



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις

Άσκηση 2: Προσδιορισμός μοριακής μάζας με ζεσεοσκοπία

Αθανάσιος Τσεκούρας

Τμήμα Χημείας

1. Θεωρία	3
2. Μετρήσεις	4
3. Επεξεργασία Μετρήσεων	4

1. Θεωρία

Το σημείο ζέσεως συστήματος ενός συστατικού καθορίζεται από την εξωτερική πίεση (βλέπε άσκηση 1β). Η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων άλλων, μη πτητικών συστατικών επιφέρει μείωση του χημικού δυναμικού του κύριου συστατικού (διαλύτη), επομένως μείωση της τάσεως ατμών του και κατά συνέπεια αύξηση του σημείου ζέσεώς του.

Το χημικό δυναμικό μ του διαλύτη (συστατικό με δείκτη 1) σε υγρό διάλυμα υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (1)$$

με κατάσταση αναφοράς τον καθαρό διαλύτη όπου

$$\mu_1^*(l) = \mu_1(g) \quad (2)$$

και x_1 το γραμμομοριακό του κλάσμα στο διάλυμα.

Όταν το διάλυμα είναι σε ισορροπία με την αέρια φάση,

$$\mu_1(l) = \mu_1(g) \quad (3)$$

δηλαδή

$$\mu_1(g) - \mu_1^*(l) = RT \ln x_1 \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\mu_1(g) - \mu_1^*(l)}{RT} \quad (4)$$

Η διαφορά του αριθμητή του αριστερού μέλους είναι η γραμμομοριακή μεταβολή ενέργειας Gibbs του διαλύτη, δηλ. $\Delta\mu_{vap}$. Η παραγωγή της (4) δίνει την εξάρτηση του x_1 από την θερμοκρασία, η οποία ως θερμοκρασία ισορροπίας των 2 φάσεων αποτελεί το σημείο ζέσεως του διαλύματος στην επιλεγμένη πίεση.

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \frac{\Delta\mu_{vap}}{T}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta h_{vap}}{T^2} \right) = -\frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \quad (5)$$

όπου η εμφάνιση της ενθαλπίας εξατμίσεως Δh_{vap} οφείλεται σε κατάλληλη σχέση Gibbs-Duhem.

Ολοκλήρωση της (5) μεταξύ των καταστάσεων με $x_1 = 1$ (όπου T είναι T_0 , το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη) και κάποιου διαλύματος οδηγεί στο ζητούμενο αποτέλεσμα:

$$\ln x_1 - \ln 1 = \frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta h_{vap}}{RTT_0} (T_0 - T) \quad (6)$$

Αν το διάλυμα αποτελείται από 2 συστατικά, $x_1 + x_2 = 1$. Με αντικατάσταση του x_2 στο αριστερό μέλος της (6) και ανάπτυξη σε σειρά Maclaurin από την οποία κρατούμε μόνο τον πρωτοβάθμιο όρο προκύπτει:

$$-x_2 = \frac{\Delta h_{vap}}{RTT_0} (T_0 - T) \Rightarrow T - T_0 = \frac{RTT_0}{\Delta h_{vap}} x_2 \quad (7)$$

η οποία για μικρές αποκλίσεις της T από την T_0 και χρήση της μοριακότητας κατά μάζα m δίνει:

$$\Delta T = T - T_0 \approx \frac{RT_0^2 M}{\Delta h_{vap}} m \quad (8)$$

Συνεπώς η αύξηση του σημείου ζέσεως σε αραιά διαλύματα περιγράφεται από την απλή σχέση:

$$\Delta T = T - T_0 = K_b m \quad (9)$$

όπου T_0 είναι το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη, m η μοριακή κατά μάζα συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών (molality) και η σταθερά ζεσεοσκοπίας K_b δίνεται από τη σχέση:

$$K_b = \frac{RT_0^2 M}{\Delta h_{vap}} \quad (10)$$

R είναι η σταθερά των αερίων ($R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), M η μοριακή μάζα του διαλύτη και Δh_{vap} η γραμμομοριακή του ενθαλπία εξατμίσεως. Για το νερό $K_b = 0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Στην συγκέντρωση συνυπολογίζονται όλα τα διαλυμένα σωματίδια είτε προέρχονται από ουδέτερα μόρια είτε από ιόντα. Σε περίπτωση μερικού ιοντισμού ή μερικής διαστάσεως, συγκρίνουμε την φαινόμενη μοριακή μάζα, που υπολογίζεται από την διαλυμένη μάζα και την μεταβολή του σημείου ζέσεως, με την (γνωστή) πραγματική μοριακή μάζα και προσδιορίζουμε τον βαθμό διαστάσεως της διαλυμένης ουσίας.

2. Μετρήσεις

Λαμβάνονται από μία σειρά μετρήσεων για αυξανόμενες συγκεντρώσεις μιας γνωστής και μιας άγνωστης ουσίας ως εξής:

Σε καθαρό, θερμικά μονωμένο δοχείο (Dewar) τοποθετούνται περίπου $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Το πώμα του δοχείου έχει οπές για την εισαγωγή θερμού ατμού από θερμαινόμενη σφαιρική φιάλη, για την εξαγωγή περίσσειας ατμού και για την είσοδο διαφορικού θερμομέτρου Beckman [το οποίο μετρά με ακρίβεια 0.01 K διαφορές θερμοκρασίας σε προεπιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών εύρους 5 K]. Όταν επέλθει βρασμός στο δοχείο, γεγονός που πιστοποιείται από την έξοδο ατμού από το δοχείο και συμπύκνωση σταγονιδίων στα ψυχρά τοιχώματα του γυάλινου σωλήνα της εξαγωγής, καταγράφεται η (διαφορική) θερμοκρασία (T_1).

Αποσυνδέεται η παροχή ατμού, προστίθεται στο υγρό ζυγισμένη ποσότητα (w_i) μιας ουσίας ($1-2 \text{ g}$, με ακρίβεια $\pm 0.01 \text{ g}$), επαναλαμβάνεται η θέρμανση, καταγράφεται νέο σημείο ζέσεως (T_i) και μετά την διακοπή της θερμάνσεως ζυγίζεται το δοχείο (W_i) (με πώμα, αλλά χωρίς το θερμομέτρο). Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δυο φορές με προσθήκες της ίδιας ουσίας. Στο τέλος ζυγίζεται το δοχείο χωρίς διάλυμα (W_0).

Όλα τα προηγούμενα στάδια επαναλαμβάνονται εξ αρχής μετά από έκπλυση του δοχείου ώστε να μετρηθεί η αύξηση του σημείου ζέσεως σε διαλύματα της δεύτερης ουσίας. Και εδώ χρειάζεται το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη και το απόβαρο του δοχείου.

Ένα δοχείο εφοδιασμένο με θερμομέτρο υδραργύρου και μανόμετρο περιέχει μικρή ποσότητα υγρού (συνήθως νερού). Το δοχείο θερμαίνεται εξωτερικά με θερμαντική αντίσταση. Καταγράφονται οι τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας. Διακόπτετε την θέρμανση όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 180°C . Η καταγραφή μετρήσεων συνεχίζεται καθώς η θερμοκρασία εξακολουθεί να ανεβαίνει για λίγο ακόμη και καθώς μειώνεται ως την αρχική τιμή της.

3. Επεξεργασία Μετρήσεων

Για καθεμιά από τις 2 σειρές μετρήσεων ακολουθείται η ίδια διαδικασία για τον προσδιορισμό του πραγματικής ή φαινόμενης μοριακής μάζας.

Σύμφωνα με τη σχέση (9), οι μετρήσεις έχουν την μορφή

$$T = T_0 + K_b m \quad (11)$$

Από τον ορισμό της μοριακότητας

$$m = \frac{n_x}{m_w} = \frac{m_x}{M_x m_w} \quad (12)$$

όπου ο δείκτης x υποδηλώνει την διαλυμένη ουσία και w τον διαλύτη. m_x είναι η εκάστοτε συνολική μάζα της διαλυμένης ουσίας. Η μάζα του διαλύτη m_w προκύπτει από την αφαίρεση της μάζας του δοχείου (W_0) και της διαλυμένης ουσίας (m_x) από την ολική μάζα (W_i).

$$m_w = W_i - m_x - W_0 \quad (13)$$

Από τις σχέσεις (11) και (12) φαίνεται ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ σημείου ζέσεως και του λόγου της μάζας της διαλυμένης ουσίας προς την μάζα του διαλύτη:

$$T = T_0 + \frac{K_b}{M_x} \frac{m_x}{m_w} \quad (14)$$

δηλαδή, η γραφική παράσταση των μετρήσεων θερμοκρασίας ($y_i = T_i$) συναρτήσει του λόγου $x_i = \frac{m_x}{m_w}$

έχει κλίση

$$a = \frac{K_b}{M_x} \quad (15)$$

από την οποία μπορεί να προσδιορισθεί η μοριακή μάζα M_x .

Γι' αυτό συμπληρώνεται ο πίνακας για καθεμιά από τις δύο ουσίες:

α/α	T_i (K)	w_i (g)	W_i (g)	m_x (g)	m_w (g)	x_i
1		0		0		0
2						
3						
4						

Κατασκευάζεται το διάγραμμα $T_i = f(x_i)$. Προσδιορίζεται η κλίση a είτε γραφικά είτε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Υπολογίζεται η μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας με τη βοήθεια της σχέσης (15) για τα διαλύματα των 2 ουσιών.

Στην περίπτωση της γνωστής ουσίας ο λόγος i της πραγματικής προς την φαινόμενη μοριακή μάζα ονομάζεται λόγος van't Hoff και ισούται με τον μέσο αριθμό σωματίων που προκύπτουν ανά μόριο.

$$i = \frac{M_\pi}{M_\phi} = \nu\alpha + (1 - \alpha) = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (16)$$

όπου ν ο αριθμός σωματιδίων που προκύπτουν από πλήρη διάσπαση των μορίων και α ο βαθμός διαστάσεως στο διάλυμα. Από τη σχέση (16) προκύπτει η

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} \quad (17)$$

με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζεται ο (μέσος) βαθμός διαστάσεως της γνωστής ουσίας στο νερό σε θερμοκρασία περί το σημείο ζέσεως του νερού.

Αν το διάγραμμα αποκλίνει πολύ από ευθεία παρόλο που οι τιμές των θερμοκρασιών είναι σε ομαλή ακολουθία, αναζητούμε κάποιο σφάλμα στις πράξεις. Κάνουμε το ίδιο, αν ο βαθμός διαστάσεως δεν είναι μεταξύ 0 και 1.

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αθανάσιος Τσεκούρας, 2015.

Αθανάσιος Τσεκούρας. «Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις. Προσδιορισμός μοριακής μάζας με ζεσεοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM107>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

