

## Προσδιορισμός μοριακής μάζας με ζεσεοσκοπία

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  $\mu$  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. 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.

### 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 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 ( $T_1$ ).

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

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.

### 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:

$\alpha/\alpha$	$T_i$ (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.

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

όπου  $\nu$  ο αριθμός σωματιδίων που προκύπτουν από πλήρη διάσπαση των μορίων και  $\alpha$  ο βαθμός διασπάσεως 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 διασπάσεως 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 διασπάσεως δεν είναι μεταξύ 0 και 1.