

### Ατμοσφαιρική υγρασία και σφάλματα στον προσδιορισμό πυκνοτήτων.

Στην εργαστηριακή άσκηση προσδιορισμού του μερικού γραμμομοριακού όγκου μιγμάτων χρησιμοποιείται πυκνόμετρο τύπου ταλαντωτή όπου η βαθμονόμηση γίνεται με δύο πρότυπα πυκνότητας. Εξετάζουμε τα συστηματικά σφάλματα κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας δειγμάτων εξαιτίας παραβλέψεως των πειραματικών συνθηκών κατά την βαθμονόμηση. Τα συνήθη πρότυπα είναι το νερό και ο αέρας. Η χρήση του νερού δεν αναμένεται να συνεισφέρει κανένα συστηματικό σφάλμα, αν είναι μετρημένη σωστά η θερμοκρασία του κατά την εκτέλεση της μέτρησης, διότι υπάρχουν ακριβείς αναλυτικοί πίνακες με τις τιμές της πυκνότητας.

Η πυκνότητα του αέρα δεν είναι καταγεγραμμένη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (και της πίεσως), αλλά υπολογίζεται με βάση την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Η χρήση της εξίσωσης αυτής είναι δικαιολογημένη διότι τα συστατικά του αέρα είναι αέρια τα οποία συμπεριφέρονται αρκετά ιδανικά στις συνήθεις συνθήκες. Εκτός από την πίεση και την θερμοκρασία είναι απαραίτητη η γνώση της σύστασης του αέρα για να εξαχθεί η μέση μοριακή μάζα του μίγματος. Η σύσταση του αέρα είναι γνωστή με αρκετή ακρίβεια, αλλά ένα συστατικό του, το νερό υπό μορφή υγρασίας, δεν έχει σταθερή τιμή, γι' αυτό στην βιβλιογραφία δίνονται τιμές για **ξηρό** αέρα.

Μια ημέρα η θερμοκρασία στο ύπαιθρο ήταν 20°C, η σχετική υγρασία εκεί 70%, η ατμοσφαιρική πίεση 741 torr και η θερμοκρασία του πυκνομέτρου 29.3°C. Η τιμή T του πυκνομέτρου για το νερό βρέθηκε 42500, για τον αέρα 35400 και για ένα άγνωστο δείγμα 42100. Να εκτιμηθούν τα εξής: α) Η μέση μοριακή μάζα και η πυκνότητα του αέρα, αν υποθεθεί ότι είναι ξηρός. β) Η τάση ατμών του νερού στον εργαστηριακό χώρο. γ) Η πραγματική μέση μοριακή μάζα και η πραγματική πυκνότητα του αέρα. δ) Το σφάλμα στον προσδιορισμό της άγνωστης πυκνότητας αν δεν ληφθεί υπόψιν η υγρασία του αέρα.

α) Εντοπίζουμε στην βιβλιογραφία την σύσταση του ξηρού αέρα (% κατ'όγκο) [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83<sup>rd</sup> Ed., David R. Lide, Editor, 2002, 14-19] και τις αντίστοιχες ατομικές ή μοριακές μάζες [ibid. 11-51 – 11-111]:

N <sub>2</sub>	78.084	28.0134
O <sub>2</sub>	20.9476	31.9988
Ar	0.934	39.948
CO <sub>2</sub>	0.0314	44.0095
Ne	0.001818	20.1797
He	0.000524	4.002602
CH <sub>4</sub>	0.0002	16.04246
Kr	0.000114	83.80
H <sub>2</sub>	0.00005	2.01588
Xe	0.0000087	131.293

Η μέση μοριακή μάζα του αέρα δίνεται από τη σχέση  $M = \sum_i M_i x_i = 28.964426 \text{ g mol}^{-1}$ .

Η πυκνότητα υπολογίζεται με την βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \Rightarrow \rho = \frac{741 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times 28.964426 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times 302.45 \text{ K}} \Rightarrow$$

$$\rho_{\text{αέρα}} = 1138 \text{ g m}^{-3}.$$

Γενικά, αν θέσουμε  $T = \theta + 273.15 \text{ K}$ , προκύπτει:

$$\rho = \frac{1292.247 \text{ g m}^{-3}}{1 + 0.003661\theta} \frac{P}{76 \text{ cmHg}} = \frac{0.001292247 \text{ g cm}^{-3}}{1 + 0.003661\theta} \frac{P}{76 \text{ cmHg}}$$

β) Στο ύπαιθρο γίνονται μετεωρολογικές παρατηρήσεις βάσει των οποίων μπορούμε να ξέρουμε την περιεκτικότητα του αέρα σε νερό. Ο αέρας μέσα και έξω από το κτήριο έχει διαφορετική θερμοκρασία (ιδίως μέσα στο πυκνόμετρο), αλλά η (ατμοσφαιρική) πίεση είναι η ίδια και η περιεκτικότητα του αέρα σε νερό (δηλ. η τάση ατμών του νερού) επίσης ίδια. Βάσει της βιβλιογραφίας [ibid. 6-10] η τάση (κορεσμένων) ατμών του νερού σε 20°C είναι 2.3388 kPa. Με σχετική υγρασία 70% η τάση ατμών του νερού είναι 1.637 kPa.

γ) Η ολική πίεση είναι  $\frac{741}{760} \times 101325 \text{ Pa} = 98.8 \text{ kPa}$ , άρα το νερό αποτελεί το

$a = \frac{1.637}{98.8} = 1.657\%$  του αέρα. Η πραγματική μέση μοριακή μάζα του αέρα είναι:

$$M_{\pi} = M(1-a) + M_{H_2O}a = 28.9644 \times (1-0.01657) + 18.0153 \times 0.01657 = 28.783 \text{ g mol}^{-1}$$

άρα παρατηρείται μια μείωση της μέση μοριακής μάζας του αέρα κατά  $0.184 \text{ g mol}^{-1}$  ή 0.63%.

Επαναλαμβάνοντας τον υπολογισμό της πυκνότητας του αέρα με την νέα τιμή M, βρίσκουμε ότι  $\rho_{\pi} = 1131 \text{ g m}^{-3}$ .

δ) Η εξίσωση που συνδέει τις μετρήσεις T του πυκνομέτρου με τις αντίστοιχες τιμές πυκνότητας είναι  $\frac{\rho - \rho_1}{T^2 - T_1^2} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1^2 - T_2^2}$ , όπου με δείκτες 1 και 2 συμβολίζουμε τις τιμές των

προτύπων και χωρίς δείκτη τις τιμές του αγνώστου. Επομένως:

$$\rho = \rho_1 + \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2^2 - T_1^2} (T^2 - T_1^2)$$

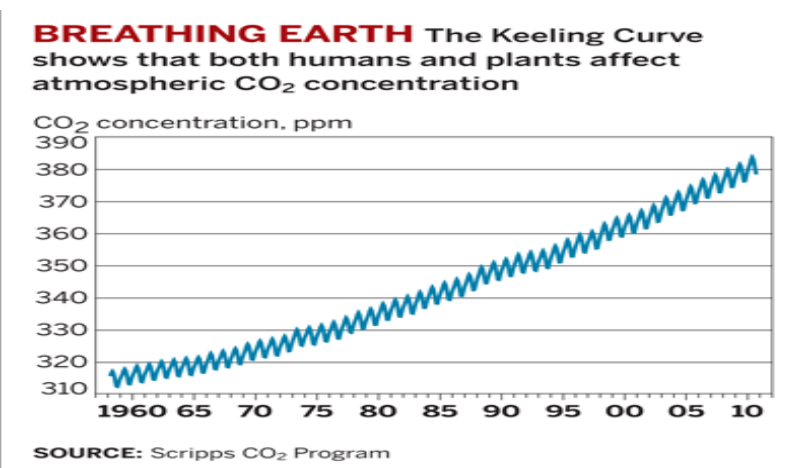
Η πυκνότητα του νερού στους 29.3°C είναι  $995.8603 \text{ kg m}^{-3}$ . Αντικαθιστώντας τις τιμές για ξηρό αέρα προκύπτει  $\rho = 0.934999676 \text{ g cm}^{-3}$ , ενώ με υγρό αέρα έχουμε  $\rho = 0.934999248 \text{ g cm}^{-3}$ , επομένως έχουμε σφάλμα  $0.000000428 \text{ g cm}^{-3}$  ή 0.000046 %.

Το τελευταίο βήμα μπορεί να εξαχθεί επίσης ως εξής: Η (μερική) παράγωγος του υπολογιζόμενου μεγέθους ( $\rho$ ) ως προς το μετρούμενο μέγεθος που έχει κάποιο (συστηματικό) σφάλμα ( $\rho_{\alpha\epsilon\rho\alpha}$ ) πολλαπλασιαζόμενο με το σφάλμα του δευτέρου μας δίνει το σφάλμα του πρώτου.

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial \rho_2} \right)_{\rho_1, T_1, T_2, T} = \frac{T^2 - T_1^2}{T_2^2 - T_1^2} = 0.0612$$

Το σφάλμα της  $\rho_2 = 7 \text{ g m}^{-3}$ , άρα το σφάλμα του  $\rho$  είναι  $0.428 \text{ g m}^{-3}$  ή  $0.000000428 \text{ g cm}^{-3}$ .

Συμπέρασμα: Η πυκνότητα του αέρα εξαρτάται από την τιμή της σχετικής υγρασίας, αλλά ο προσδιορισμός πυκνότητας που απέχει πολύ από αυτή του αέρα δεν επηρεάζεται αισθητά. Ας σημειωθεί ότι ο συντελεστής διαστολής αραιών υδατικών διαλυμάτων είναι περίπου  $3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , άρα ολίσηση της θερμοκρασίας κατά  $0.5^\circ\text{C}$  προκαλεί σφάλμα 0.015%, δηλ. πολύ μεγαλύτερο από αυτό λόγω μη συνυπολογισμού της υγρασίας του αέρα.



Άλλη πηγή μικρού σφάλματος είναι η διακύμανση (αύξηση κυρίως) της συγκεντρώσεως του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. [Από το άρθρο του Chemical and Engineering News, 8/11/2010, 44 <http://pubs.acs.org/isubscribe/journals/cen/88/i45/html/8845gov3.html>]