

Parachora kilku związków organicznych

ćwiczenie nr 5

opracowała dr hab. Małgorzata Józwiak

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia:

1. Zjawisko napięcia powierzchniowego.
2. Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego.
3. Wpływ temperatury na molową energię powierzchniową.
4. Zjawisko zwilżalności.
5. Równanie Baczyńskiego, parachora.
6. Substancje powierzchniowo czynne.

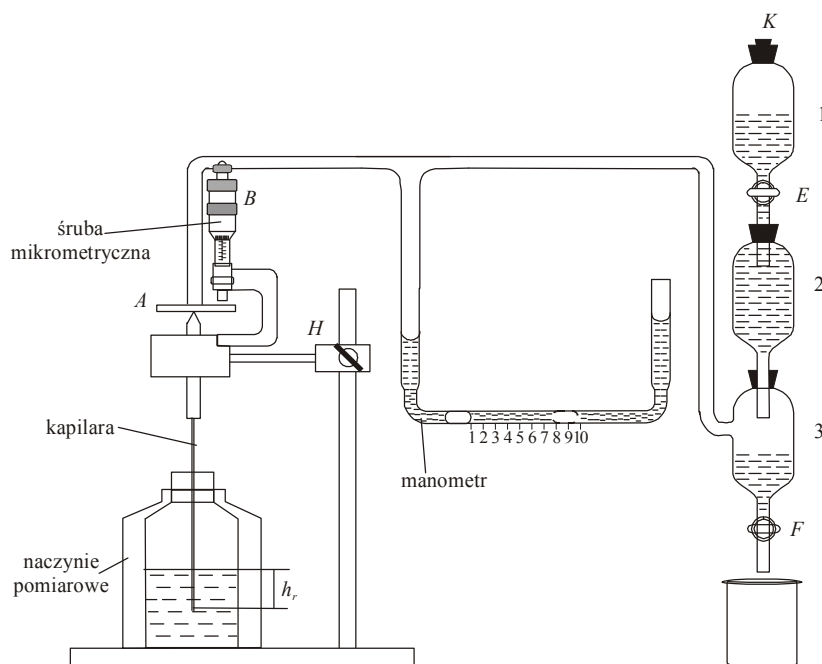
Literatura

1. Praca zbiorowa pod redakcją Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001.
4. Dutkiewicz E. T., *Fizykochemia powierzchni*, z cyklu *Wykłady z chemii fizycznej*, WNT, Warszawa 1998.
5. Brdička R. *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
6. Barrow G.M., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1973.
7. Sobczyk L., Kisza A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1975.
8. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
9. Praca zbiorowa pod redakcją Kamińskiego B., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
10. Gumiński K., *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1973.
11. Bursa S., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1975.

Celem ćwiczenia jest zbadanie parachory kilku substancji organicznych: 1,4-dioksanu, octanu etylu i n-heptanu w różnych temperaturach.

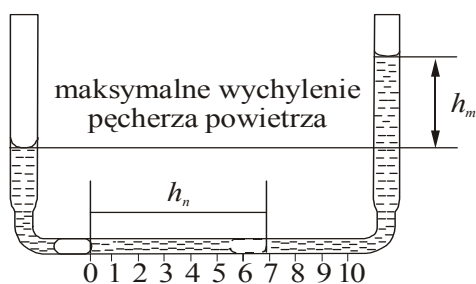
Układ pomiarowy

Pomiary napięcia powierzchniowego cieczy wykonuje się metodą pęcherzykową przy użyciu aparatury przedstawionej na rys. 1.



Rys. 1. Schemat układu do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową.

Do pomiaru ciśnienia manometrycznego stosuje się manometr przedstawiony na rys. 2. Przy użyciu tego manometru odczytuje się odległość na jaką wychylił się pęcherz powietrza znajdujący się w cieczy manometrycznej. Pozwala to na uzyskanie dokładniejszych wyników pomiarów.



Rys. 2. Schemat manometru w kształcie prostokąta.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

woda podwójnie destylowana, 1,4-dioksan ($C_4H_8O_2$), octan etylu ($C_4H_8O_2$), n-heptan (C_7H_{16}), kapilara, 4 pipety (5 cm^3), gruszka gumowa.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Pomiary napięcia powierzchniowego wody oraz substancji badanych przeprowadzić w trzech temperaturach w zakresie $25^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$. (np. 25, 38, 50 C)

1. Włączyć termostat i nastawić go na pierwszą ze wskazanych temperatur (patrz dalej – *Obsługa termostatu*).
2. Do czterech naczyń pomiarowych nalać kolejno po ok. 5 cm^3 wody, 1,4-dioksanu, octanu etylu i n-heptanu.
3. Po ustaleniu się wskazań temperatury na termometrze, odczekać jeszcze 20 minut w celu dokładnego wytermostatowania roztworów. *Odczytać temperaturę na termometrze umieszczonym w termostacie.*
4. Przesuwając skalę manometru (linijka) ustawić pęcherz w położenie “0” (rys. 3).
5. Śrubę mikrometryczną *B* ustawić w położenie maksymalne $\approx 20\text{ mm}$ w taki sposób, aby końcówka śruby oparta była na podstawce *A*. Następnie suwnicę *H* przesunąć tak, aby kapilara znalazła się tuż **nad** powierzchnią cieczy badanej (np. 2 mm).
6. Wyciągnąć korek *K*. Odkręcić całkowicie kranik *E*. Zwiększa się ciśnienie wewnątrz układu i z kapilary wypychane są pęcherzyki powietrza.
7. Obracając śrubą mikrometryczną ustawić kapilarę dokładnie na powierzchni styku z cieczą. („Punkt zerowy”). Odczytać wartość liczbową na bębnie śruby mikrometrycznej.
8. Kapilarę zanurzyć do *wody* na głębokość $h_{rw} = 6\text{ mm}$ (jeden pełny obrót śruby powoduje zanurzenie kapilary na głębokość 0,5 mm).
9. Po ustaleniu się maksymalnego wychylenia pęcherza w manometrze odczytać z dokładnością $\pm 1\text{ mm}$ wartość h_{nw} (rys. 3).
10. Po zakończeniu pomiaru kapilarę wyciągnąć nad powierzchnie wody, używając śruby mikrometrycznej.
11. Po zakończeniu pomiarów w wodzie, **osuszyć kapilarę** i ustawić nad naczyniem zawierającym kolejną ciecz..
12. Podwyższyć temperaturę w termostacie. Po ustaleniu się temperatury *t*, odczekać jeszcze minimum 15 minut.

13. Wykonać pomiary maksymalnego wychylenia się pęcherza n_w dla wody i cieczy badanych h_{nx} w pozostałych dwóch temperaturach, powtarzając czynności opisane w punktach 3–14.

14. Po zakończeniu pomiarów zakręcić wszystkie kraniki, wkraplacz (1) zamknąć korkiem K , ciecze wylać. **Używanych pipet nie myć wodą !!!**

Uwaga ! W czasie wykonywania ćwiczenia należy uważać, aby we wkraplaczu (1) zawsze była woda. Jeżeli we wkraplaczu (3) poziom wody będzie sięgał rurki, z której ona wypływa, należy przy zdjętej kapilarze i wężyku z manometru oraz zakręconym kraniku E odkręcić kranik F i zlać wodę do krystalizatora. Wkraplacz (1) uzupełnić świeżą wodą destylowaną.

Obsługa termostatu

1. Włączyć termostat do sieci.
2. Odkręcić wodę w kranie, do którego podłączony jest termostat.
3. Przycisnąć przycisk 1.
4. Ustawić temperaturę pomiaru na 20°C (pozostałe pokręta pozostają bez zmian).
5. W przypadku, gdy termostat wskazuje temperaturę wyższą od zadanej należy odkręcić silniej wodę w kranie.

Tabela wyników pomiarów

t [°C]	Woda h_{nw} [m]	1,4-Dioksan h_{nx} [m]	Octan etylu h_{nx} [m]	n-Heptan h_{nx} [m]
$t_1 =$				
$t_2 =$				
$t_3 =$				

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Przeliczenie poziomego przesunięcia pęcherza w manometrze (h_{mw} , h_{mx}) na różnicę poziomów cieczy manometrycznej (h_{mw} , h_{mx}) wykonać z pomocą zależności:

$$h_m = 0,2013 h_n.$$

Wartości te podać w układzie jednostek SI. Uzyskane wyniki zapisać w poniższej tabeli.

2. Wykorzystując podaną poniżej zależność napięcia powierzchniowego wody σ_w od temperatury t_w , obliczyć napięcie powierzchniowe wody w temperaturach, w których były wykonywane pomiary.

$$\sigma_w = (75,92 - 0,163t_w)10^{-3} \text{ [N m}^{-1}\text{]} \quad (1)$$

3. Wykorzystując podane w tabelach 3 i 4 zależności gęstości wody d_{rw} i cieczy badanych d_{rx} od temperatury, obliczyć gęstości cieczy w temperaturze pomiaru.
4. Na podstawie zależności (2) obliczyć napięcie powierzchniowe badanych cieczy, podstawiając za gęstość cieczy manometrycznej $d_m = 683,8 \text{ kg m}^{-3}$ i głębokość zanurzenia kapilary $h_{rw} = h_{rx} = 0,006 \text{ m}$. Wartości h_{mw} i h_{mx} zaczerpnąć z tabeli wyników obliczeń.

$$\sigma_x = \sigma_w \frac{(h_{mx}d_m - h_{rx}d_{rx})}{(h_{mw}d_m - h_{rw}d_{rw})} \quad (2)$$

5. Znając masy cząsteczkowe oraz gęstości cieczy badanych obliczyć ich objętości molowe V_m w każdej temperaturze.
6. Obliczyć parachory badanych cieczy P_{obl} we wszystkich temperaturach:

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d_c} = V_m\sigma^{1/4} \quad (3)$$

7. Wykorzystując zasadę addytywności, obliczyć parachory badanych związków P_{add} na podstawie wartości parachor atomów i wiązań obecnych w cząsteczkach (tab. 2).
8. Wyniki zapisać w tabelach w układzie jednostek SI.
9. Przeprowadzić dyskusje otrzymanych wyników badań.

Tabela wyników obliczeń:

Woda	h_{mv} [m]			d_{rv} [kg m ⁻³]			σ_v [N m ⁻¹]		
	$t_1 =$	$t_2 =$	$t_3 =$	$t_1 =$	$t_2 =$	$t_3 =$	$t_1 =$	$t_2 =$	$t_3 =$

	1,4-Dioksan $M_{cz} = 88,11$ kg kmol ⁻¹			Octan etylu $M_{cz} = 88,11$ kg kmol ⁻¹			n-Heptan $M_{cz} = 100,2$ kg kmol ⁻¹		
Temperatura									
h_{mx} [m]									
d_{rx} [kg m ⁻³]									
σ_x [N m ⁻¹]									
V_m [m ³ kmol ⁻¹]									
P [kg ^{1/4} m ³ s ^{-1/2} kmol ⁻¹]									
P_{odd} [kg ^{1/4} m ³ s ^{-1/2} kmol ⁻¹]									

Tabela 1. Zależność napięcia powierzchniowego wody od temperatury $\sigma_w = f(t)$.¹⁾

t [°C]	σ_w [10 ³ N m ⁻¹]	t [°C]	σ_w [10 ³ N m ⁻¹]
0	75,626	55	66,894
5	74,860	60	66,040
10	74,113	65	65,167
15	73,350	70	64,274
20	72,583	75	63,393
25	71,810	80	62,500
30	71,035	85	61,687
35	70,230	90	60,684
40	69,416	95	59,763
45	68,592	100	58,802
50	67,799		

¹⁾ Dane zaczerpnięte z *Organic Solvents* ed. Wiley & Sons, Nowy York 1986.

Tabela 2. Parachory atomowe i poprawki na wiązania chemiczne.

Atomy	Wartość parachory 10 ⁴ [kg ^{1/4} m ³ s ^{-1/2} kmol ⁻¹]	Rodzaj wiązania	Wartość parachory 10 ⁴ [kg ^{1/4} m ³ s ^{-1/2} kmol ⁻¹]
C	8,5	wiązanie potrójne	82,9
H	30,4	wiązanie podwójne	41,3
N	22,2	pierścień trójczłonowy	29,7
O	35,6	pierścień czterocłonowy	20,6
S	85,7	pierścień pięciocłonowy	15,1
Cl	96,6	pierścień sześciocłonowy	10,8

Tabela 3. Zależność gęstości wody d_{rw} [kg m⁻³] od temperatury.

Zakres temperatury	Równanie prostej
15 – 35°C	$d_{rw} = (1,003158 - 0,0002498t_w)10^3$
35 – 55°C	$d_{rw} = (1,008879 - 0,0004170 t_w)10^3$
55 – 75°C	$d_{rw} = (1,015695 - 0,0005410 t_w)10^3$

Tabela 4. Zależność gęstości badanych cieczy d_{rx} [kg m⁻³] od temperatury.

Badana ciecz	Równanie prostej
1,4-dioksan	$d_{rx} = (1,05621 - 0,001128t_x)10^3$
octan etylu	$d_{rx} = (0,92624 - 0,001258t_x)10^3$
n-heptan	$d_{rx} = (0,70164 - 0,000877t_x)10^3$