

# Fundamentos de espectroscopia: medios dieléctricos

Jesús Hernández Trujillo

Facultad de Química–UNAM

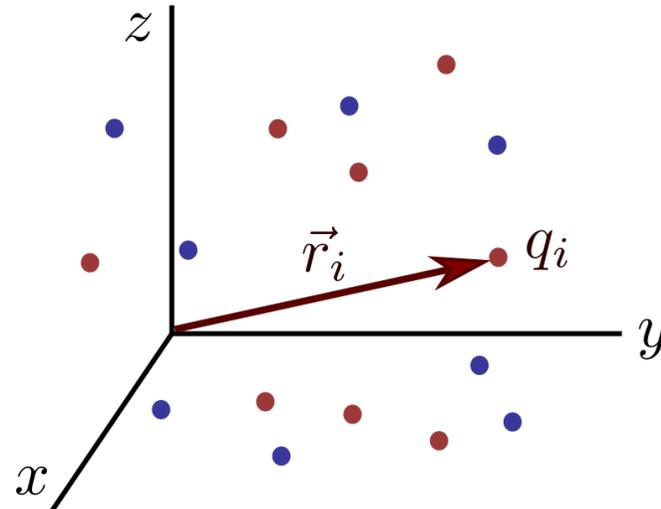
# Momentos dipolares eléctricos

❖ Momentos dipolares eléctricos

❖ Dieléctricos

**Momento eléctrico** de un sistema de  $n_t$  cargas en relación a un origen:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{n_t} q_i \vec{r}_i$$



Si las cargas positivas son  $q_j = +e_j$  y las negativas  $q_k = -e_k$ :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{n_t} q_i \vec{r}_i = \sum_{j=1}^p \vec{r}_j e_j - \sum_{k=1}^n \vec{r}_k e_k$$

## Centroide de carga (molécula neutra):

- ❖ Momentos dipolares eléctricos
- ❖ Dieléctricos

$$\vec{r}_p = \frac{\sum_{j=1}^p \vec{r}_j e_j}{\sum_{j=1}^p e_j} = \frac{\sum_{j=1}^p \vec{r}_j e_j}{e}, \quad \vec{r}_n = \frac{\sum_{k=1}^n \vec{r}_k (-e_k)}{\sum_{k=1}^n (-e_k)} = \frac{\sum_{k=1}^n \vec{r}_k e_k}{e}$$

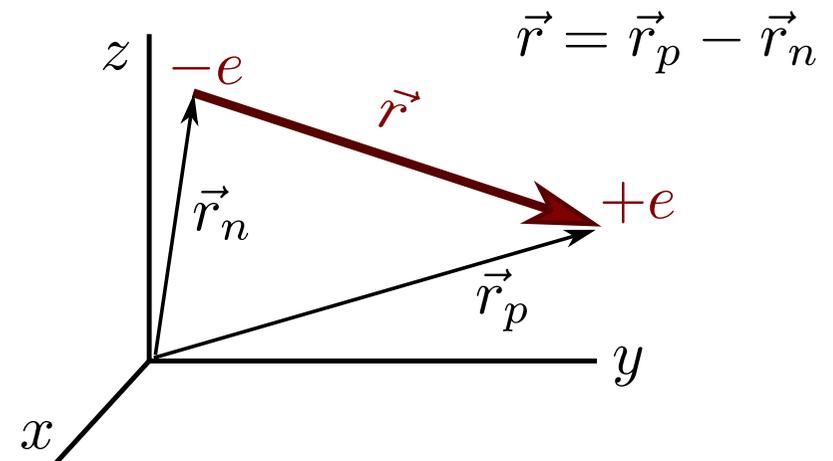
Por lo tanto:

$$\sum_{j=1}^p \vec{r}_j e_j = \vec{r}_p e, \quad \sum_{k=1}^n \vec{r}_k e_k = \vec{r}_n e$$

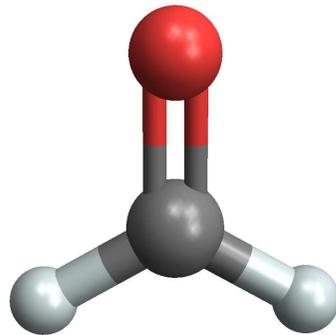
## Momento dipolar eléctrico:

$$\vec{\mu} = \vec{r}_p e - \vec{r}_n e = (\vec{r}_p - \vec{r}_n) e$$

$$\vec{\mu} = \vec{r} e, \quad ||\vec{\mu}|| = \mu = r e$$



## Ejemplo:



$\mu = 2.33 \text{ D}$

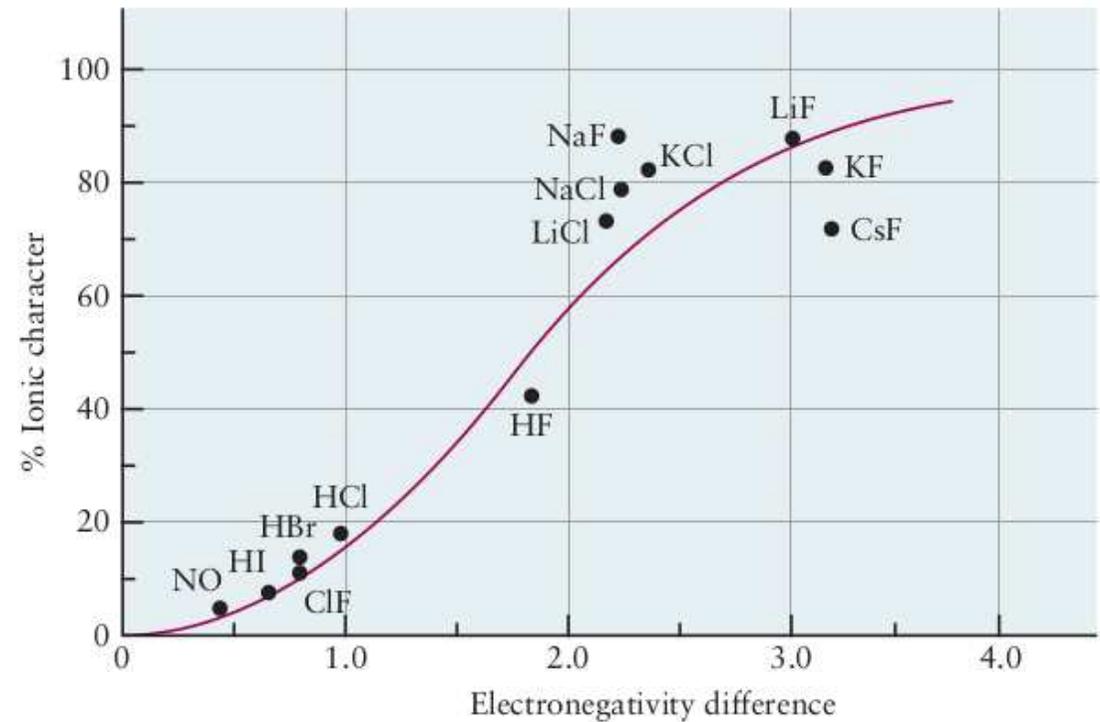
$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$

## Momentos dipolares en Debyes

|                        |      |
|------------------------|------|
| $\text{C}_6\text{H}_6$ | 0    |
| HBr                    | 0.80 |
| HCl                    | 1.08 |
| HF                     | 1.91 |
| $\text{H}_2\text{O}$   | 1.85 |

**FIGURE 3.16** Two measures of ionic character for diatomic molecules are the electronegativity difference (from Fig. 3.10) and the percent ionic character  $100 \delta$ , calculated from the observed dipole moment and bond length. The curve shows that the two correlate approximately but that there are many exceptions.

D. W. Oxtoby et al., *Principles of Modern Chemistry*, Cengage 2011.



Además:

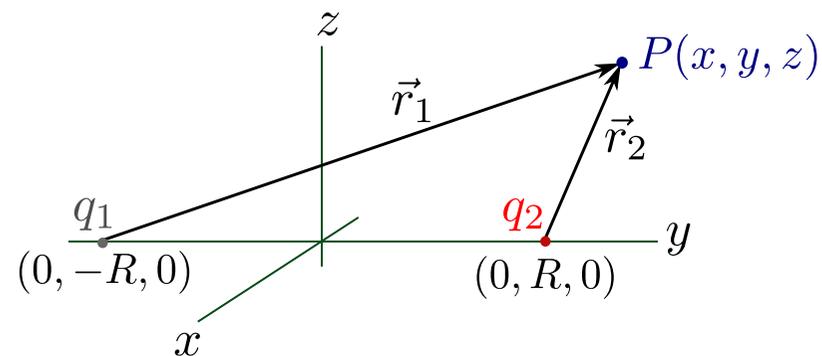
- A partir de  $\mu$  y  $r$ , se puede estimar  $e$  para la molécula  $A^{-e}B^{+e}$ .
- Aunque hay excepciones. Por ejemplo: la polaridad de monóxido de carbono es  $C^{-e}O^{+e}$ .

# Campo eléctrico debido a dos cargas puntuales

❖ Momentos dipolares eléctricos

❖ Dieléctricos

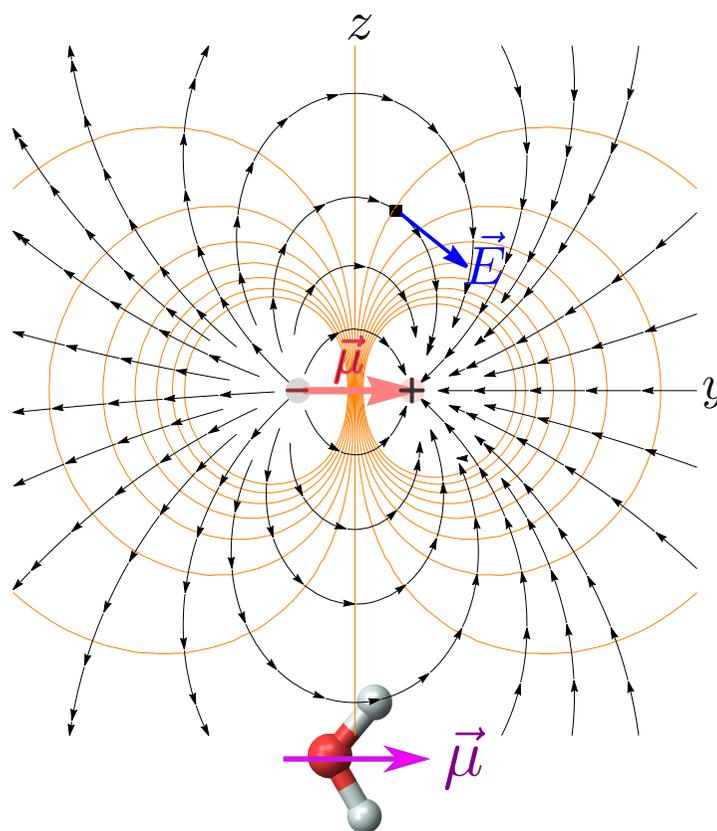
$$\vec{E} = k \frac{q_1}{r_1^2} \hat{r}_1 + k \frac{q_2}{r_2^2} \hat{r}_2$$



Además:

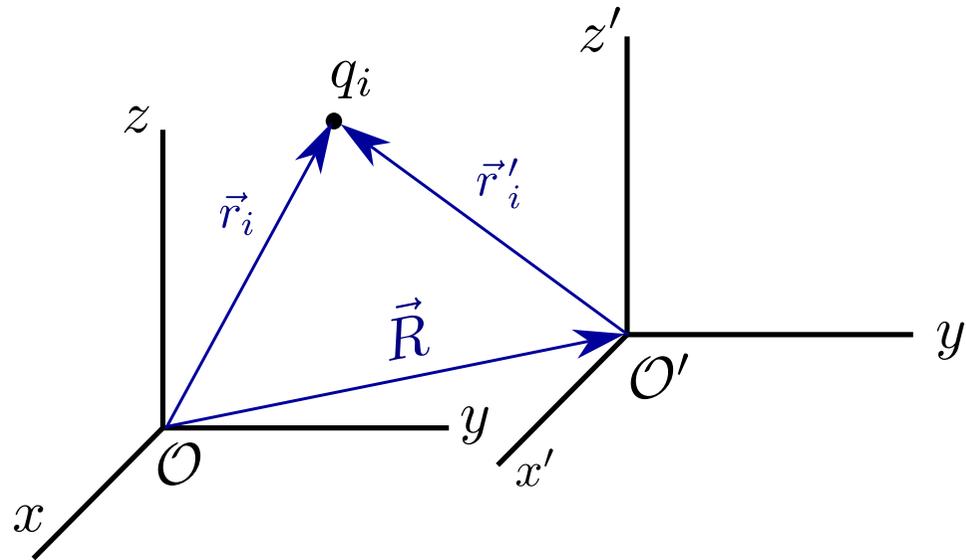
$$V(\vec{r}) = k \frac{q_1}{r_1} + k \frac{q_2}{r_2}$$

$q_1 > 0$



$q_2 < 0$

Efecto de la elección de origen de coordenadas:

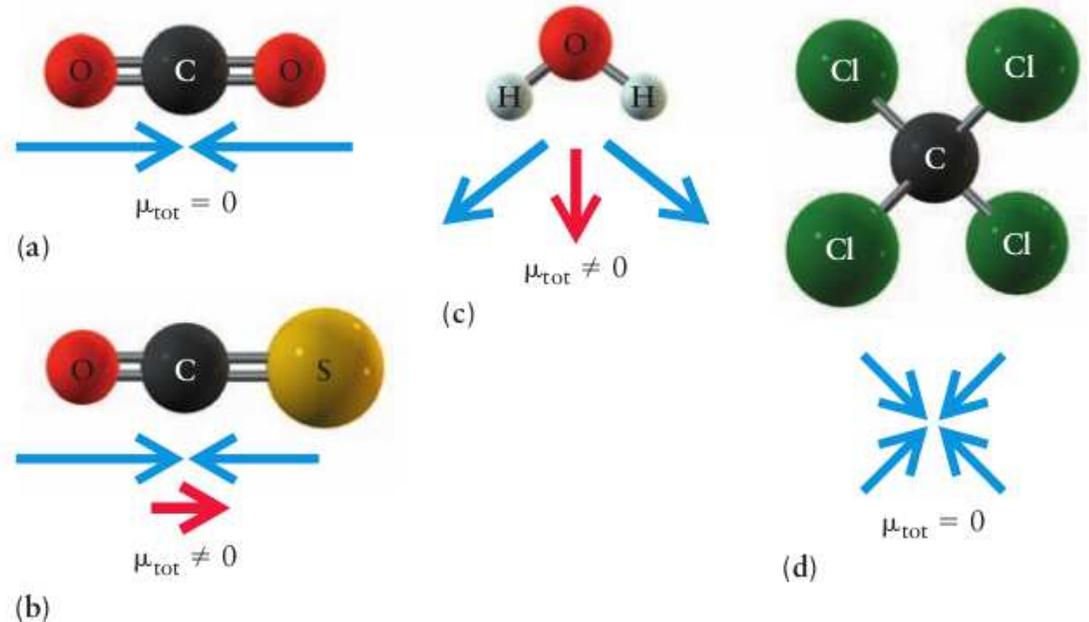


$$\begin{aligned}\vec{\mu}' &= \sum_{i=1}^{n_t} q_i \vec{r}'_i = \sum_{i=1}^{n_t} q_i (\vec{r}_i - \vec{R}) = \sum_{i=1}^{n_t} q_i \vec{r}_i - \sum_{i=1}^{n_t} q_i \vec{R} \\ &= \vec{\mu} - \vec{R} \sum_{i=1}^{n_t} q_i = \vec{\mu} - \vec{R} Q_{\text{total}}\end{aligned}$$

$\Rightarrow \vec{\mu}$  depende del origen de coordenadas cuando  $Q_{\text{total}} \neq 0$ .

Esquemas como el siguiente, deben tomarse con precaución:

**FIGURE 3.25** The total dipole moment of a molecule is obtained by vector addition of its bond dipoles. This operation is performed by adding the arrows when they lie pointing in the same direction, and subtracting the arrows if they lie pointing in different directions. (a)  $\text{CO}_2$ . (b)  $\text{OCS}$ . (c)  $\text{H}_2\text{O}$ . (d)  $\text{CCl}_4$ .



D. W. Oxtoby et al., *Principles of Modern Chemistry*, Cengage 2011.

- Para obtener  $\mu$  total, hay que trasladar los vectores a un origen común y después sumar vectorialmente.
- Considerar la posible dependencia del origen.

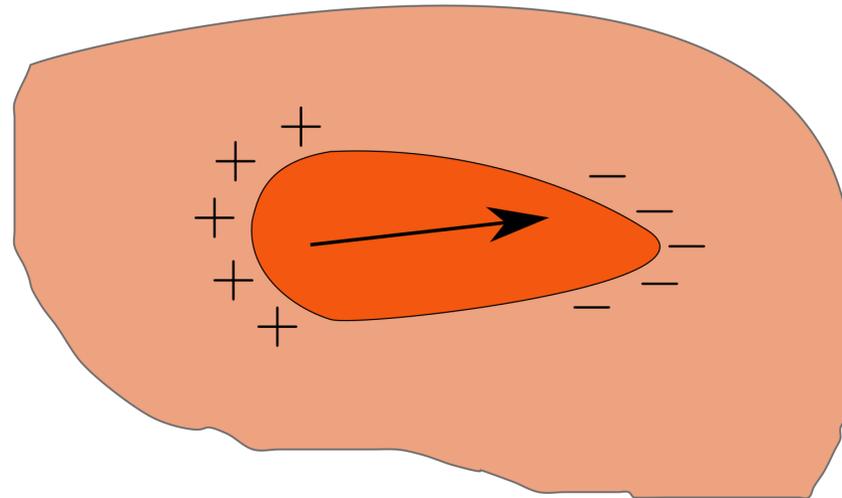
# Dieléctricos

❖ Momentos  
dipolares eléctricos

❖ Dieléctricos

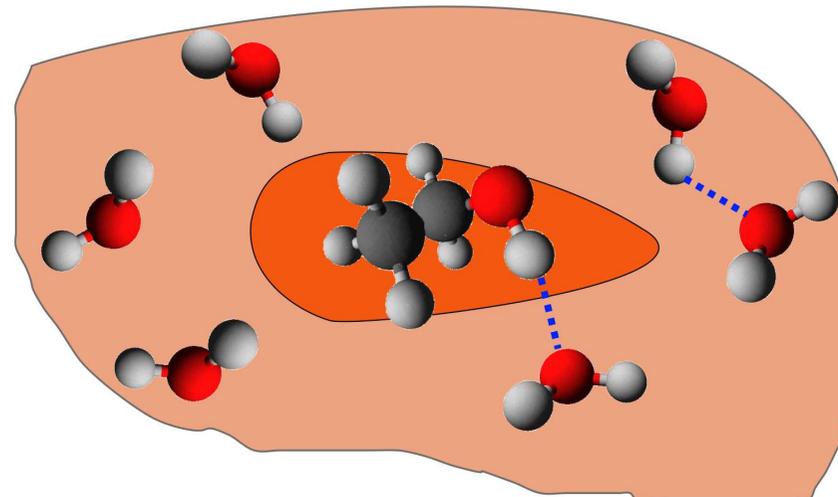
Interacción soluto-disolvente.

Molécula polar en  
un dieléctrico:



- *Dieléctrico sin estructura*
- *Interacciones no-específicas*

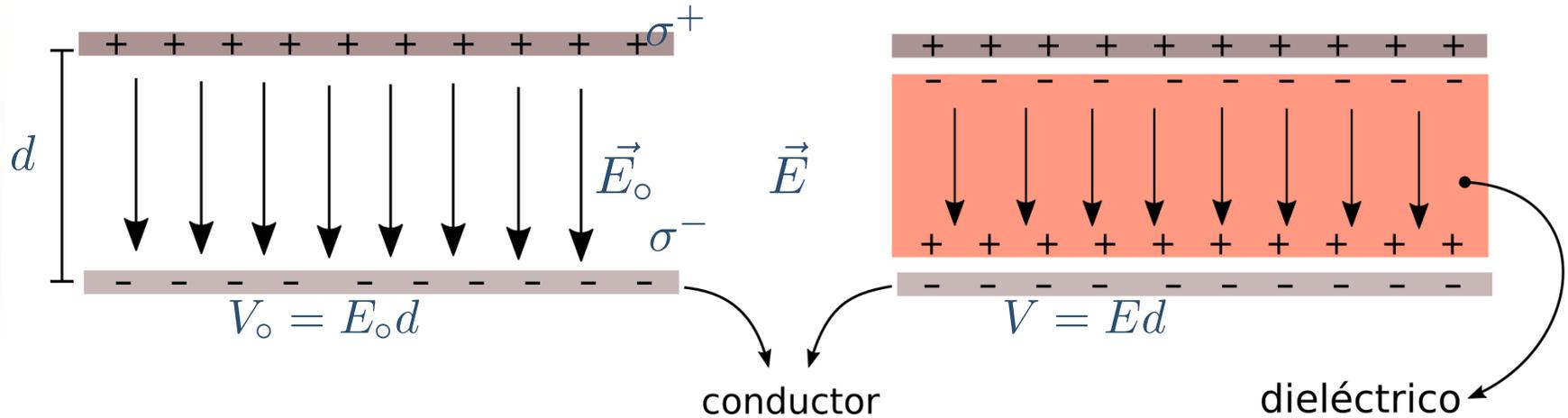
## Molécula polar en un disolvente:



- *Disolvente no isotrópico, inhomogéneo.*
- *Interacciones específicas: soluto-soluto, soluto disolvente, disolvente-disolvente*

## capacitores de placas paralelas

- ❖ Momentos dipolares eléctricos
- ❖ Dieléctricos



Trabajo para llevar una carga  $q$  de una placa a otra:  $W_0 = qV_0$ ;  $W = qV$

**Capacitancia:**  $C = Q/V$

*Experimentalmente:*

*La capacitancia de un capacitor aumenta cuando se coloca un dieléctrico entre las placas*

Por lo tanto:

$$\vec{E} < \vec{E}_0$$

## Un dieléctrico:

- No conduce electricidad (aislante).
- No hay cargas libres que se desplacen ante un  $\vec{E}$ .

## A nivel molecular:

- Los electrones están enlazados.
- En un dieléctrico polarizado, los átomos o moléculas tienen momentos eléctricos inducidos.

Además:

- Un  $\vec{E}$  puede orientar a las moléculas que tengan un momento dipolar permanente
- En un dieléctrico polarizado cada molécula actúa como un momento dipolar,  $\vec{\mu}$
- La polarización provoca que las cargas se acumulen en la superficie

- **Polarización:**  $\vec{P} = N\vec{\mu}$   
*momento dipolar por unidad de superficie o volumen*

*N: número de moléculas por unidad de superficie o volumen*

