

## Προσδιορισμός μοριακής μάζας με ζεσεοσκοπία

Το σημείο ζέσεως ενός καθαρού υγρού καθορίζεται από την εξωτερική πίεση. Η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων 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  $\mu$  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  $\Delta h_{vap}$  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:

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

$R$  είναι η σταθερά των αερίων ( $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $M$  η μοριακή μάζα του διαλύτη και  $\Delta h_{\text{vap}}$  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.

### Μετρήσεις

Λαμβάνεται μία σειρά μετρήσεων για αυξανόμενες συγκεντρώσεις μιας άγνωστης ουσίας ως εξής:

Σε καθαρό, θερμικά μονωμένο δοχείο (Dewar) τοποθετούνται περίπου  $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ . Το πόμα 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  $0.01 \text{ K}$  διαφορές θερμοκρασίας σε προεπιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών εύρους  $5 \text{ K}$ ]. 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 ( $T_i$ ).

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 πόμα, αλλά χωρίς το θερμομέτρο). Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δυο φορές με προσθήκες της ίδιας ουσίας. Στο τέλος ζυγίζεται το δοχείο χωρίς διάλυμα ( $W_0$ ).

### Επεξεργασία μετρήσεων

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  $M_x$ .

Παραδίδεται την επόμενη σελίδα συμπληρωμένη. Για κάθε τύπο υπολογισμού δίνετε αναλυτικό παράδειγμα με εμφανείς τις επιμέρους πράξεις, τις μονάδες των φυσικών μεγεθών και σωστή χρήση των σημαντικών ψηφίων.

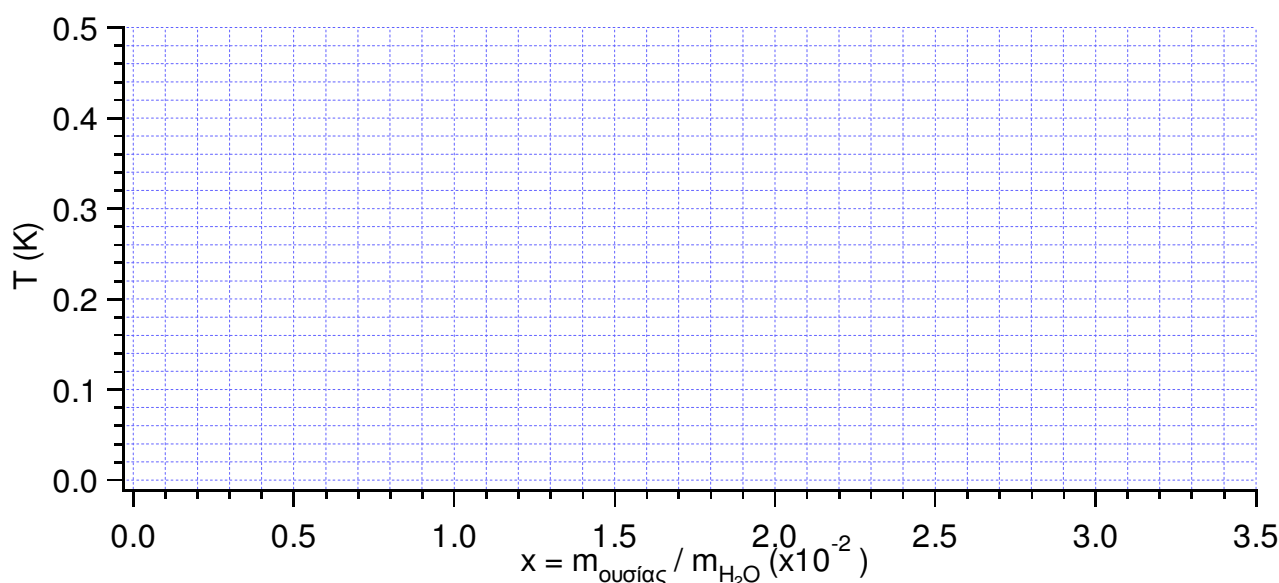
Θέμα Άσκησης:

|               |      |            |
|---------------|------|------------|
| Όνοματεπώνυμο | A.M. | Ημερομηνία |
|               |      |            |

| $a/a$ | $T_i$ (K) | $w_i$ (g) | $W_i$ (g) | $m_x$ (g) | $m_w$ (g) | $x_i$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 1     |           | 0         |           | 0         |           | 0     |
| 2     |           |           |           |           |           |       |
| 3     |           |           |           |           |           |       |
| 4     |           |           |           |           |           |       |

Απόβαρο δοχείου  $W_0 =$

Κατασκευάζεται το διάγραμμα  $T_i = f(x_i)$ .



[Τροποποιείτε κατάλληλα το διάστημα τιμών του άξονα των θερμοκρασιών για να καλύπτει τις δικές σας μετρήσεις.]

Προσδιορίζεται η κλίση  $a$  είτε γραφικά είτε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

$$a =$$

Υπολογίζεται η μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας με τη βοήθεια της σχέσης (15).

$$M_x =$$

Αν το διάγραμμα αποκλίνει πολύ από ευθεία παρόλο που οι τιμές των θερμοκρασιών είναι σε ομαλή ακολουθία, αναζητούμε κάποιο σφάλμα στις πράξεις.

Η σελίδα αυτή παραδίδεται συμπληρωμένη για βαθμολόγηση.