

Ćwiczenie nr VI

PARACHORA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie parachor dla wybranych cieczy oraz porównanie ich z parachorami wyznaczonymi przez sumowanie parachor atomów i wiązań.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Siły kohezji, promień oddziaływania cząsteczkowego.
2. Definicje napięcia powierzchniowego:
 - a) za pomocą siły (jednostka),
 - b) za pomocą pracy (jednostka).
3. Zależność napięcia powierzchniowego cieczy od temperatury.
4. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego:
 - a) metoda kapilarnego wzniesienia,
 - b) metoda kroplowa (stalagmometryczna),
 - c) metoda maksymalnego ciśnienia baniek,
 - d) metoda odrywania pierścienia (tensjometryczna).
5. Parachora.
6. Addytywność.

Literatura obowiązująca:

1. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN Warszawa, 1979, str. 15–16; 18–28.
2. E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT Warszawa, 1998, str. 70–72.
3. Ćwiczenie nr VIII, część teoretyczna, rozdz. III.1–3.
4. J. Demichowicz-Pigoniowa, *Obliczenia fizykochemiczne*, PWN Warszawa, 1984, str. 259–260.
5. A. Danek, *Chemia fizyczna*, PZWL Warszawa, 1972, str. 444–445.

III. Część teoretyczna

III. 1. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury

Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury podał Eötvös, którą można przedstawić następująco:

$$\gamma \cdot V_m^{2/3} = k(T_C - T) \quad (1)$$

gdzie: V_m – molowa objętość cieczy; $V_m^{2/3}$ – powierzchnia kuli 1 mola cieczy; T_C – temperatura krytyczna (w tej temperaturze zanika menisk pomiędzy cieczą i jej parą); k – współczynnik proporcjonalności, który ma prawie stałą wartość dla większości cieczy nieasocjujących wynoszącą $2,1 \cdot 10^{-7}$ J/K (wymiar energii na kelwin, dżul/kelwin).

W przypadku cieczy ulegających asocjacji, np. woda, alkohole, kwasy organiczne, amidy i inne stała k jest znacznie mniejsza. Porównanie tych wartości umożliwia oszacowanie stopnia asocjacji.

Zależność napięcia powierzchniowego γ od temperatury jest liniową funkcją o współczynniku ujemnym, tzn. wraz ze wzrostem temperatury napięcie powierzchniowe maleje. Napięcie powierzchniowe zależy od energii przyciągania międzycząsteczkowego. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek cieczy, czyli większa liczba cząsteczek jest przenoszona z fazy objętościowej do fazy powierzchniowej (z głębi fazy na jej powierzchnię). Powoduje to zwiększenie powierzchni cieczy, któremu odpowiada zmniejszenie napięcia powierzchniowego.

Ramsay i Shields stwierdzili, że napięcie powierzchniowe zanika już w pobliżu temperatury krytycznej i zmodyfikowali równanie Eötvösa przedstawiając je w postaci:

$$\gamma \cdot V_m^{2/3} = k(T_C - T - 6) \quad (2)$$

III. 2. Zależność napięcia powierzchniowego od gęstości cieczy

Baczyński oraz McLeod podali empiryczną zależność między napięciem powierzchniowym cieczy i jej gęstością:

$$\gamma = c(d_c - d_p)^4 \quad (3)$$

gdzie: c – stała; d_c – gęstość cieczy, a d_p – gęstość pary.

III. 3. Parachora

Suggden w 1924 r. zaobserwował zależność stałej c w równaniu (3) od właściwości strukturalnych cząsteczki i dlatego zaproponował wielkość, którą nazwał **parachorą** P :

$$P = \frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{d_c - d_p} \quad (4)$$

gdzie: M – masa cząsteczkowa.

Biorąc pod uwagę fakt, że gęstość pary jest pomijalnie mała w porównaniu z gęstością cieczy równanie (4) można wyrazić w postaci:

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d_c} \quad (5)$$

Ponieważ

$$\frac{M}{d_c} = V_m \quad (6)$$

gdzie: V_m – objętość molowa cieczy, równanie (5) przyjmuje postać:

$$P = \gamma^{1/4} \cdot V_m \quad (7)$$

Parachorę można więc traktować jako objętość molową cieczy poprawioną dzięki uwzględnieniu efektu działania sił powierzchniowych.

Dla danej substancji parachora jest wielkością praktycznie niezależną od temperatury. Należy ona do wielkości addytywnych, to znaczy jej wielkość dla danego związku jest sumą parachor atomów i wiązań w cząsteczce zgodnie z równaniem:

$$P = \sum nP_a + \sum nP_w + \sum nP_p \quad (8)$$

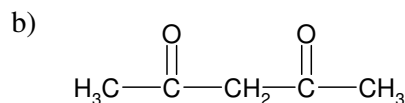
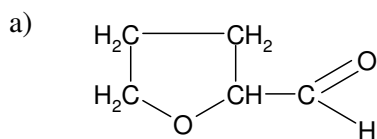
w którym: P_a , P_w i P_p oznaczają odpowiednio parachory atomów, wiązań i pierścieni w cząsteczce danego związku, a n ich liczbę.

Fakt ten można w pewnych przypadkach wykorzystać do ustalenia struktury związków organicznych, wyznaczając ich parachorę w sposób określony równaniem (5) lub (7) i porównując otrzymaną wartość z wartością znaną przez sumowanie parachor, występujących w proponowanych dla danego związku wzorach strukturalnych. Struktura, dla której parachora obliczona z równania (5) ma wartość najbardziej zbliżoną do znalezionej doświadczalnie z pomiaru napięcia powierzchniowego, gęstości i masy molowej jest najbardziej prawdopodobna, np. sumarycznemu wzorowi C_2H_6O można przypisać wzory: CH_3CH_2OH i CH_3OCH_3 , tzn. wzór alkoholu etylowego lub eteru dimetylowego. Ponieważ parachory

P_{CH_3} , P_{CH_2} , P_{OH} i P_{O} są różne, więc przez porównanie parachory wyznaczonej doświadczalnie z parachorą obliczoną (wartości parachor są stabelaryzowane) możemy badanemu związkowi przypisać właściwy wzór.

(Przykład: A. Danek, „Chemia fizyczna”)

Znając napięcie powierzchniowe związku o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ($\gamma = 0,0433$ N/m) oraz gęstość ($d = 1,1094 \cdot 10^3$ kg/m³), ustalić która z podanych niżej struktur jest właściwa: a) czy b)?



Wylicząc parachorę z danych doświadczalnych podstawionych do równania (5) otrzymamy:

$$P = (0,0433)^{1/4} \cdot \frac{100}{1,1094 \cdot 10^3} = 411,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}^{1/2}}$$

Korzystając z reguły addytywności i równania (8) dla struktury a) otrzymuje się parachorę w następujący sposób:

wartość parachory dla 5 atomów węgla	$5 \times 8,5 \cdot 10^{-4} = 42,5 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory dla 8 atomów wodoru	$8 \times 30,4 \cdot 10^{-4} = 243,2 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory dla 2 atomów tlenu	$2 \times 35,6 \cdot 10^{-4} = 71,2 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory wiązania podwójnego	$1 \times 41,3 \cdot 10^{-4} = 41,3 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory pierścienia pięcioczołowego	$1 \times 15,1 \cdot 10^{-4} = 15,1 \cdot 10^{-4}$

$$P = 413,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}^{1/2}}$$

a dla struktury b)

wartość parachory dla 5 atomów węgla	$5 \times 8,5 \cdot 10^{-4} = 42,5 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory dla 8 atomów wodoru	$8 \times 30,4 \cdot 10^{-4} = 243,2 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory dla 2 atomów tlenu	$2 \times 35,6 \cdot 10^{-4} = 71,2 \cdot 10^{-4}$
wartość parachory 2 wiązań podwójnych	$2 \times 41,3 \cdot 10^{-4} = 82,6 \cdot 10^{-4}$

$$P = 439,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}^{1/2}}$$

Z porównania wartości parachor obliczonych teoretycznie i wyznaczonych doświadczalnie wynika, że właściwą strukturą dla badanego połączenia jest struktura a).

III.4. Metoda kropłowa (stalagmometryczna) pomiaru napięcia powierzchniowego

Jest to jedna z najdokładniejszych i najbardziej dogodnych metod pomiaru napięcia powierzchniowego. Polega na wyznaczeniu masy kropli (lub jej objętości) wypływającej z rurki kapilarnej stalagmometru z płaskim lub stożkowym końcem. Podstawą do opracowania tej metody był wzór Tate'a, wiążący ciężar kropli W z napięciem powierzchniowym cieczy γ :

$$W = 2\pi r \gamma \quad (9)$$

gdzie: r – wewnętrzny promień kapilary.

W rzeczywistości ciężar kropli W jest mniejszy i wynosi W' , co wynika z procesu formowania się kropli na końcu kapilary. Harkins i Brown wprowadzili współczynnik f , który jest funkcją wewnętrznego promienia kapilary, objętości odrywającej się kropli (v) oraz pewnej stałej (a) charakterystycznej dla danego stalagmometru. W związku z tym $f = f(r, a, v)$, a W' można przedstawić następująco:

$$W' = 2\pi r \gamma f \quad (10)$$

Równocześnie $W' = m \cdot g$ (m – masa kropli, g – przyspieszenie ziemskie), a zatem:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2\pi r \cdot f} \quad (11)$$

Ponieważ $m = v \cdot d$, a $k = 2\pi r \cdot f$ (stała dla danego stalagmometru), równanie można zapisać w postaci:

$$\gamma = \frac{v \cdot d \cdot g}{k} \quad (12)$$

Jeżeli ze stalagmometru wyciekło $V \text{ cm}^3$ cieczy, co dało n kropli cieczy, to masa jednej kropli wynosi $m = \frac{V \cdot d}{n}$, czyli:

$$\gamma = \frac{V \cdot d \cdot g}{n \cdot k} \quad (13)$$

Często pomiary napięcia powierzchniowego wykonuje się jako pomiary względne, przyjmując jako ciecz odniesienia wodę, dla której napięcie powierzchniowe zostało zmierzone w szerokim zakresie temperatur.

Zatem, napięcie powierzchniowe dla wody wynosi:

$$\gamma_w = \frac{V \cdot d_w \cdot g}{n_w \cdot k} \quad (14)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_w} = \frac{\frac{V \cdot d \cdot g}{n \cdot k}}{\frac{V \cdot d_w \cdot g}{n_w \cdot k}} = \frac{d \cdot n_w}{n \cdot d_w} \quad (15)$$

stąd:

$$\gamma = \gamma_w \cdot \frac{d \cdot n_w}{d_w \cdot n} \quad (16)$$

gdzie: n_w , d_w i γ_w oznaczają liczbę kropeł, gęstość i napięcie powierzchniowe cieczy wzorcowej – wody, n , d i γ są liczbą kropeł, gęstością i napięciem powierzchniowym badanej cieczy.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: stalagmometr.
2. Sprzęt:
 - suszarka,
 - nasadka do pipet,
 - naczynko na ciecz,
 - bibuła.
3. Odczynniki:
 - aceton,
 - oktan,
 - C_6H_{12} ,
 - octan etylu,
 - $C_4H_8O_2$,
 - izobutylometryloketon,
 - metanol,
 - woda.

B. Program ćwiczenia

1. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego badanych cieczy organicznych metodą stalagmometryczną porównawczą.
2. Obliczenie na podstawie zmierzonych wartości napięcia powierzchniowego eksperymentalnych wartości parachor badanych cieczy.
3. Obliczenie teoretycznych wartości parachor dla danych cieczy przez zsumowanie parachor atomów i wiązań w cząsteczkach tych cieczy.
4. Ustalenie prawidłowej struktury związku na podstawie zmierzonych napięć powierzchniowych.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

Metodą stalagmometryczną należy zmierzyć napięcie powierzchniowe dla następujących cieczy: acetonu, oktanu, C_6H_{12} , octanu etylu, $C_4H_8O_2$, metanolu, izobutylometryloketonu i wody.

W tym celu należy:

- stopkę stalagmometru zanurzyć w badanej cieczy i napełnić stalagmometr cieczą 1 cm powyżej bańki,
- pod stopkę stalagmometru podstawić naczynko,
- wyznaczyć **trzykrotnie** dla tej samej objętości cieczy liczbę kropeł wpływających ze stalagmometru.

**Przed wprowadzeniem do stalagmometru badanej cieczy
musi być on dokładnie umyty, przepłukany acetonem i wysuszony.**

D. Opracowanie wyników i wnioski

1. Korzystając z równania (16) obliczyć napięcia powierzchniowe badanych cieczy. Gęstości badanych cieczy w temp. 20⁰C zebrane są w tabeli I. Napięcie powierzchniowe wody w temp. 20⁰C wynosi $\gamma_w = 72,75$ mN/m.
2. Obliczyć parachory badanych cieczy wykorzystując równanie (5) i porównać z wartościami otrzymanymi przez zsumowanie parachor atomów i wiązań w cząsteczkach tych cieczy (równanie (8)), w oparciu o dane zawarte w tabeli II.

Tabela I. Gęstości badanych cieczy w temperaturze 20⁰C.

Ciecz	Gęstość, $d^{20} \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
aceton	0,7899
oktan	0,7027
C ₆ H ₁₂	0,7791
oktan etylu	0,9010
C ₄ H ₈ O ₂	1,0337
metanol	0,7915
izobutylometyloketon	0,8000
woda	0,9992

Tabela II. Parachory atomowe i parachory wiązań, $[P]$ – w $10^{-4} \frac{\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}^{1/2}}$

Atom	P	Atom	P	Atom	P	Wiązanie	P
C	8,5	P	67,0	Se	111,1	pojedyncze	0
H	30,4	F	45,7	Si	44,5	podwójne	41,3
H w OH	20,1	Cl	96,5	As	89,1	potrójne	82,9
O	35,6	Br	120,9	Sb	117,3	pierścień 3-członowy	29,7
N	22,2	I	161,8	Sn	102,9	4-członowy	20,6
S	85,7	B	29,2	Hg	122,2	5-członowy	15,1
						6-członowy	10,8
						O ₂ w estrach i kwasach	106,7

3. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawień w tabeli:

Nazwa substancji	Ilość kropli	Napięcie powierzchniowe [N/m]	Parachora $\left[\frac{\text{kg}^{1/4} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}^{1/2}} \right]$	
			eksperymentalna	obliczona

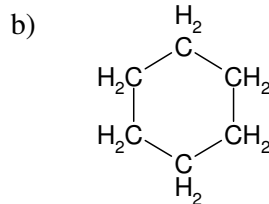
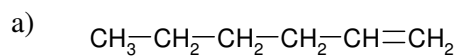
4. Wyciągnąć wnioski odnośnie addytywności parachor badanych cieczy.

5. Na podstawie zmierzonych wartości napięć powierzchniowych związków o sumarycznym wzorze:

a) C_6H_{12} b) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

ustalić, która z podanych niżej struktur jest właściwa:

C_6H_{12}



$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

