

**Wyznaczanie momentu dipolowego cieczy polarnych**

**ćwiczenie nr 15**

*opracował dr P. Góralski*

**Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia**

1. Polaryzacja jako zjawisko fizyczne i wielkość fizykochemiczna.
2. Względna przenikalność elektryczna substancji.
3. Moment dipolowy – definicja, jednostki, związek z budową cząsteczki, metody wyznaczania.

**Literatura**

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 2005.
4. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
5. Barrow G., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.

**Celem ćwiczenia jest wyznaczenie momentu dipolowego kilku cieczy polarnych metodą Onsagera.**

Metoda ta pozwala w uproszczony sposób wyznaczyć moment dipolowy  $\mu$  czystych cieczy polarnych wg. następującego równania:

$$\mu^2 = \frac{9kT\varepsilon_0}{N_A} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)M}{d\varepsilon(n^2 + 2)^2} \quad (1)$$

gdzie:  $M$ ,  $d$  – masa molowa i gęstość cieczy polarnej,  $\varepsilon$ ,  $n$  – jej stała dielektryczna oraz współczynnik załamania światła,  $k$  – stała Boltzmanna,  $T$  – temperatura w skali bezwzględnej,  $N_A$  – liczba Avogadro,  $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni.

Równanie Onsagera wynika z przybliżonego założenia, że cząsteczka badanej cieczy jest dipolem znajdującym się w sferycznej jamie. Z dipoli takich składa się cały rozpuszczalnik, a pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika nie występują wzajemne oddziaływania. Wartości  $\mu$  uzyskane na podstawie tej metody wykazują dokładność  $\pm 0,2$  D.

### **Układ pomiarowy**

Pomiary gęstości  $d$ , współczynnika załamania światła  $n$  oraz względnej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$  badanych cieczy wykonywane są w temperaturze otoczenia  $t$ .

Do pomiaru gęstości cieczy polarnych  $d$  stosowany jest zwykły piknometr, zaopatrzony w korek z kapilarą.

Współczynnik załamania światła badanych substancji  $n$  wyznacza się przy użyciu refraktometru Abbego. Zasada działania tego przyrządu oparta jest na pomiarze kąta granicznego. (Szczegółowy opis refraktometru Abbego można znaleźć w instrukcji do ćwiczenia *Refrakcja dwuskładnikowych roztworów cieczy organicznych*).

Pomiar stałej dielektrycznej cieczy  $\varepsilon$  metodą mostkową polega na zmierzeniu pojemności elektrycznej wycechowanego kondensatora z badaną substancją między okładkami. Pomiaru tego można dokonać za pomocą uniwersalnego mostka RLC. Niezależnie od typu stosowanego układu mierzącego, przed przystąpieniem do pomiarów należy kondensator wycechować. W tym celu mierzy się dwukrotnie jego pojemność: raz, gdy jest pusty (zawiera tylko powietrze pomiędzy okładkami), a następnie gdy napełniony jest cieczą wzorcową. W przypadku kondensatora pustego zakłada się, że względna przenikalność elektryczna powietrza jest równa względnej

przenikalności elektrycznej próżni i wynosi 1. Zmierzona pojemność takiego kondensatora  $C_p$  stanowi sumę pojemności czynnej  $C_0$  (między okładkami kondensatora) i pojemności biernej, resztkowej  $C_L$  warunkowanej przez przewody, ich izolację, itp. Można więc napisać:

$$C_p = C_0 + C_L \quad (2)$$

Po wprowadzeniu cieczy wzorcowej między okładki kondensatora, pojemność części czynnej wzrośnie  $\epsilon_w$ -krotnie, a biernej pozostanie bez zmian. Pojemność kondensatora wypełnionego cieczą wzorcową  $C_w$  przedstawia zależność:

$$C_w = \epsilon_w C_0 + C_L \quad (3)$$

Jako cieczy wzorcowej można użyć roztworu cykloheksanu nasyconego wodą. Rozwiązanie układu równań (2) i (3) umożliwi uzyskanie wartości pojemności czynnej  $C_0$  oraz biernej  $C_L$ , charakterystycznych dla danego kondensatora. Po wprowadzeniu między okładki kondensatora cieczy badanej o względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon_x$ , pojemność kondensatora wynosi  $C_x$ . Spełniona jest wówczas zależność:

$$C_x = \epsilon_x C_0 + C_L \quad (4)$$

Znając  $C_0$ ,  $C_L$  oraz  $C_x$ , z równania (4) można obliczyć poszukiwaną wartość względnej przenikalności elektrycznej badanej substancji  $\epsilon_x$ .

### **Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:**

chloroform (I), eter dwu-*n*-butylowy (II), cykloheksan nasycony wodą destylowaną, woda destylowana,  
piknometr, pipeta automatyczna (5 cm<sup>3</sup>), bibuła, gruszka gumowa.

### **Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów**

#### *I. Wyznaczanie gęstości cieczy $d$ i współczynnika załamania światła $n$*

1. Pusty, suchy piknometr zważyć na wadze analitycznej z dokładnością  $\pm 0,0002$  g i zanotować jego masę  $m_p$ .
2. Zważyć piknometr napełniony chloroformem (I), a następnie eterem dwu-*n*-butylowym (II). Zanotować masy piknometrów z obu cieczami:  $m_{(I)}$  i  $m_{(II)}$  oraz ich masy molowe  $M_{(I)}$  i  $M_{(II)}$

*Nadmiar cieczy wypełniającej kapilarę w korku piknometrów należy usunąć bibułą.*

*Piknometr przed napełnieniem badaną cieczą powinien być starannie wysuszony.*

3. Na końcu zważyć piknometr napelniony wodą destylowaną i zanotować jego masę  $m'_p$  w temperaturze pomiaru  $t$ .
4. Przy użyciu refraktometru Abbego zmierzyć współczynniki załamania światła chloroformu, a następnie eteru dwu- $n$ -butylowego:  $n_{(I)}$  i  $n_{(II)}$  w temperaturze  $t$ .
5. Uzyskane wyniki pomiarów (dotyczące części I), zamieścić w poniższej tabeli.

Tabela wyników pomiarów

$t$ [°C]	$m_p$ [kg]	$m'_p$ [kg]	$M$ [kg]	$d$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$V$ [m <sup>3</sup> ]	$m_{(I)}$ [kg]	$m_{(II)}$ [kg]	$M_{(I)}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_{(II)}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$n_{(I)}$	$n_{(II)}$

## II. Wyznaczanie względnej przenikalności elektrycznej cieczy

**Uwaga !** *Przed rozpoczęciem pomiarów włączyć wyciąg. Badane ciecze organiczne są szkodliwe – należy unikać bezpośredniego kontaktu oraz wdychania oparów, szczególnie podczas osuszania celi pomiarowej.*

*Dla uniknięcia zanieczyszczenia odczynników wodą, pomiar pojemności kondensatora z cieczą wzorcową należy wykonać jako ostatni*

1. Osuszyć wnętrze kondensatora pomiarowego za pomocą dmuchawy, zakryć teflonową pokrywą i wyznaczyć jego pojemność. Odczekać kilka minut. W trakcie odczytywania pojemności kondensatora [pF], *nie należy* dotykać powierzchni naczynia pomiarowego oraz przewodów elektrycznych; może wywołać to zmianę pojemność. Za pojemność kondensatora uznać średnią z 10 kolejnych odczytów. Wyznaczona wartość  $C_p$  [pF] odpowiada pojemności kondensatora powietrznego (pustego).
2. Zdjąć pokrywę kondensatora i do jego wnętrza wlać 13.5 cm<sup>3</sup> badanego rozpuszczalnika. Do tego celu najwygodniej jest użyć 3-krotnie pipetę automatyczną nastawioną na 4,5 cm<sup>3</sup>. Po kilkuminutowym okresie potrzebnym na wyrównanie się temperatury, dokonać odczytu pojemności kondensatora  $C_x$ , analogicznie jak w punkcie 1.

3. Opróżnić kondensator przez wężyk zamocowany w dnie kondensatora. Po pomiarze ciecz należy wlać do odpowiedniej buteleczki z napisem „zlewki + nazwa cieczy”.
4. W celu dokładnego usunięcia resztek badanego rozpuszczalnika należy:
  - a) zdjąć pokrywę kondensatora i przy pomocy strumienia powietrza z dmuchawy osuszyć jego powierzchnię,
  - b) wężyk odpływowy utrzymywać przez okres kilku minut w pozycji umożliwiającej spłynięcie resztek cieczy do butelki ze zlewkami

*Kondensator jest suchy, jeżeli jego pojemność powróci do wartości odczytanej w punkcie 1 (z dokładnością  $\pm 0,2$  pF). Jeżeli pojemność pustego kondensatora wraz z pokrywą odbiega od wartości pierwotnej o więcej niż 0.2 pF (np. przypadku rozpuszczalników trudniej lotnych), to należy przemyć go cykloheksanem (3–4 cm<sup>3</sup>) i osuszyć. Użyty do przemywania cykloheksan wlać do butelki „cykloheksan zlewki”.*
5. Wyznaczyć pojemności  $C_x$  dla wszystkich badanych cieczy organicznych, powtarzając czynności opisane w punktach 2 i 3.
6. Wyznaczyć pojemność  $C_w$  cykloheksanu nasyconego wodą, w celu wykalibrowania celi pomiarowej. Do pomiaru pobrać ciecz z **górnjej** warstwy (dolną warstwę stanowi woda nasycona cykloheksanem) tak, aby nie dostał się do niej roztwór z dolnej warstwy.
7. Wyniki pomiarów (dotyczące części II) zamieścić w poniższej tabeli.

Tabela wyników pomiarów

$C_p$ [pF]	$C_w$ [pF]	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ [deg <sup>-1</sup> ]	$C_{(I)}$ [pF]	$C_{(II)}$ [pF]
		$-1,5 \cdot 10^{-3}$		

### Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Na podstawie wyznaczonej masy wody  $m$  oraz jej gęstości  $d$  w danej temperaturze  $t$  (Tabela 1), obliczyć objętość piknomietru  $V$ . Temperaturę przeliczyć na  $T$  [K].

- Znając masę chloroformu  $m_{(I)}$  i eteru dwu-n-butyłowego  $m_{(II)}$  oraz objętość piknometru  $V$ , wyznaczyć gęstości obu cieczy  $d_{(I)}$  i  $d_{(II)}$ .
- Wiedząc, że względna przenikalność elektryczna cieczy wzorcowej (cykloheksanu nasyconego wodą) w temperaturze 20°C [293 K] wynosi 2,026, a jej temperaturowy współczynnik  $\frac{d\varepsilon}{dT} = -1,5 \cdot 10^{-3} [\text{deg}^{-1}]$ , obliczyć wartość stałej dielektrycznej wzorca  $\varepsilon_w$  w temperaturze pomiaru  $T$ .
- Obliczyć pojemność czynną  $C_0$  i bierną  $C_L$  kondensatora korzystając z układu równań (21) i (22).
- Z przekształconego równania (23) obliczyć poszukiwane wartości względnej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_{(I)}$  i  $\varepsilon_{(II)}$  badanych cieczy polarnych.
- Na podstawie równania Onsagera (19), obliczyć moment dipolowy chloroformu i eteru dwu-n-butyłowego w C·m pamiętając, że: stała Boltzmana  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ , przenikalność dielektryczna próżni  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ .
- Obliczone wartości momentu dipolowego obu cieczy  $\mu$  [C·m] wyrazić w debajach [D] i porównać z danymi literaturowymi. Czym mogą być spowodowane rozbieżności między wynikami otrzymanymi metodą Onsagera a danymi literaturowymi uzyskanymi na innej drodze?

Tabela wyników obliczeń

$T$ [K]	$d_{(I)}$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$d_{(II)}$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon_w$	$C_0$ [pF]	$C_L$ [pF]	$\varepsilon_{(I)}$	$\varepsilon_{(II)}$	$\mu_{(I)}$ [C·m]	$\mu_{(I)}$ [C·m]	$\mu_{(I)}$ [D]	$\mu_{(I)}$ [D]

Tabela 1. Gęstość wody w kilku temperaturach

$t$ [°C]	$d$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$t$ [°C]	$d$ [kg m <sup>-3</sup> ]
17	998,77	21	997,99
18	998,60	22	997,77
19	998,41	23	997,54
20	998,21	24	997,30