les dimensions moleculars i petita respecte a la distància d que separa les armadures. En aquest cas el valor de h serà igual a la suma dels camps produïts: a) per les càrregues de les armadures; b) per les càrregues del dielèctric enfront de les armadures; c) per les càrre-

gues del dielèctric en la superfície esfèrica; d) per les càrregues del dielèctric de l'interior de l'esfera:

$$h = h_1 + h_2 + h_3 + h_4. \quad (4)$$

El valor de h_1 ve donat per (3); h_2 és de signe contrari a l'anterior i val

$$-4 \pi \sigma_1. \quad (5)$$

Per a calcular h_3 , considerem la càrrega que existeix sobre la superfície esfèrica i després calcularem l'acció

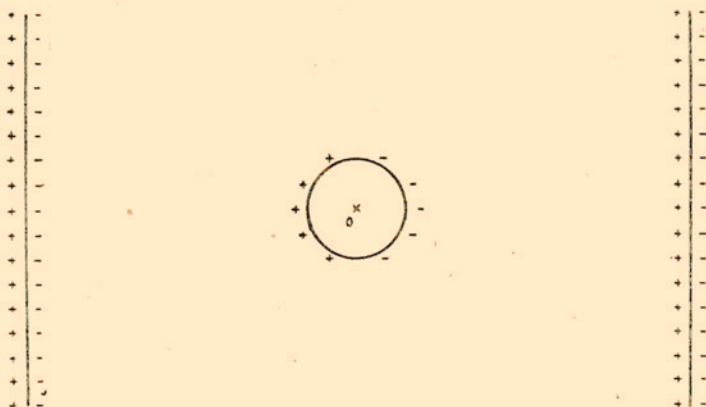


Fig. 3

d'aquesta càrrega sobre la unitat de massa col·locada en el punt O .

Representarem aquesta esfera per un dels seus cercles màxims (fig. 4) i suposem un pla normal al del cercle màxim i que serà representat per la seva intersecció AB amb el pla del dibuix.

La càrrega elèctrica Q que existeix en el casquet esfè-

ric BKA és igual a la que existiria sobre el cercle de diàmetre AB , i que val si anomenem r la longitud BN i α l'angle BOK :

$$Q = \pi r^2 \sigma_1 = \pi \sigma_1 R^2 \sin^2 \alpha.$$

on R és el radi OK .

A un creixement $d\alpha$ de α , correspondrà un augment de càrrega

$$dQ = 2\pi R^2 \sigma_1 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha,$$

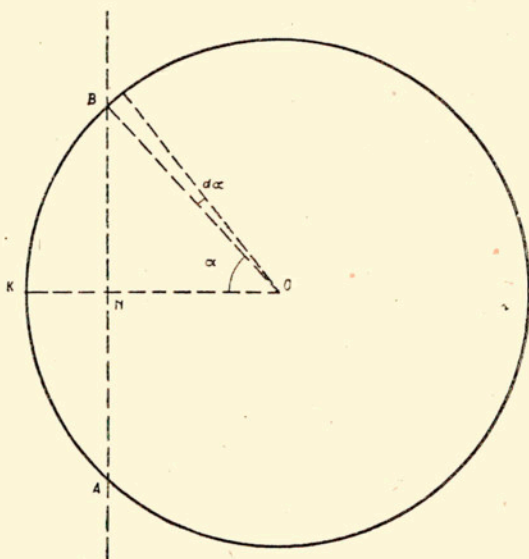


Fig. 4

la qual produirà un camp en el punt O que en la direcció KO valdrà:

$$dh = \frac{dQ}{R^2} \cdot \cos \alpha = 2\pi \sigma_1 \sin \alpha \cos^2 \alpha d\alpha.$$

Integrant entre els valors de $\alpha = 0$ i $\alpha = \frac{\pi}{2}$ tenim:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} d h = 2 \pi \sigma_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \alpha \operatorname{sen} \alpha \cdot d \alpha = -2 \pi \sigma_1 \left[\frac{\cos^3 \alpha}{3} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{3} \pi \sigma_1.$$

Aquest valor correspon al camp creat per les càrregues en una de les semiesferes. El valor total del camp h_3 serà, evidentment, el doble:

$$h_3 = \frac{4}{3} \pi \sigma_1. \quad (6)$$

El valor de h_4 , o sia del camp degut al dielèctric contingut en l'interior de l'esfera, no pot ésser calculat per una expressió vàlida en tots els casos (1, p. 15). En un cristall cúbic $h_4 = 0$, com també en els líquids, en els quals les molècules estiguin orientades a l'atzar en absència d'un camp elèctric exterior, i en els gasos. Podem pendre aquest valor, però després hem de tenir en compte que les expressions que deduirem seran aplicables sempre sols als gasos i als líquids en els quals les molècules es mouen unes independentment de les altres.

El valor del camp h que actuarà sobre una molècula serà, tenint en compte els valors trobats (3), (5), (6), i substituint-los en (4):

$$h = h_0 + 4 \pi \sigma_1 - 4 \pi \sigma_1 + \frac{4}{3} \pi \sigma_1$$

$$h = h_0 + \frac{4}{3} \pi \sigma_1. \quad (7)$$

Aquest és en definitiva el valor del camp que actua per polaritzar una molècula i que figura en la fórmula (2).

Si representem per n el nombre de molècules que exis-

teix per unitat de volum, el producte $n \cdot m$, o moment elèctric per unitat de volum serà numèricament igual a la càrrega per unitat de superfície σ_1 . Podem escriure, doncs, tenint en compte (2) i (7):

$$\sigma_1 = n \cdot m = n \cdot \alpha_0 h = n \alpha_0 \left(h_0 + \frac{4}{3} \pi \sigma_1 \right).$$

I com que de (3) podem deduir:

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon h_0 - h_0}{4 \pi}$$

tenim:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon h_0 - h_0}{4 \pi} &= n \alpha_0 \left(h_0 + \frac{4}{3} \pi \frac{\varepsilon h_0 - h_0}{4 \pi} \right) \\ \frac{\varepsilon - 1}{4 \pi} &= n \alpha_0 \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) = n \alpha_0 \frac{\varepsilon + 2}{3} \\ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} &= \frac{4}{3} \pi n \alpha_0. \end{aligned}$$

I com que n està relacionat amb N , nombre d'Avogadro, amb el pes molecular M , i amb la densitat, tenim:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0. \quad (8)$$

El valor d'aquesta expressió, deduïda per Clausius i Mossotti, rep el nom de polarització molecular, i es designa per la lletra P . Aquest valor, evidentment haurà d'ésser constant si ho és α_0 . Si no és així revelarà que l'expressió no és completa o una variació de α_0 no prevista.

Substituint en (8) ε pel seu valor $\varepsilon = n^2$ (n índex de refracció)¹⁾ donat per la teoria electromagnètica de la llum, es té la fórmula de Lorentz i Lorenz.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_M.$$

¹⁾ Aquesta igualtat teòrica pot no complir-se si n i ε no es mesuren amb ondes d'igual freqüència, i fins en aquest cas ε pot ser molt més gran que n^2 (24, p. 8).

Els valors de R_M són, per una longitud d'onda determinada, pràcticament independents de la temperatura i de l'estat d'agregació de la substància a la qual es refereixen, com podem observar en els casos exposats en la taula següent.

TAULA I

Valors del $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ per algunes substàncies ¹⁾

	liq. a 10°	liq. a 20°	Vapor
(C ₂ H ₅) ₂ O	0,3028	0,3029	0,3068
C ₂ H ₅ · OH	0,2807	0,2804	0,2825
H ₂ O	0,2061	0,2061	0,2068
Cl ₃ CH	0,1791	0,1790	0,1796
S ₂ C	0,2809	0,2805	0,2898

En canvi, el valor de P donat per (8) varia en general amb la temperatura i també amb la freqüència de les oscil·lacions del camp elèctric. Així tenim en els alcohols metílics, etílic i isopropílic que P varia amb T de la següent manera (12):

$$\begin{aligned} \text{en el CH}_3 \cdot \text{OH} & \quad P = 9,5 + 1,77 \cdot \frac{10^4}{T} \\ \text{en el C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} & \quad P = 14,2 + 1,72 \cdot \frac{10^4}{T} \\ \text{en el C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH} & \quad P = 21,1 + 1,54 \cdot \frac{10^4}{T} \end{aligned}$$

L'expressió (8) no ens dóna una explicació clara d'aquesta variació. Recordem, però, que l'hem deduïda sense tenir en compte la possible existència d'un moment elèctric permanent en la molècula. Ara anem a estudiar la manera de completar en aquest cas aquella expressió, i més endavant examinarem el fet que la refracció molecular calculada amb una

¹⁾ LORENZ, L. *Wied. Anna. der Phys. und Chem.* 11, 70 (1880).

expressió deduïda de (8) romanguí independent de la temperatura mentre varia el valor de la polarització P .

* * *

Una molècula que posseeixi un moment elèctric, o sia de les que hem anomenat polars, i estigui orientada de tal ma-

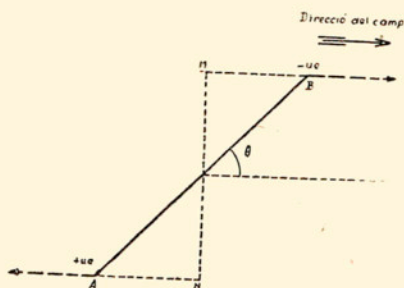


Fig. 5

nera que l'eix del dipol (fig. 5) formi amb la direcció del camp h un angle θ , si sota l'acció del camp gira un angle $d\theta$ produirà un treball

$$dE = h\mu \sin \theta d\theta,$$

ja que

$$\mu = AB \cdot ne$$

i

$$h\mu \sin \theta = AB ne h \sin \theta = ne h \cdot MN.$$

I aquesta darrera expressió dóna el valor del parell de forces que mou el dipol.

L'energia potencial que posseirà la molècula orientada segons l'angle θ serà:

$$u = h\mu \int \sin \theta d\theta = -h\mu \cos \theta + C.$$

Si prenem com a zero relatiu de potencial el que correspon a l'angle $\theta = \frac{\pi}{2}$, tindrem $C = 0$ i podem escriure:

$$u = -h\mu \cos \alpha. \quad (9)$$

D'acord amb la llei de Boltzmann, el nombre de molècules que tenen els eixos de llurs dipols en direccions compreses en un angle sòlid $d\omega$ és:

$$A e^{-\frac{u}{kT}} d\omega,$$

on A és una constant que depèn del nombre de molècules considerat, k la constant de Boltzmann i T la temperatura absoluta. Tenint en compte el valor de u donat per (9) l'expressió anterior es converteix en

$$A e^{-\frac{\mu h \cos \theta}{kT}} \cdot d\omega.$$

El nombre total de molècules que es troben en totes les direccions possibles serà, per tant:

$$\int A e^{-\frac{\mu h \cos \theta}{kT}} d\omega.$$

I el moment elèctric total, en la direcció del camp h , per a tot el conjunt de molècules:

$$\int A e^{-\frac{\mu h \cos \theta}{kT}} \cdot \mu \cos \theta d\omega.$$

El moment mitjà en la direcció del camp d'una d'aquestes molècules serà, doncs:

$$m_1 = \frac{\int A e^{-\frac{\mu h \cos \theta}{kT}} \mu \cos \theta d\omega}{\int A e^{-\frac{\mu h \cos \theta}{kT}} d\omega}$$

Fent

$$\frac{\mu h}{k T} = x$$

i

$$\cos \theta = \xi$$

i tenint en compte (fig. 6) que si prenem un radi igual a la unitat tindrem:

$$d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

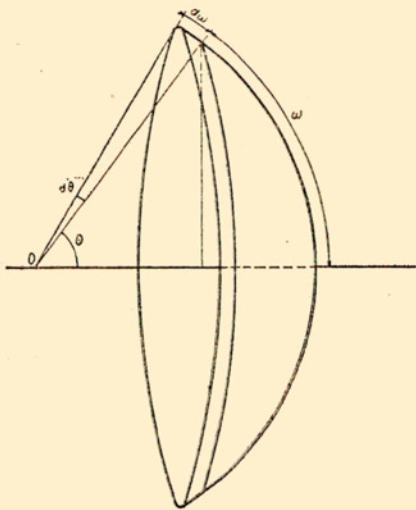


Fig. 6

podem escriure:

$$m_1 = \frac{\int_{\cos \theta = +1}^{\cos \theta = -1} A e^{x \xi} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_{\cos \theta = +1}^{\cos \theta = -1} A e^{x \xi} \sin \theta d\theta}$$

i, per tant:

$$\frac{m_1}{\mu} = \frac{\int_{\xi = +1}^{\xi = -1} e^{x \xi} \xi d\xi}{\int_{\xi = +1}^{\xi = -1} e^{x \xi} d\xi}$$

Integrant numerador i denominador tenim:

$$\frac{m_1}{\mu} = \frac{\frac{1}{x} \left[e^{x\xi} \left(\xi - \frac{1}{x} \right) \right]_{\xi=-1}^{\xi=+1}}{\frac{1}{x} \left[e^{x\xi} \right]_{\xi=-1}^{\xi=+1}}$$

o sigui:

$$\frac{m_1}{\mu} = \frac{\frac{1}{x} \left[e^x + e^{-x} - \frac{1}{x} (e^x - e^{-x}) \right]}{\frac{1}{x} (e^x - e^{-x})}$$

i simplificant:

$$\frac{m_1}{\mu} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \cot \operatorname{gh} x - \frac{1}{x} = L(x).$$

La funció $L(x)$ fou calculada per Langevin, i per això rep el nom de «funció Langevin». En la figura 7 podem veure

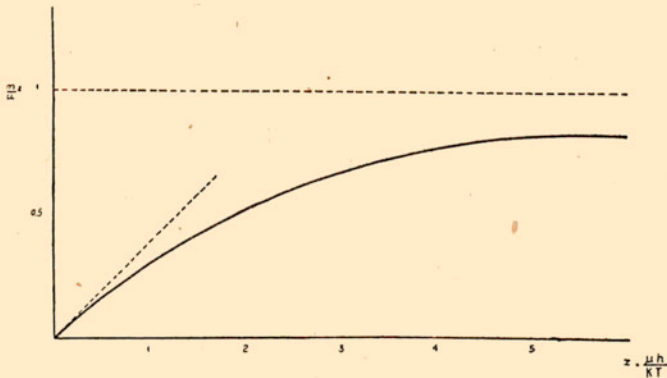


Fig. 7. — La funció de Langevin

com, per a dèbils valors del quocient, $\frac{\mu h}{kT}$, la funció ve representada per una recta, o sia, m_1 és proporcional al camp h .

En canvi, per a valors molt grans d'aquell quocient, m_1 tendeix a igualar-se amb μ . Aquest segon resultat demostra que amb camps de gran intensitat pràcticament tots els dipols estaran orientats en el sentit del camp, i un increment d'aquest quasi no exerceix cap efecte d'augment de la polarització.

A temperatures baixes, i amb una intensitat de camp donat, el quocient $\frac{m_1}{\mu}$ tendirà a la unitat, o sia que el moment mitjà d'una molècula en la direcció del camp serà pràcticament igual al moment permanent de la molècula. En canvi a temperatures elevades el valor del moment m_1 degut a la orientació del dipol serà negligible respecte al moment permanent. La interpretació física d'aquest fet és senzilla: a temperatures altes l'agitació tèrmica dificultarà enormement l'orientació i a cada instant sols un petit percentatge de les molècules orientaran llurs dipols segons el camp. A baixes temperatures, com que l'agitació serà molt inferior, el valor de m_1 serà major.

Per a dèbils valors de x , $L(x)$ pot ésser expressada per la sèrie:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x}{45} + \dots$$

I si x és molt petit, com succeeix en les condicions ordinàries d'experimentació:

$$L(x) = \frac{x}{3}$$

i, per tant:

$$m_1 = \frac{\mu x}{3} = \frac{\mu^2}{3kT} h, \quad (10)$$

que ens dóna el valor del moment, mesurat en la direcció del camp, degut a l'orientació de la molècula. Podem suposar

aquest efecte superposat al de deformació, i, per tant, el moment m total de la molècula en la direcció del camp serà:

$$m = m_0 + m_1 = \alpha_0 h + \frac{\mu^2}{3 k T} h = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) h$$

o sia que en lloc de la polaritzabilitat α_0 haurà de figurar en (8) la suma

$$\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T}.$$

I aquella equació es transformarà en

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) \text{ Debye (25).} \quad (11)$$

Aquesta fórmula de Debye, ha estat comprovada, al menys com a molt aproximada, per deduccions fetes de la nova mecànica quàntica i de la mecànica ondulatoria (28). Solament a temperatures molt baixes no concorda amb les expressions trobades.

Ja hem dit abans que el valor de P disminueix en créixer T . Aquest resultat concorda amb l'expressió (10) i proporcionarà un mètode per al càlcul de μ , moment elèctric permanent de la molècula.

El valor de P donat per l'equació de Debye (11) pot ésser considerat com la suma de dos valors:

$$P = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0 + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{k T} = P_0 + P_1.$$

El primer terme P_0 és la polarització deguda a la deformació (8), i ha d'ésser un valor independent de la temperatura; el segon terme P_1 al contrari, és variable i proporcional a $\frac{1}{T}$. Per tant, en les molècules que presentin un moment

elèctric permanent $\mu \neq 0$ (molècules polars), el valor de P serà una funció de la temperatura del tipus

$$P = a + b \frac{1}{T}.$$

Conegut el valor de b , podrem trobar el moment permanent μ . Si en la substància estudiada es troba $b = 0$, o sia un valor de P independent de la temperatura classifiquem la substància com a no-polar.

En la taula següent tenim alguns exemples.

TAULA II
Valors de P calculats segons (11)

Etilè (13)	10,6	ε	determinat entre	- 36 i 187° C.
Acetilè (13)	9,96	ε	»	» - 76 i 187° C.
COCl ₂ (14)	$18,29 + \frac{8625}{T}$	ε	»	» + 29 i 152° C.
HCN (14)	$6,32 + \frac{53060}{T}$	ε	»	» + 28 i 197° C.
CH ₃ ·NO ₂ (14)	$18,34 + \frac{72330}{T}$	ε	»	» + 66 i 221° C.

III. — DISPERSIÓ EN ELS LÍQUIDS I SÒLIDS

Hem dit que la polarització molecular P no sols variava amb la temperatura, sinó que també era funció de la freqüència del camp elèctric sota el qual es mesurava ϵ . Aquest fenomen anomenat «dispersió» es presenta principalment en els líquids i sòlids, i està relacionat amb la presència d'un mo-

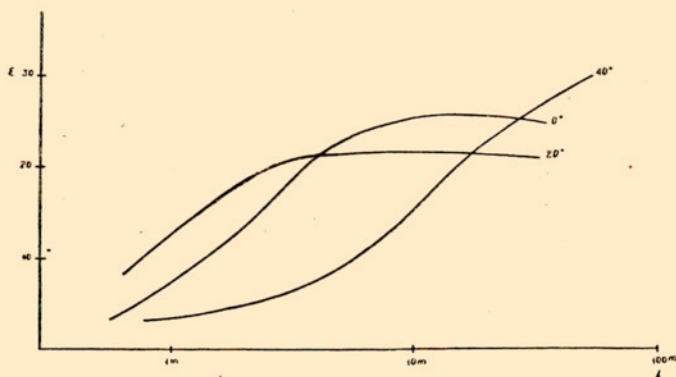


Fig. 8. — Variació de ϵ amb la longitud d'ona en l'alcohol propílic (1, p. 37)

ment elèctric permanent en la molècula. La figura 8 dona un exemple de la variació de ϵ amb la freqüència.

Per l'acció del camp els dipols tendeixen a orientar-se, i si el camp és alternatiu tendiran a seguir-lo en els seus canvis de sentit. El temps τ necessari per a passar els dipols d'una orientació a l'atzar a la corresponent a la màxima polarització per a un camp donat h , dependrà en els líquids del volum

molecular, de la temperatura i del coeficient de fregament interior p .

Així Debye (24, pàg. 33) va afegir a la seva expressió un terme de correcció que depèn de τ

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \cdot \frac{1}{1 + i \omega \tau} \right)$$

en la qual ω és igual a la freqüència de les oscil·lacions multiplicada per 2π .

És evident quan $\omega = 0$ (mesura en un camp estàtic), ε tindrà un valor ε_1 pel qual es complirà:

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3 k T} \right).$$

Si fem la mesura amb camps oscil·lants d'alta freqüència (ondes lluminoses), tindrem que ω serà infinitament gran respecte a τ . El dipol serà sol·licitat per un camp que canvia de sentit en un temps molt més curt del que ell tarda a orientar-se, i, per tant, oscil·larà sense seguir-lo en els canvis. En conjunt, la polarització d'orientació s'anul·larà, ja que les posicions mitjanes dels dipols correspondran a l'absència de camp elèctric. Sols restarà la polarització per deformació.

Donant el nom de ε_0 al valor de ε corresponent a $\omega = \infty$, tenim ¹⁾:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0.$$

Tenint en compte que aquest valor correspon a radiacions visibles, com que tenim

$$\varepsilon_0 = n^2,$$

¹⁾ El quocient $\frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3 k T} : (1 + i \omega \tau)$ tendeix a zero en créixer el mòdul del divisor.

trobem que la fórmula Lorentz-Lorenz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0 \quad (12)$$

correspon a la polarització per deformació de la molècula, que és independent de la temperatura i que, com que és deguda al desplaçament dels elèctrons, es designa per P_E (polarització electrònica).

Aquest resultat ens aclareix el fet ja citat (pàg. 13) que els valors de $R_m = P_E$ calculats amb la fórmula (12) fossin pràcticament independents de la temperatura. A més, proporciona un altre mètode per a la determinació del moment elèctric permanent μ .

Però la polarització de deformació P_0 (pàg. 19) calculada a base de valors de ϵ determinats per ondes de longituds més grans que les de les radiacions visibles no coincideix amb els valors de $R_M = P_E$ ni extrapolant aquests darrers per a ondes de gran longitud. La diferència $P_0 - P_E$ es designa per P_A ; generalment és molt petita, i s'atribueix a la polarització deguda als àtoms, ja que per aquests valors de λ els oscil·ladors poden ésser no sols els elèctrons, sinó també els àtoms que formen la molècula i el període de vibració dels quals correspon a l'infraroig.

El valor de P serà igual, doncs, a la suma de les polaritzacions electrònica, atòmica i d'orientació, i escriurem:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \cdot \frac{M}{d} = P = (P_E + P_A) + P_M.$$

Els valors de P_M es poden trobar considerant la variació de P amb la temperatura, els de P_E per extrapolació dels de R_M per a valors de λ infinitament grans. La polarització atòmica es té per diferència.

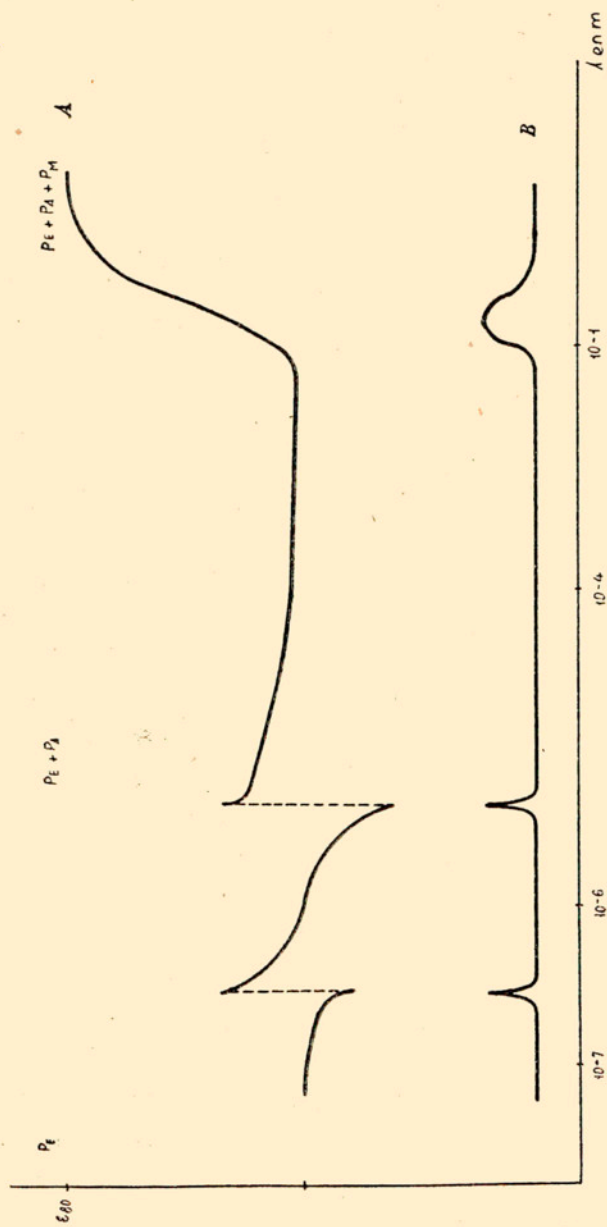


Fig. 9. — Representació esquemàtica de la variació de ϵ (corba A) i de l'absorció (corba B) amb la longitud d'onda de la radiació estudiada per una substància polar

En la figura 9 es representa esquemàticament l'augment de ϵ en créixer λ per una solució aquosa, i pot comparar-se amb la figura 8. La corba *B* indica les absorcions de les radiacions per les diferents longituds d'onda.

Per a substàncies no-polars en tenir $\mu = 0$ hauran de tenir $\epsilon_0 = \epsilon_1$ i no presentaran la dispersió anòmala amb elevades freqüències. Aquesta afirmació, deduïda de (11), ha estat confirmada per l'experiència.

La dispersió en els sòlids ha estat menys estudiada, si bé és en general menys important que en els líquids. Sembla que en les xarxes cristal·lines els dipòls haurien de trobar-se immobilitzats i sense poder concórrer, per tant, a la polarització. El valor de *P* en aquestes circumstàncies equivaldria al primer terme, independent de la temperatura de la fórmula de Debye (11).

Així l'aigua té una constant dielèctrica $\epsilon = 80$ en estat líquid, i $\epsilon = 2$ en el glaç. Però, encara que no d'una manera tan marcada com en els líquids, ϵ també varia amb la freqüència del camp elèctric utilitzat (fig. 10). No s'ha observat la dispersió en substàncies no-polars.

Com es veu en la figura, la dispersió és més important a temperatures poc inferiors a la de fusió, en les quals, per a grans valors de λ , la constant dielèctrica, arriba quasi a assolir el mateix valor que en estat líquid.

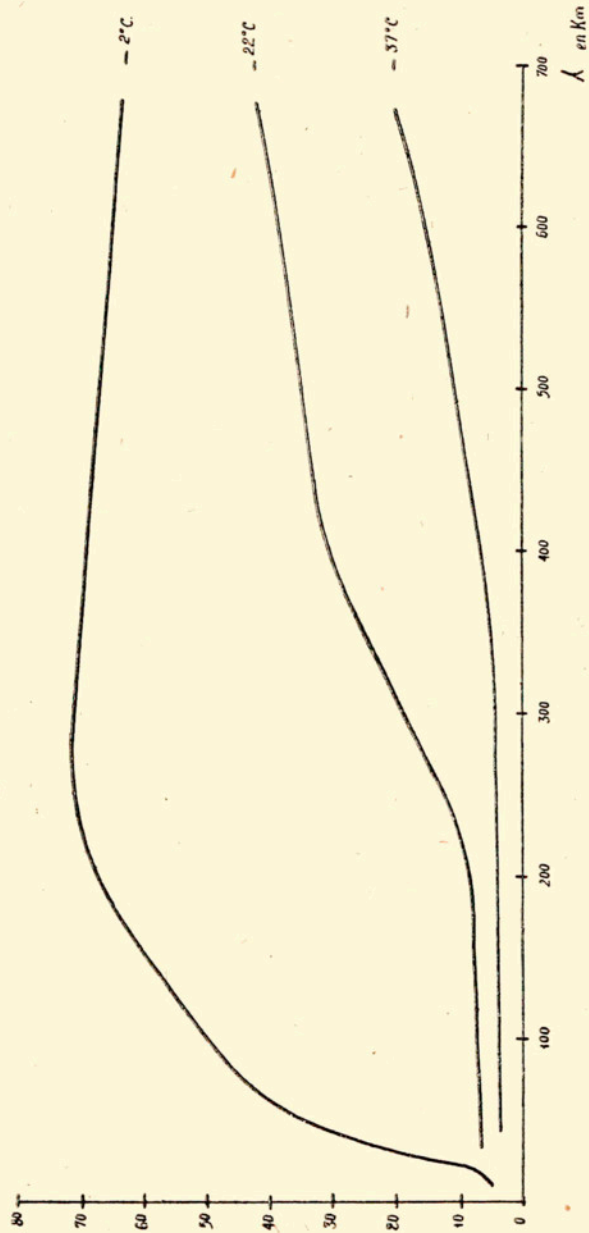


Fig. 10. — Variació de λ amb la longitud d'onda en el gel (1, p. 39)

IV. — MESURA DE POLARITZACIÓ

Els mètodes més utilitzats consisteixen a determinar la constant dielèctrica ϵ , i a calcular el valor de P , substituint en la expressió (11). Per al cas de gasos i vapor la constant dielèctrica dels quals val aproximadament la unitat és suficient prendre

$$P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot V$$

essent V el volum ocupat per un mol de gas.

Per a la mesura de ϵ es procedeix freqüentment a la comparació de capacitats d'un condensador buit, o ple del dielèctric estudiat, bé pel mètode clàssic del Pont de Wheastone (1, p. 48), bé pel mètode de la resonància utilitzat principalment per Walden, Ulich i Werner (1, p. 53), bé pel mètode heterodi (23), en el qual es tenen dos circuits que oscil·len amb freqüències de l'ordre de 10^6 i que difereixen en un nombre corresponent a un so audible (1000 vibracions/seg), que pot oir-se gràcies a un tercer circuit que posseeix un sistema detector i un telèfon. Una variació en la capacitat del primer circuit alterarà la freqüència de les oscil·lacions que produeix i el so produït pel telèfon no serà perceptible per la seva elevada freqüència.

El mètode de la ressonància s'ha utilitzat principalment

per la determinació de ϵ en els líquids. El mètode heterodi ha estat el més aplicat els darrers anys tant per a gasos com per a disolucions.

Tant en els líquids com en els gasos, coneguda la constant dielèctrica, podem calcular P . Però si es tracta de líquids aquest valor pot no tenir una significació clara. En efecte, com hem dit en la pàgina 11, les conclusions establertes només són vàlides per a líquids en els quals es moguin unes molècules independentment de les altres. Quan aquestes posseeixin un moment elèctric permanent això no succeirà, ja que tendiran a acoblar-se de tal manera que anul·lin llurs camps electrostàtics.

Per a mesurar P en líquids polars, els diluïrem en un altre líquid no-polar (generalment hexà o benzè), i aleshores determinarem ϵ . El valor obtingut per P serà:

$$P = P_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + P_2 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

on P_1 i P_2 seran respectivament les polaritzacions moleculars dels dos líquids, i n_1 i n_2 les proporcions moleculars de la mescla. Aquesta additivitat de les polaritzacions és perfectament vàlida, ja que, així com hem addicionat en la pàgina 11 els moments elèctrics en el cas d'un tipus donat de molècules, podem fer-ho amb molècules diferents, i obtindrem:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} M_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} M_2 \right).$$

Coneguda la polarització molecular P_1 del dissolvent i la total P es pot determinar P_2 . Tenim un cas en la taula següent.

TAULA III
Polarització P_2 del $(C_2H_5)_2O$ dissolt en benzè a 25° C.
segons Williams (11)

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	d_4^{25}	ϵ	P	P_2
1,	0,8731	3,282	26,73	54,50
0,75	0,8297	2,713	33,73	54,50
0,50	0,7881	3,183	40,65	54,50
0,25	0,7465	3,691	47,52	54,50
0,00	0,7077	4,265	54,50	54,50

Però generalment la polarització P_2 a temperatura constant de la substància dissolta no és un valor constant, com podem veure en la taula que segueix.

TAULA IV
Polarització P_2 del $C_6H_5 \cdot Cl$ dissolt en benzè a 25° C.
segons Williams (11)

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	d_4^{25}	ϵ	P	P_2
1,	0,8731	2,282	26,73	82,
0,9	0,8993	2,623	31,80	77,4
0,75	0,9361	3,131	38,42	74,5
0,5	0,9946	3,979	47,71	68,7
0,00	1,1011	5,610	61,84	61,8

El valor que es pren com a propi de la substància és el que correspon a dilucions infinites, per les quals la molècula es troba allunyada, gràcies a la interposició del dissolvent, no-polar, de les altres molècules polars. En dissolucions concentrades els dipols poden associar-se neutralitzant totalment o parcialment llurs efectes, i això es traduirà en un descens de la polarització aparent.

V.—EL MOMENT ELÈCTRIC PERMANENT

Sota el punt de vista químic, el valor més interessant de la fórmula de Debye (11) és el moment elèctric permanent. Les molècules d'una substància en un estat determinat posseeixen un valor de μ , que té una íntima relació amb la seva estructura.

El valor de μ , moment elèctric permanent, el podem calcular coneixent la variació de la polarització P amb la temperatura o bé determinant l'índex de refracció i calculant la refracció molecular R_M , quan ja es coneix P a la mateixa temperatura.

Un procediment utilitzat principalment en substàncies insolubles i en líquids no-polars i que tinguin una tensió de vapor insuficient per a poder determinar ϵ pels mètodes anteriors és el del doll molecular ¹⁾ utilitzat en l'estudi dels problemes atòmics i especialment en el del moment magnètic de l'àtom i aplicat a la determinació del moment elèctric per Kallmann, Reiche i Stern. En un recipient amb un buit molt elevat es troba un petit forn en el qual s'aconsegueix evaporació d'una reduïda part de la substància que s'estudia. Gràcies a dues pantalles amb un petit orifici s'obté un doll de vapors que es propaga en línia recta, i que es sotmet aleshores a l'acció d'un camp elèctric no homogeni, obtingut, per exem-

¹⁾ The application of the Molecular-Beam Method to the Investigation of the Polarity of Molecules. I. ESTERMANN. 4 p. 15.

ple, entre una placa i un fil. El moment creat en la molècula en la mateixa direcció del camp tendeix a moure-la cap a la

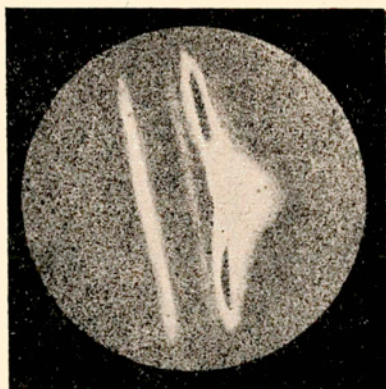


Fig. 11. — Desviació i aixamplament en una substància polar (tetraacetat de pentaeritrita) (4, p. 20)

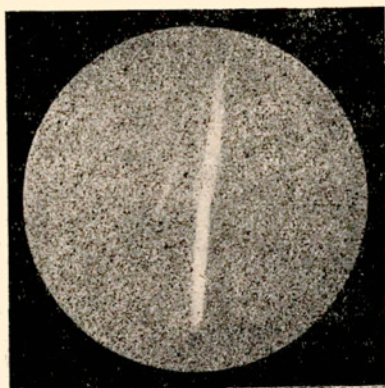


Fig. 12. — Desviació en una substància no polar (tetrabromur de pentaeritrita) (4, p. 20)

regió on el camp és més intens, i, per tant, el doll es desviarà en aquest sentit. Si es tracta de molècules polars, a aquest

efecte es superposarà un eixamplament degut al fet que, no essent les accions sobre els dipols iguals i paral·leles, les dues forces tenen una resultant que desvia la molècula.

El doll es rep sobre una paret refredada amb aire líquid on es condensa la substància.

En la figura 11 són representats la desviació i l'eixamplament soferts en el cas d'una substància polar, i en la figura 12 en el cas d'una substància no-polar.

Aquest procediment utilitzat primer per Estermann i altres per conèixer la polaritat d'una molècula i l'ordre de magnitud del seu moment elèctric ha estat desenrotllat més ampliament, i així Scheffers (21) ha pogut calcular els valors de μ en els halogenurs alcalins.

En la taula següent donem els valors del moment permanent en algunes substàncies. Els valors trobats per μ són tots de l'ordre de 10^{-18} u. e. s., com correspon a càrregues comparables a la de l'electron ($4,7 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.) situades a distàncies de l'ordre de les dimensions atòmiques (10^{-8} cm.). Aquesta dimensió $1 \cdot 10^{-18}$ u. e. s. rep el nom de Debye i es representa per D.

La taula de valors de μ més extensa que he consultat es troba en l'obra de Smyth (1); també en la d' Errera (8) es donen en diverses pàgines valors agrupats pel caràcter de les molècules. Tant en l'una obra com en l'altra es donen les indicacions bibliogràfiques corresponents, i per aquesta raó i donat el caràcter de la present memòria, prescindeixo de repetir les cites originals.

Segons una cita bibliogràfica del *Jour. of Physical Chemistry* ¹⁾ la llista de valors més completa publicada fins aquella data era la apareguda com apèndix en: *Dipole Mo-*

¹⁾ 39, 437 (1935).

ments. *A general Discussion held by the Faraday Society. London 1934.*

TAULA V

Valors de μ en diferents substàncies en D ($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u. e. s.}$)

A	0	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	1,56
H_2	0	N_2O	0,14
N_2	0	CH_4	0
Cl_2	0	$\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$	0
Br_2	0	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3$	0
I_2	0	C_2H_4	0
HCl	1,03	C_2H_2	0
HBr	0,78	CH_3Cl	1,85
HI	0,38	CH_2Cl_2	1,6
H_2O	1,85	CHCl_3	1,05
H_2S	0,95	CCl_4	0
NH_3	1,46	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	1,99
PH_3	0,55	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br}$	1,83
SO_2	1,61	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1,66
CO_2	0	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	1,68
CS_2	0	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	1,7
C_6H_6	0	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,66
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	0,4	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	1,7
$\text{C}_6\text{H} \cdot \text{NO}_2$	3,9	AlCl_3	0
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	0,8	SnCl_4	0
KCl	6,3	Na	0
KI	6,8	K	0
NaI	4,9	CO	0,11
PCl_3	0,85	NO	0,16
AsCl_3	2,0	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	3,72
SbCl_3	3,12	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	2,74

El moment elèctric és una magnitud dirigida, encara que només ens hagi interessat, fins ara, conèixer la seva intensitat. Quan es discuteix l'estructura d'una molècula cal tenir en compte la direcció i el sentit de μ , i es pot calcular el moment total d'una molècula per suma dels vectors corresponents als moments deguts als diferents àtoms o radicals que la formen.

De primer moment s'han fet aquestes addicions prescindint de la interacció que poguessin tenir entre ells els grups polars, o de la nova distribució que poguessin crear en la molècula. La confrontació amb les dades experimentals ha fet veure fins a quin grau es podia prescindir d'aquells factors.

Hem vist abans la influència del dissolvent en la polarització d'una substància. Els valors de μ determinats per mesures de ϵ de substàncies en dissolució reflectiran aquestes variacions. Fins en solucions en líquids no-polars sempre es presenten variacions relativament petites en el valor de μ . Muller (21) ha comprovat que el valor de μ és funció de la constant dielèctrica del disolvent, tendint μ a un valor límit per $\epsilon = 1$. El valor límit és precisament igual al valor que es troba per la mesura de la polarització de la substància en estat gasós.

El problema de relacionar el moment elèctric amb l'estructura molecular ha consistit, especialment, a establir els valors corresponents als diferents àtoms o radicals i a la forma de llur enllaç, i a calcular aleshores els valors de substàncies l'estructura molecular de les quals s'ha cregut coneguda per a confrontar-los amb els donats per la experiència.

En el capítol següent donarem una breu indicació d'alguns casos més interessants.

VI. — INTERPRETACIÓ DEL MOMENT ELÈCTRIC PERMANENT

Deformació iònica. — Els halogenurs alcalins en estat de vapor (20) i alguns compostos orgànics com, per exemple, la p-nitroanilina (24) presenten moments de l'ordre de 6 Debye. En el primer d'aquests casos s'explica perfectament un valor d'aquest ordre, encara que caldria esperar-lo més elevat, ja que, per exemple, en el cas del KCl, els dos ions es troben, segons les mesures dels espectres en l'infraroig a una distància de 2,48 Å. Com que cada ion d'aquesta sal té una càrrega de $4,7 \cdot 10^{-10}$ u. e. s., caldria esperar un valor del moment $\mu = l \cdot e$ igual a 11,8 D, que no coincideix amb el de 6,3 trobat experimentalment.

Aquesta diferència es podia preveure. En efecte, l'anion i el cation es deformaran mútuament i l'efecte d'aquesta deformació serà la creació d'un dipol en cada ion, creats pel desplaçament del centre de gravetat dels electrons, de sentit contrari tots dos al dipol primitiu.

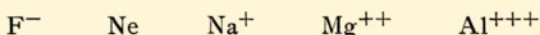
Aquest efecte de la deformació ens dóna una explicació del dèbil valor trobat en els HF, HCl, HBr i HI i del fet que, al contrari del que passa en les sals alcalines, el moment permanent decreixi del HF al HI ¹⁾. Caldria esperar del major radi iònic del I⁻ un valor superior de μ pel HI que per als

¹⁾ Aquesta explicació no és quantitativament satisfactòria, com es podia esperar del diferent caràcter dels enllaços I-H i Cl-K, aquest clarament iònic i aquell atòmic.

altres hidrurs d'aquest grup, però l'acció deformadora del H^+ molt superior a la del K^+ , ja que amb igualtat de càrrega te un volum atòmic molt inferior, és més important en el cas del I^- que en el del F^- . Igual passa amb els derivats monohalogenats del CH_4 , i això prové del fet d'ésser més deformables les òrbites electròniques com més allunyades estan del nucli.

L'estudi de la refracció de les diferents molècules ens pot donar una mesura de la deformació dels àtoms o ions que la formen. En efecte, com hem vist en la pàgina 23, el valor de la refracció molecular R_M mesura la polarització electrònica P_E , única que es dona en un camp elèctric de la freqüència pròpia de la llum visible. Si en una molècula els ions que la formen, a causa de la seva acció mútua estan fortament deformats, la polaritzabilitat electrònica serà molt inferior a la que tindrien els ions allunyats un de l'altre.

Si es compara la refracció dels ions d'un mateix tipus electrònic



es troba (30) una forta disminució que correspon a la menor deformabilitat al créixer la càrrega del nucli. En canvi, en la sèrie dels halogens el valor de R_M creix, però no de la manera en els ions, que en els hidrurs en estat gasós.

TAULA VI

Refracció dels ions en solució i dels hidrurs dels halogens en estat gasós (30)

R	F	Cl	Br	I
R_{X^-}	2,50	9,00	12,67	19,24
R_{XH}	(1,90)	6,668	9,142	13,74

Aquestes valors fan patent l'acció deformatora del H^+ sobre l'ion halogenat que es tradueix en una disminució de la refracció. També podem observar la major deformabilitat del I^- respecte als altres ions d'aquest grup.

Un mateix anion estarà més o menys deformat segons sigui el cation al qual s'uneixi. Els valors de la refracció expressen realment aquest fet.

TAULA VII
Refracció del clor en diferents halogenurs (30)

Li^+ 7,4	B^{+++} 6,97	C^{++++} 6,61
Na^+ 8,	—	Si^{++++} 7,01
K^+ 8,6	—	—

En resum, la deformació d'un ion depen segons Fajans:

- del volum atòmic del cation; és més gran la deformació com més petit el volum;
- de la càrrega del cation; amb volums semblants la deformació creix amb l'augment de càrrega del cation;
- del volum atòmic de l'anion; a igualtat de cation són més deformables els anions de gran volum.

La deformació té un gran interès sota el punt de vista de la valència química. Els compostos formats per ions poc deformats són de naturalesa electrovalent, aquells en els quals la deformació és màxima estan units per covalència. D'aquesta manera Fajans admet entre la electrovalència i la covalència com a casos límits entre els quals poden existir enllaços la naturalesa dels quals participarà en part de l'electrovalència i la covalència ($AlCl_3$).

La deformació es relaciona també amb els colors. Les òrbites electròniques més externes seran les més deformatades

i la diferència d'energia que correspon a dues d'elles disminueix i l'absorció es desplaça així de l'ultravioleta cap a freqüències més baixes que poden correspondre ja al visible. Així els iodurs solen ser més colorejats que els clorurs, l'ion CrO_4^{--} té color mentre que el SO_4^{--} , en el qual l'oxigen està molt més deformat es incolor.

També estan relacionats amb la deformació la energia reticular, la solubilitat, la formació d'hidrats cristal·lins, etc. (3, p. 231-36).

Estructura molecular. — Com hem dit, alguns compostos orgànics presenten moments del mateix ordre que els halurs alcalins. Tenim alguns exemples en la taula següent

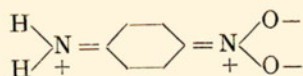
TAULA VIII
Moments elèctrics d'algunes substàncies orgàniques
en Debye ($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u. e. s.}$)

p. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$. . .	6,68		o. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. . .	4,75
$\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$	5,1		o. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. . .	6,2

Aquests valors corresponen a càrregues elementals a distàncies poc superiors a 1 \AA . Però aquesta distància és inferior a la que separa dos àtoms de carbon. Tenint en compte les idees de Pauling, que ha demostrat la possibilitat que existeixi en la molècula una espècie de ressonància entre diferents estructures gràcies a la qual la molècula presenta una energia inferior o tot al més igual a la de les estructures components i, per tant, la molècula apareix estable, el moment elèctric de la molècula apareixerà en una primera aproximació com la suma vectorial de cadascun dels moments de les formes elementals, multiplicat cadascun pel quadrat d'un factor que defineix la importància de l'estructura a la qual correspon.

Per exemple, en el cas de la p-nitroanilina, (24) Kumler i

Porter interpreten el seu moment elevat admetent l'existència de la forma



com un estat excitat de la molècula normal, al qual correspondria un moment bastant alt. Aquesta estructura seria la causa de l'elevació de μ per aquesta molècula, ja que a la molècula normal li hauria de correspondre un valor màxim de 5,56 D, suma dels de l'anilina ($\mu = 1,56$ D) i del nitrobenzè ($\mu = 4$ D).

Altres molècules presenten un moment nul (molècules no-polars). Cal atribuir-ho al fet d'ésser perfectament simètriques i les deformacions atòmiques es compensen completament. Les molècules de H_2 , O_2 , Cl_2 , I_2 , etc., responen, doncs, completament als esquemes



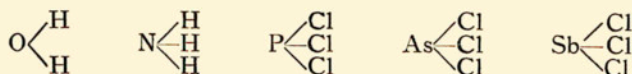
També tenen un moment igual a zero, com ja era previsible, les molècules monoatòmiques de Ar, Kr, Na i K.

No es coneix cap molècula formada per dos àtoms diferents i que tingui $\mu = 0$. El CO i el NO presenten valors molt dèbils, però no nuls. Calia preveure aquest fet a causa de l'asimetria que existeix en la molècula, però sorpren trobar valors tan baixos en les dues substàncies esmentades sobretot tenint en compte que tant les cetones, amb el grup >CO , com els derivats nitrosats que contenen el $-\text{NO}$ presenten moments bastant elevats (2,7 i 1,65 respectivament). Aquesta anomalia s'explica admetent en els compostos lliures dues estructures, de moments elèctrics quasi iguals però oposats, en ressonància. Quan estan combinats, una de les formes

no és possible, i aleshores apareix únicament un dels valors més elevat que el corresponent al compost lliure.

En molècules més complicades ja es tornen a presentar moments nuls. Així tenim els hidrocarburs, els clorurs de carbon, estany i alumini, el diòxid i el disulfur de carbon, el benzè, etc. Cal admetre en aquestes molècules una perfecta simetria, i en el cas del benzè que tot l'anell està en un mateix pla.

El grup més nombrós de molècules és el que presenta moments no nuls però d'ordre inferior a 6 D, o sigui que no han d'ésser atribuïts indiscutiblement a enllaços iònics. En aquestes molècules cal admetre una repartició asimètrica dels àtoms o ions. Tenim, per exemple, els casos de l'aigua, l'amoniac, els clorurs de fòsfor, arsènic i antimoni que, d'acord amb llur moment han de correspondre als esquemes



Té un gran interès l'estudi dels derivats del benzè, ja que el problema de l'anell benzènic de tant temps plantejat presenta encara un gran nombre de punts per aclarir. En substituir un hidrogen per un radical es presenta sempre un moment no nul i en algun cas bastant considerable en la nova molècula. El toluè té $\mu = 0,4$ mentre que en els hidrocarburs alifàtics la substitució d'un H per CH_3 no altera el valor $\mu = 0$.

No podem estendre'ns en consideracions sobre aquests resultats i sols remarcarem els valors trobats per μ en els derivats disubstituïts.

Prentem un anell benzènic pla, tal com s'admet ordinà-

riament, els derivats dissubstituïts tindrien moments iguals a (figura 13):

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2 \cos 120^\circ}$$

$$\mu' = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2 \cos 60^\circ}$$

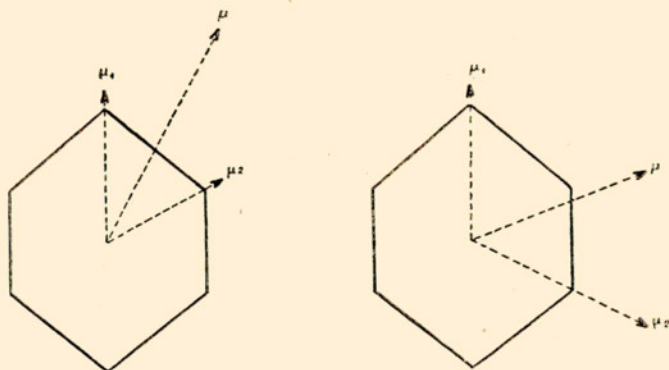


Fig. 13

pels derivats en orto i meta, i

$$\mu'' = \mu_1 - \mu_2$$

pel derivat en para; prescindint, naturalment, de la influència mútua dels dos grups substituents i tenint en compte els signes de μ_1 i μ_2 .

En general els valors calculats d'aquesta manera i els observats concorden bé. El signe de μ per un grup determinat no és conegut a priori, sinó que es pren el que calgui atribuir per a obtenir la coincidència dels valors establerts i els experimentals. Així s'han establert moments positius pels radicals CH_3 , OH , $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, i negatius pels Cl , NO_2 , Br , I , i CH_2Cl .

En diversos casos, però, la diferència entre les dades experimentals i les calculades són molt importants. Així sol

passar en els ortoderivats i s'atribueix a l'interacció dels dos grups substituents que pot donar lloc a una modificació dels angles de valència i a una deformació de la capa electrònica. La deformació de l'angle de valència està comprovada no sols en els derivats benzènics, sinó també en els derivats clorats del CH_4 .

En els para-derivats amb dos grups iguals, segons el que hem dit, s'hauria de trobar $\mu = 0$. Això no sempre ocorre i llavors s'admet que els radicals units a l'anell benzènic formen un angle de valència (radicals CH_2Cl , OH , etc.). Llavors en el cas de dos radicals, que formen tots dos angle de



Fig. 14

valència (fig. 14), i suposant un lligam completament mòbil, existiran dues posicions relatives *a* i *b*, dels dos grups a les quals correspondrà moments màxim i mínim. El moment observat serà intermig entre aquests dos i com que el valor mínim pot ésser igual o més gran que zero, el moment mig aparent no serà nul.

Enllaç mòbil.—En el cas precedent hem aplicat la hipòtesi de l'enllaç mòbil, o sia la possible rotació sobre l'eix de valència dels grups units per ella, hipòtesi admesa a Química per explicar entre altres fets l'existència d'un sol compost del tipus $\text{XCH}_2\text{—CH}_2\text{X}$. Aquesta hipòtesi s'ha vist comprovada, encara que no absolutament, ja que cal tenir en compte la interacció mútua dels grups que es substitueixen.

Per exemple, en el $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ tenim (5) que dissolt en benzè presenta $\mu = 1,36$ a 10° i $\mu = 1,42$ a 50° . Aquesta

variació del moment amb la temperatura és deguda a l'increment de la tendència a posseir una llibertat de rotació, o sia que la hipòtesi de l'enllaç mòbil sols es compleix a elevades temperatures.

En alguns casos la interacció és tan forta que la mobilitat és pràcticament nul·la i llavors μ no varia amb la temperatura. Per exemple, l'acetat d'etil presenta un moment que pràcticament és independent de la temperatura.

En la taula següent tenim expressats tres casos típics.

TAULA IX

Substància	Mom. elec. en D	Efecte de la temperatura
H · CO · OH	1,51	Independent de la temperatura.
Cl · CH ₂ · CH ₂ · Cl	{ 1,16 a -50° C } { 4,42 a +50° C }	Creix amb la temperatura.
p. Cl · C ₆ H ₅ · OH		

En el primer exemple els grups CO i OH estan fixos en direccions determinades i no hi ha possibilitat de rotació; en el segon sols és possible a temperatures elevades; en el tercer es compleix exactament la hipòtesi de la rotació lliure (27).

No sols influeix la temperatura, en la variació de μ en molècules d'aquest tipus. Un dipol amb enllaços mòbil pot tenir efectes no despreciables sobre les molècules del dissolvent que poden motivar una major tendència cap a posicions determinades (16).

* * *

Molts altres casos com el dels derivats etènics, cis i trans, estudiats inicialment per Errera (26), els d'anells cíclics, els

d'enllaços acetilènics i altres han estat relacionats, amb molt bons resultats, amb els estudis dels moments elèctrics. No és el nostre propòsit, ni tampoc podríem, estendre'ns en l'exposició, encara que fos resumida d'aquests treballs que han estat tan útils en les modernes teories de la valència.

En la bibliografia en citem alguns i en les memòries **(1)**, **(3)**, **(4)**, **(6)**, **(8)**, **(10)** i **(15)** se'n troben resumits molts d'altres. La coneixença del moment elèctric i de la deformació atòmica no sols ha estat fecunda per a l'estudi de l'estructura química, sinó que també ha aclarit i ha permès relacionar molts fenòmens físico-químics com l'associació molecular en els líquids, la velocitat de reacció, l'energia reticular dels cristalls, etc.

* * *

Abans d'acabar he de fer constar el meu agraïment al Prof. Dr. E. Jimeno per les seves nombroses suggerències especialment referents a la darrera part d'aquesta memòria, i al consoci senyor E. Freixa i Pedrals per la seva col·laboració en l'exposició de la teoria dels dielèctrics.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—SMYTH, C. P. Dielectric constant and molecular structure. New York, 1931.
- 2.—DARMOIS, E. Les molécules polaires. *La Nature* 1934, 1^r sem., 295 i 355.
- 3.—HAÏSSINSKY, M. L'atomistique moderne et la Chimie. Paris, 1932.
- 4.—DEBYE, P. The dipole moment and chemical structure. London, 1931.
- 5.—DORNT, R. W. Electric moment and molecular structure. Easton, 1931.
- 6.—HENRI, V. Structure des Molécules. Paris, 1925.
- 7.—ERRERA, J. Le moment électrique en Chimie et en Physique. Généralités et méthodes. Paris, 1935.
- 8.—ERRERA, J. Moment électrique et structure moléculaire. Paris, 1935.
- 9.—CABRERA, B. El átomo y sus propiedades electromagnéticas. Madrid, 1928.
- 10.—ERRERA, J. Moment électrique et structure moléculaire. —*Scientia* 58, 10 (1935).
- 11.—WILLIAMS, J. W. Die Anwendung des Debyeschen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeit gemische. —*Phys. Zeit* 29, 174 (1928).
- 12.—MASAJI KUBO, I. Dielectric constants of gases and vapors. —*Chem. Abst.* 26, 242 (1935).
- 13.—SMYTH, C. P. and ZAHN, C. T. The dielectric constants of ethane, ethylene, acetylene and butylene and the sim-

- metry of unsaturated bonds. — *Jour. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2501 (1925).
- 14.—SMYTH, C. P. and McALPINE, K. B. The dipole moment of phosgene, hydrogen cyanide and certain substituted methanes.—*Jour. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1697 (1934).
- 15.—DEVOTO, G. Molecole polari e ioni anfoteri. — *Gazz. Chim. Ital.* **63**, 845 (1933).
- 16.—STEARN, A. E. and SMYTH, C. P. The effect of solvent upon the moment of a molecule containing movable dipoles.—*Jour. Amer. Chem. Soc.* **56**, 1667 (1934).
- 17.—MIZUSHIMA, SAN-ICHIRO. The dipole moment of hydrochloric acid and solvents.—*Chem. Abs.* **29**, 5322 (1935).
- 18.—GOVINDA, M. A. and NARAYANASWAMY. The effect of the solvent in dipole moments measurements: the effect of ethylene bromide.—*Chem. Abs.* **29**, 971 (1935).
- 19.—KUMLER, W. D. and PORTER, C. W. Dipole moments and molecular structure of amides. — *Jour. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2549 (1934).
- 20.—SCHEFFERS, H. Messung von Dipolmomentes nach der Molekularstrahlsmethode.—*Phys. Zeit.* **35**, 425 (1934).
- 21.—MULLER, H. Dipolmoment und Lösungsmittel.—*Phys. Zeit.* **34**, 689 (1933).
- 22.—WILLIAMS, J. W. and WEISBERGER, A. The dielectric properties of binary mixtures VII — *Jour. Amer. Chem. Soc.* **50**, 2332 (1928).
- 23.—KUMLER, W. D. and PORTER, C. W. Dipole moment and molecular structure of amides.—*Jour. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2549 (1934).
- 24.—ERRERA, J. Polarisation diélectrique, Paris 1928.
- 25.—DEBYE, P. Einiger Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren.—*Phys. Zeit.* **13**, 97 (1912).
- 26.—ERRERA, J. Die elektrischen Polarisationen einiger Kohlenstoffverbindungen: Geometrische- und Stellungs-Isomeren.—*Phys. Zeit.* **27**, 764 (1926).

- 27.—WOLF, K. L. Problems of free rotation about single and double carbon bonds. — *The structure of molecules*, DEBYE, P. London, 1932, pag. 1-21.
- 28.—MANNEBACK, C. Die elektrizitätsconstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik. — *Phys. Zeit.* **27**, 563 (1926).
- 29.—BERGMANN, E. und ENGEL, L. Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoff.— *Zeit. phys. Chem.* **8**, 111 (1930).
- 30.—FAJANS, K. und JOOS, G. Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. — *Zeit. f. Phys.* **23**, 1 (1924).

ÍNDIX

	<u>Pàgs.</u>
I. — Generalitats	3
II. — Teoria dels dielèctrics.	6
III. — Dispersió en els líquids i sòlids.	21
IV. — Mesura de la polarització.	27
V. — El moment elèctric permanent.	30
VI. — Interpretació del moment elèctric permanent	35
Deformació iònica	35
Estructura molecular	38
Enllaç mòbil	42
BIBLIOGRAFIA	45



BARCELONA