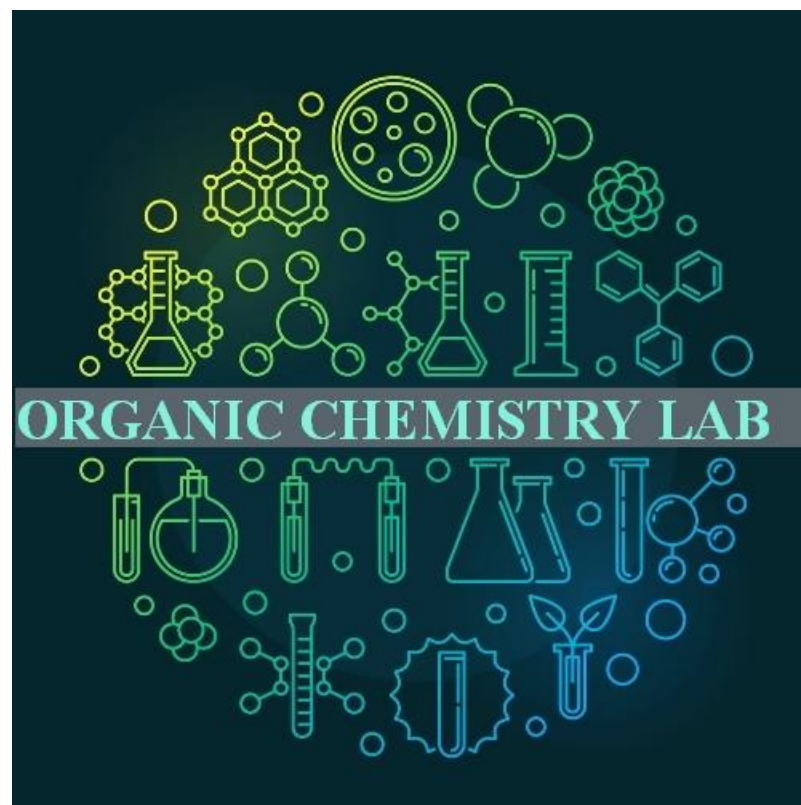




Εργαστηριακή άσκηση 2

Προσδιορισμός σημείου τήξης, σημείου βρασμού

Δομή της παρουσίασης

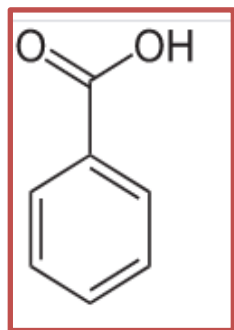
1. Πειραματικό μέρος, σημείο τήξης
2. Πειραματικό μέρος, σημείο βρασμού
3. Θεωρητικό υπόβαθρο
4. Λυμένα παραδείγματα

1. Πειραματικό μέρος, σημείο τήξης

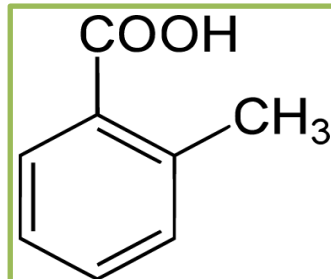
Κάθε ομάδα λαμβάνει 2 τριχοειδείς σωλήνες οι οποίοι κλείνονται από την μία άκρη.

Κατόπιν, ο 1^{ος} τριχοειδής σωλήνας γεμίζεται με την ουσία Α, ο 2^{ος} με την ουσία Β. Όλες οι ουσίες είναι καλά λειοτριβιμένες.

A: Βενζοϊκό οξύ



B: ο-μέθυλο-βενζοϊκό οξύ



Αυτό γίνεται ως εξής: Βυθίζεται η ανοικτή άκρη (εικ. 1) στο στερεό ώστε να πάρει μια μικρή ποσότητα και στην συνέχεια με κτυπήματα σε σκληρή επιφάνεια γίνεται προσπάθεια να μεταφερθεί το δείγμα στο κλειστό άκρο του σωλήνα.

Εικόνα 1

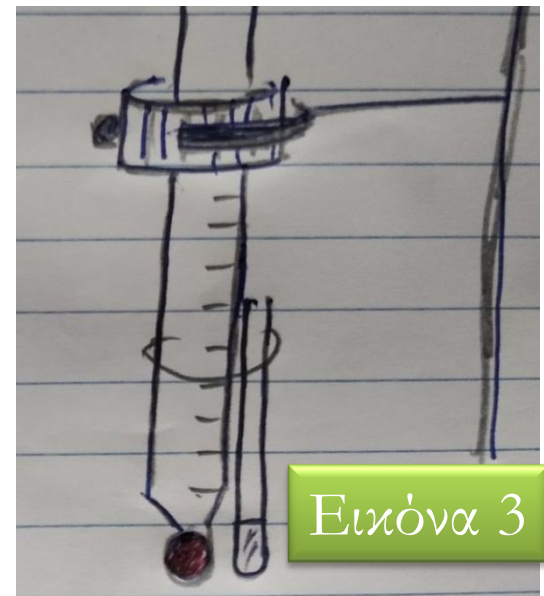
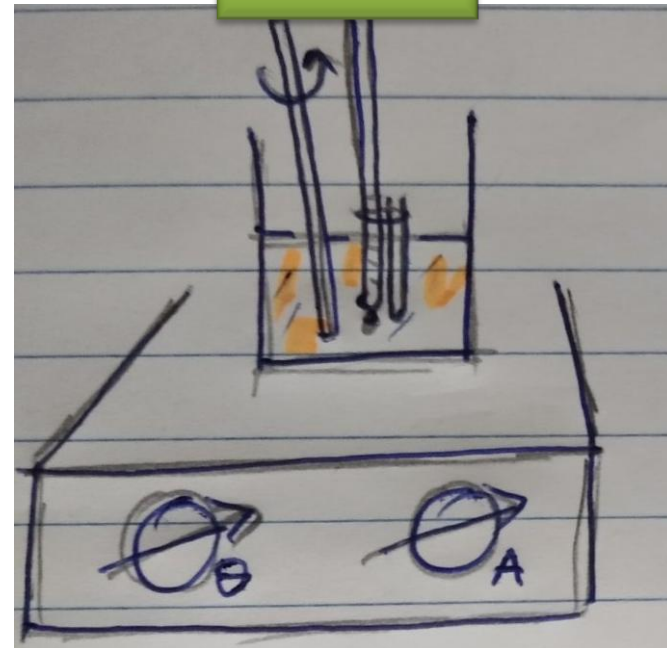


1. Πειραματικό μέρος, σημείο τήξης

Για την μέτρηση του σημείου τήξεως χρησιμοποιείται ελαιόλουτρο. Συγκεκριμένα σε ποτήρι ζέσης των 100 ml τοποθετείται σιλικονέλαιο περίπου μέχρι την μέση. Με ελαστικό δακτύλιο τοποθετούμε τον τριχοειδή σωλήνα δίπλα ακριβώς στο θερμόμετρο ώστε το στερεό να βυθίζεται μαζί με αυτό στον oilbath (εικ. 2, εικ. 3) .

Το θερμόμετρο στηρίζεται με την βοήθεια του βιδωτού του επιθέματος πάνω σε ένα κλάμπ (εικ. 3)

Εικόνα 2



Εικόνα 3

1. Πειραματικό μέρος, σημείο τήξης

Με προσεκτική παρατήρηση ελέγχεται η τήξη του στερεού που βρίσκεται στον τριχοειδή σωλήνα

Η τήξη εξελίσσεται όπως φαίνεται στην εικόνα 4 που ακολουθεί.
Σταδιακά το στερεό τήκεται και μετατρέπεται σε διαυγές υγρό

Εικόνα 4



Σημειώνονται τα σημεία τήξης των ενώσεων Α, Β.

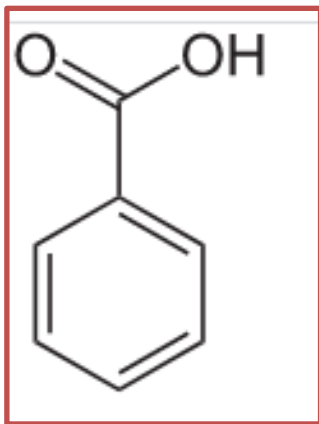
Τα αποτελέσματα θα πρέπει να παραδοθούν!!

Οι χρησιμοποιημένοι τριχοειδείς απορρίπτονται στο κουτί των σπασμένων γυαλιών

Το ποτήρι ζέσης με το λάδι αποσύρεται από την θερμαντική πλάκα, ώστε να κρυώσει και να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί στην απόσταξη με την μικρομέθοδο

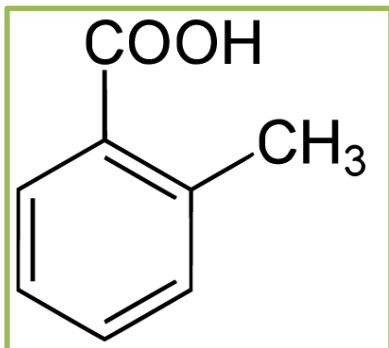
1. Πειραματικό μέρος, σημείο τήξης

Ερ.: Ποια από τις ενώσεις Α και Β περιμένετε να έχει υψηλότερο σημείο τήξης;



A: Βενζοϊκό οξύ

B: ο-μέθυλο-βενζοϊκό οξύ



Can you answer?



2. Πειραματικό μέρος, σημείο βρασμού

Για το σημείο βρασμού θα χρησιμοποιήσουμε 2 τεχνικές:

1. Κανονική απόσταξη, 2. Απόσταξη με μικρομέθοδο

Στην 1^η περίπτωση θα χρησιμοποιηθεί ο διαλύτης Α και στην 2^η ο διαλύτης Β

Αρχικά θα προσδιορισθεί το σημείο βρασμού της ένωσης Α με την μέθοδο της κανονικής απόσταξης

Θα χρησιμοποιηθεί θερμαντική πλάκα, ελαιόλουτρο.

Σε σφαιρική φιάλη των 25 ml, θα μεταφερθούν 15-18 ml από τον διαλύτη Α (αφού πριν εκπλυθεί η σφαιρική με 2-3 ml).



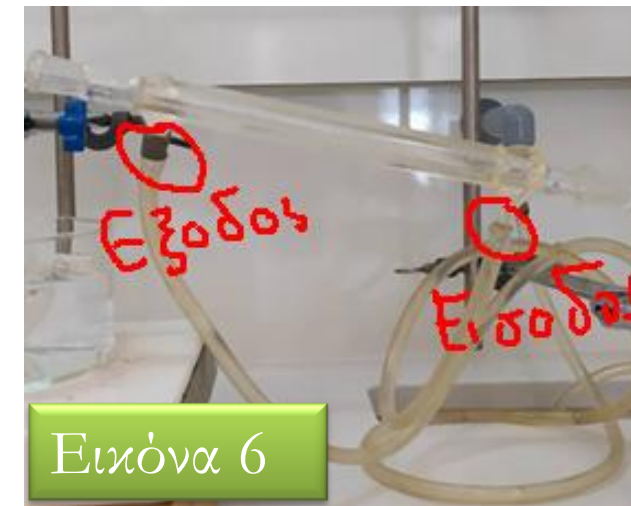
Τοποθετείται μαγνητάκι για ομαλό βρασμό και πριν εμβαπτισθεί η σφαιρική στο ελαιόλουτρο, σκουπίζεται καλά εξωτερικά ώστε να μην έχει νερό η διαλύτη.

2. Πειραματικό μέρος, σημείο βρασμού

Η σφαιρική στηρίζεται καλά στο clamp και προσαρμόζεται το βιδωτό επίθεμα. Σε αυτό μπαίνει το θερμομόμετρο, όπως φαίνεται στην εικόνα 5, με την άκρη του θερμομέτρου στην γωνία του επιθέματος



Στην συνέχεια τοποθετείται ο ψυκτήρας, στον οποίο η είσοδος του νερού γίνεται από κάτω και η έξοδος από πάνω (εικ. 6)



Τέλος στην άκρη του ψυκτήρα προστίθεται το ράμφος απόσταξης (εικ. 7) στο οποίο συνδέουμε μια σφαιρική φιάλη των 50 ml, η οποία βυθίζεται σε παγόλουτρο



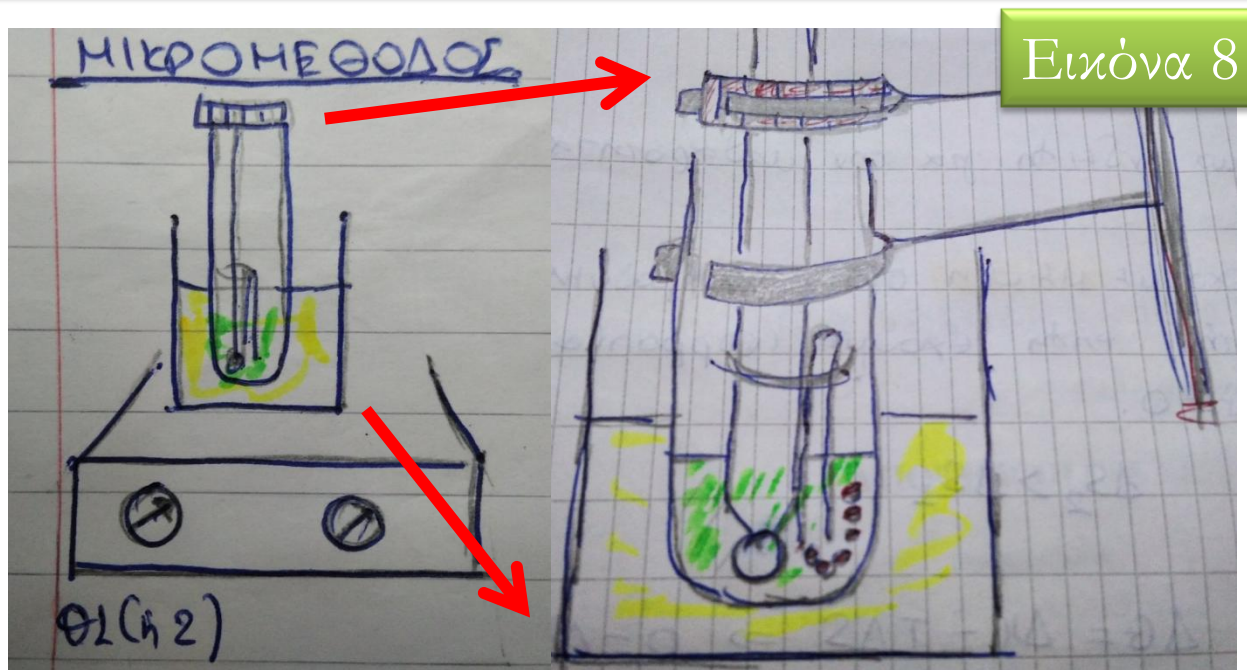
Καταγράφεται η θερμοκρασία όταν παρατηρείται συνεχή ροή αποστάγματος και έχει σταθεροποιηθεί η ένδειξη στο θερμομόμετρο.

Στο τέλος μεταφέρονται όλα στο ποτήρι Α στον απαγωγό 8

2. Πειραματικό μέρος, σημείο βρασμού

Στην συνέχεια προχωράμε στην απόσταξη με την μικρομέθοδο

Σε ένα μεγάλο δοκιμαστικό σωλήνα που έχει ξεπλυθεί με 2 ml διαλύτη B προστίθενται 5-6 ml διαλύτη B. Μέσα στον δοκιμαστικό σωλήνα βυθίζεται θερμοόμετρο στο οποίο έχει πιαστεί με μικρό ελαστικό ή αυτοκόλλητο τριχοειδής σωλήνας με το κλειστό μέρος του προς την πάνω πλευρά (εικόνα 8)



Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο αέρας που είναι εγκλωβισμένος στον τριχοειδή απομακρύνεται και έτσι παρατηρείται αρχικά έξοδος φυσαλίδων και ατμοί από το υγρό εισέρχονται στον τριχοειδή

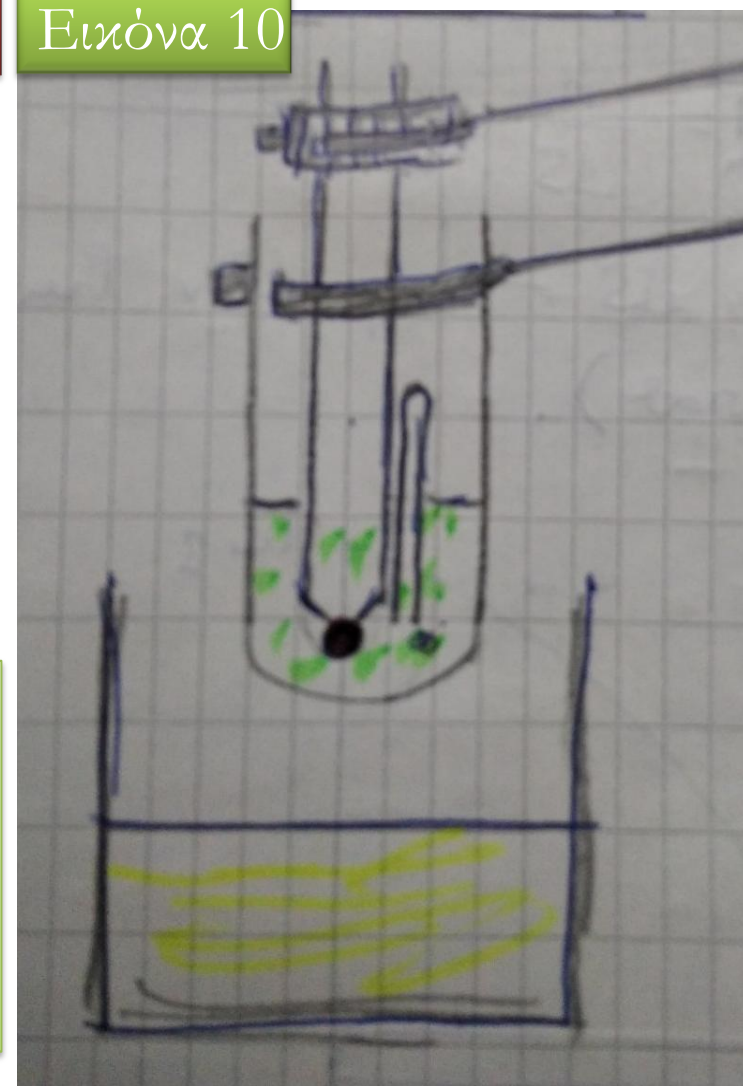
2. Πειραματικό μέρος, σημείο βρασμού

Εικόνα 10

Όταν η T φθάσει το σημείο βρασμού η πίεση των ατμών μέσα στον τριχοειδή είναι ίση με την ατμοσφαιρική πίεση.

Μόλις όμως η T γίνει μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού, τότε οι ατμοί αρχίζουν να εξέρχονται με την μορφή διαδοχικών φυσαλίδων

Σε αυτήν την στιγμή αποσύρουμε τον δοκιμαστικό από το ελαιόλουτρο και προσέχουμε μόλις βγει η τελευταία φυσαλίδα (εικ. 10) σημειώνουμε την T που καταγράφει το θερμόμετρο ως το σημείο βρασμού



Τέλος θεωρώντας ότι η θερμοκρασία στον χώρο του εργαστηρίου είναι 740 mmHg να γίνει διόρθωση με βάση την σχέση:

$$\Delta t = 0,00012(760 - P)(t + 273)$$

3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Ως **στερεό** ορίζεται **υλικό που αποτελείται από δομικές μονάδες οι οποίες έλκονται μεταξύ τους αρκετά ισχυρά ώστε να δίνουν μια σταθερή και άκαμπτη μορφή** και μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το είδος των δυνάμεων που συγκρατούν αυτές τις δομικές μονάδες

Μοριακό στερεό (οργανικές ενώσεις):

Άτομα ή μόρια που συγκρατούνται από διαμοριακές δυνάμεις.

Η πολικότητα, η ικανότητα για δεσμούς H το μέγεθος αλλά η υψηλή μοριακή συμμετρία οδηγούν σε ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις άρα και υψηλότερα σημεία τήξης

Πχ Ne -248,6 H₂S -85,5 CHCl₃ -63,5 H₂O 0
CH₃COOH 16,6

Βενζόλιο Σ.Τ.: 5,53 °C Σ.Β.: 80,1 °C

Τολουόλιο Σ.Τ.: -95 °C Σ.Β.: 110,6 °C



Εικόνα 11

Στερεό οξικό οξύ

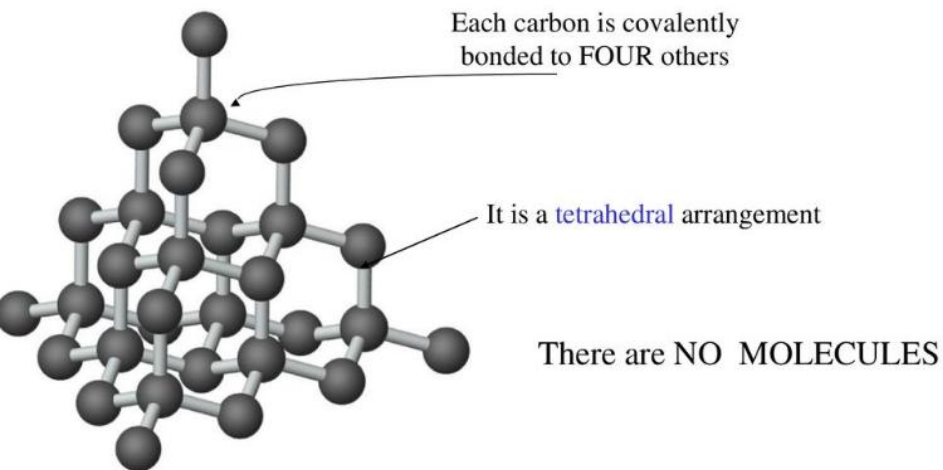
3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Ιοντικό στερεό: Ιόντα που συγκρατούνται από την ηλεκτρική έλξη αντίθετων φορτίων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, δλδ ιοντικός δεσμός

Πολύ ισχυρή έλξη →
υψηλά σημεία τήξης

Παράγοντες που επιδρούν i) φορτίο ιόντος και ii)
ιοντική ακτίνα Πχ NaCl 801, MgO 2852

Στερεό ομοιοπολικού πλέγματος, πχ διαμάντι γραφίτης.



Εδώ υπάρχει πολύ ισχυρή έλξη (χημικός δεσμός) με αποτέλεσμα να εμφανίζονται υψηλά σημεία τήξης, πχ χαλαζίας SiO₂ 1710, διαμάντι 4027

Μεταλλικό στερεό: Θετικά ιόντα μέσα σε μια «θάλασσα» ηλεκτρονίων → μεταλλικός δεσμός, Fe, 1538 Cu 1085



Κάθε οργανική ένωση έχει ένα συγκεκριμένο σημείο τήξεως που αποτελεί και μέσο ταυτοποίησης της

Είναι η θερμοκρασία στην οποία έχουμε μετάβαση από την στερεή στην υγρή φάση σε πίεση μια ατμόσφαιρα

Για τον ακριβή προσδιορισμό του σημείου τήξης θα πρέπει η στερεή ένωση να είναι απόλυτα καθαρή (εμφάνιση μικρού εύρους στο σημείο τήξης αποτελεί ένδειξη για την καθαρότητα της ουσίας)

Επίσης πρέπει κατά την μέτρηση η ταχύτητα ανόδου της θερμοκρασίας να είναι σχετικά αργή (3 °C ανά λεπτό)

Πηγές λαθών κατά την μέτρηση του σ. τήξης:

1. Θερμόμετρο χαμηλής ευαισθησίας ή μη ακριβές
2. Γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας
3. Όχι αρκετά καθαρό δείγμα
4. Αποκλίσεις από συσκευή σε συσκευή
5. Διάμετρος τριχοειδούς σωλήνα

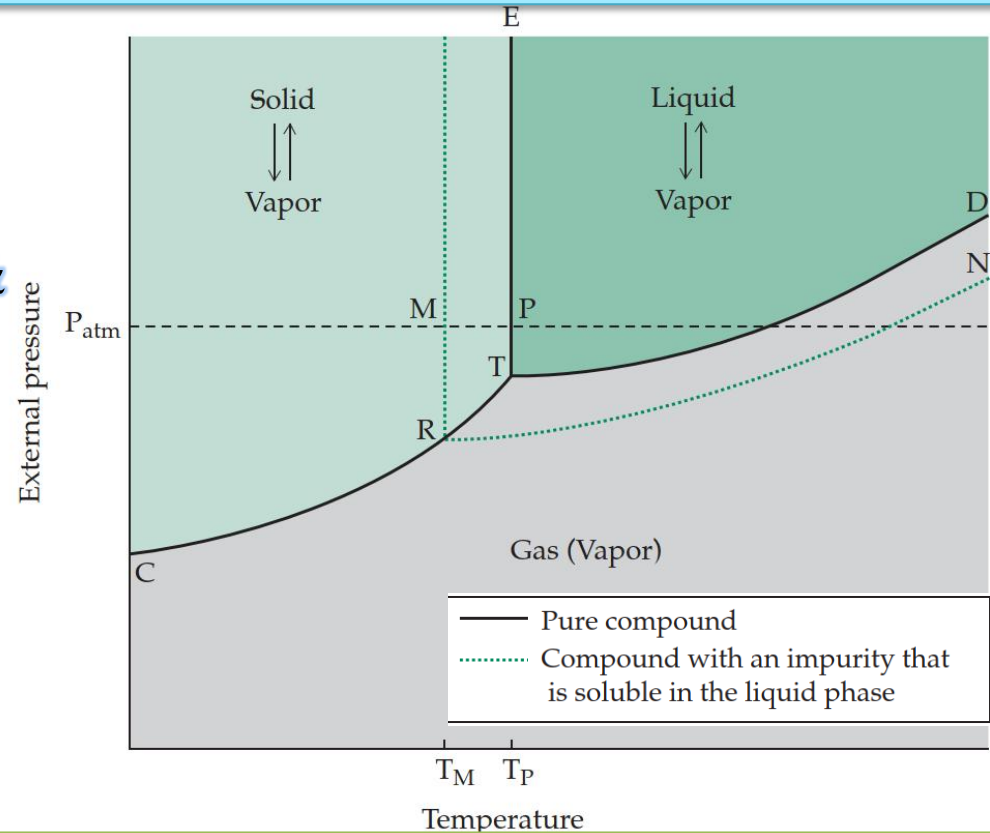
3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Σημείο Τήξεως

Όταν υπάρχουν προσμίξεις στην ουσία που μετρείται τότε το σημείο τήξης που παρατηρείται είναι **χαμηλότερο** και παρουσιάζει ένα εύρος

Το σημείο τήξης είναι η θερμοκρασία στην οποία το στερεό και το υγρό βρίσκονται σε ισορροπία σε πίεση 1 atm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά

Για την καθαρή ένωση, αυτό συμβαίνει στο σημείο P, επομένως το σημείο τήξης της καθαρής ουσίας είναι T_P .



Επειδή η τάση ατμών του υγρού μειώνεται παρουσία μιας πρόσμιξης που είναι διαλυτή στην υγρή φάση, η θερμοκρασία στην οποία το ακάθαρμο στερεό και το υγρό διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία σε πίεση 1 atm είναι τώρα στο σημείο M. Το σημείο τήξης της ακάθαρτης ένωσης μειώνεται στη θερμοκρασία T_M .

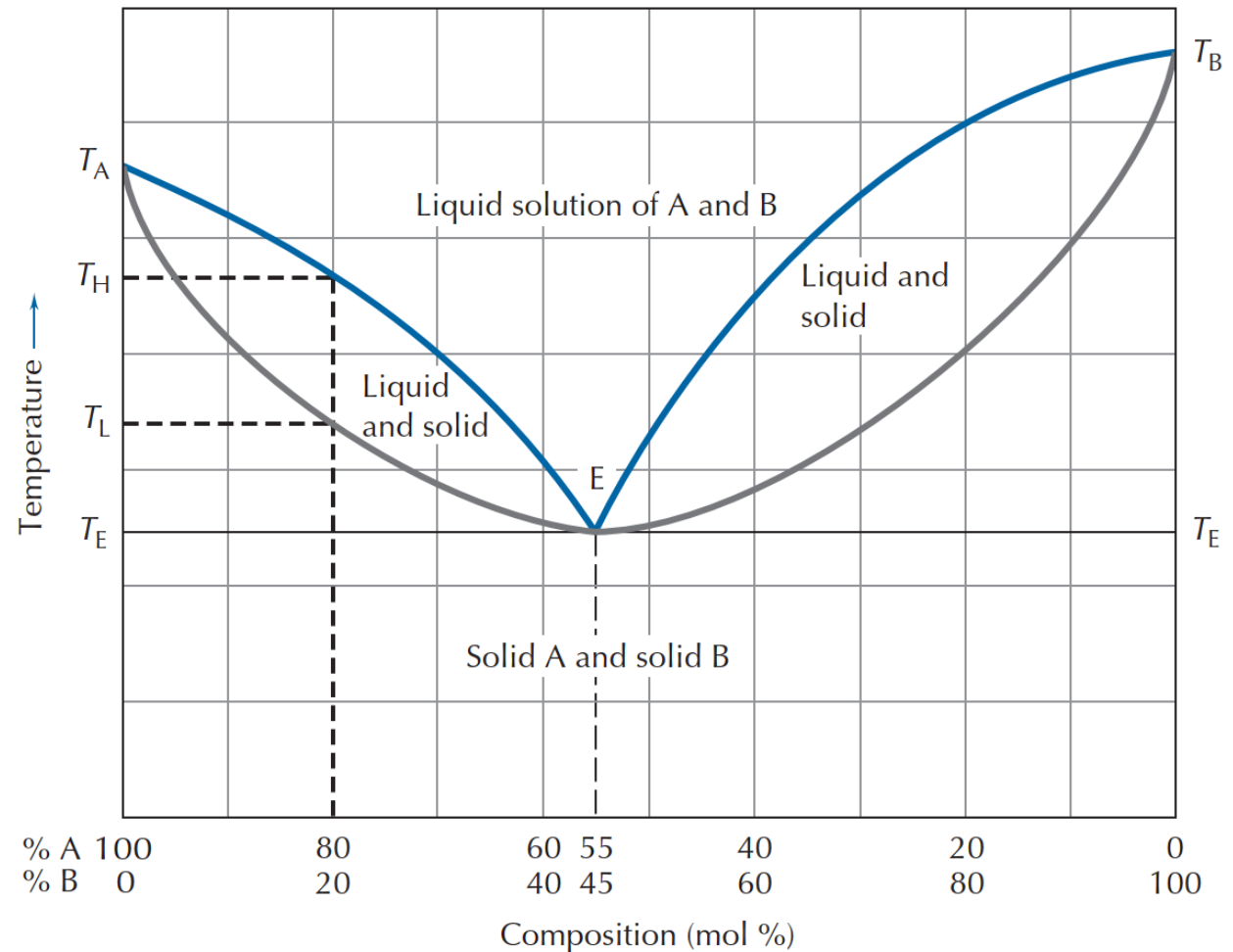
3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Σημείο Τήξεως

Διάγραμμα σύνθεσης σημείου τήξης για ένα μείγμα A + B.

Το T_A είναι το σημείο τήξης του καθαρού στερεού A, το T_B του καθαρού στερεού B και το T_E του ευτηκτικού μείγματος E.

Το εύρος θερμοκρασίας $T_L - T_H$ είναι το πιθανό εύρος τήξης που θα μπορούσε να παρατηρηθεί για ένα στερεό που περιέχει 80 mol % A και 20 mol % B.



3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Σημείο Τήξεως

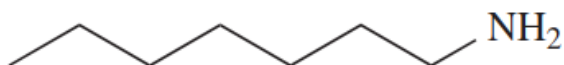
Ορισμένα οργανικά μόρια που περιέχουν 8 άτομα (άνθρακα, οξυγόνο και άζωτο) κατά σειρά αυξανόμενων σημείων τήξης ή βρασμού



C₈ Hydrocarbon, octane

mp -57°C; bp 126°C

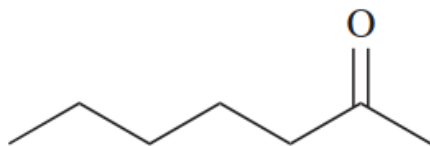
Insoluble in H₂O



C₇ Amine

mp -18°C; bp 154°C

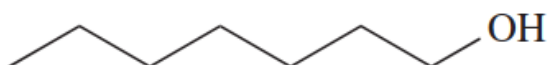
Insoluble in H₂O; Soluble in organic solvents



C₇ Ketone

mp -35°C; bp 150°C

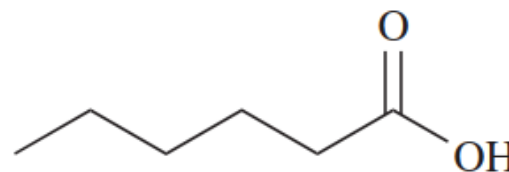
Insoluble in H₂O; Soluble in organic solvents



C₇ Alcohol

mp -34°C; bp 175°C

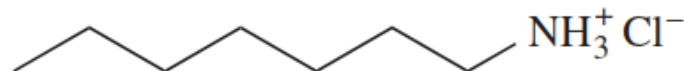
Insoluble in H₂O; Soluble in organic solvents



C₆ Carboxylic acid

mp -2°C; bp 200°C

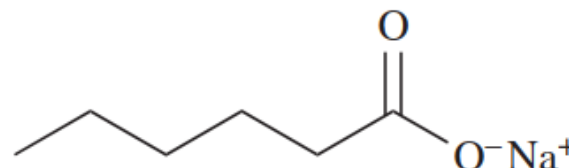
Insoluble in H₂O; Soluble in organic solvents



C₇ Amine hydrochloride

mp 242°C

Soluble in H₂O; Insoluble in organic solvents



Sodium salt of C₆ carboxylic acid

mp 245°C

Soluble in H₂O; Insoluble in organic solvents

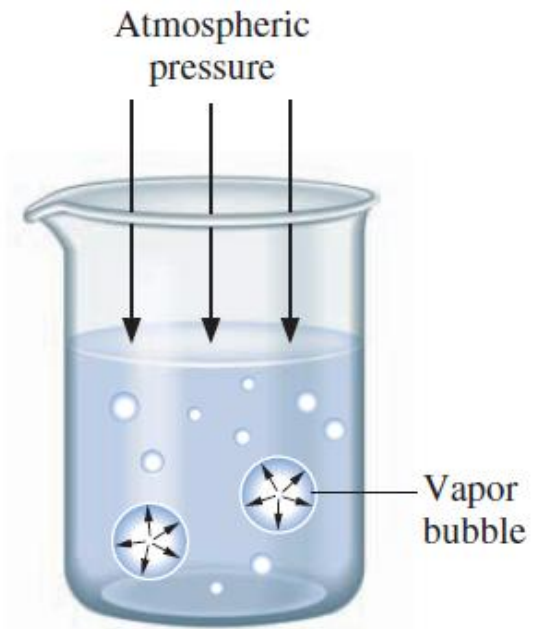
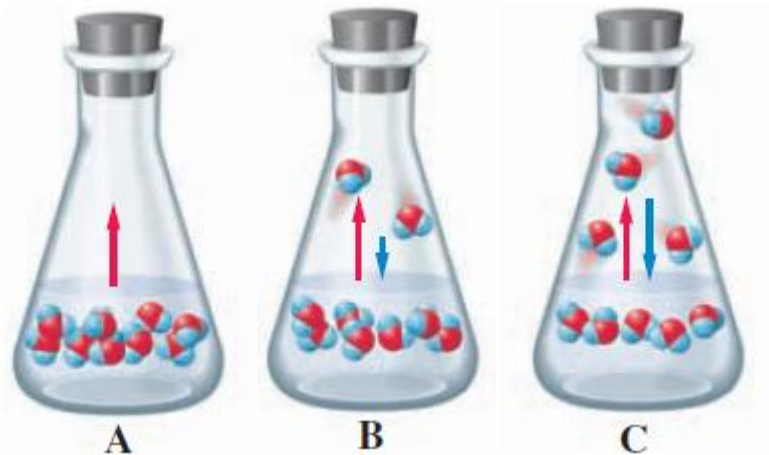
3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Σημείο ζέσεως: η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών ενός υγρού γίνεται ίση με την εξωτερικά ασκούμενη πίεση στο υγρό.

Φυσαλίδες σε όλη την μάζα του υγρού → Βρασμός

Κατά τον βρασμό $T = \text{σταθερή}$

Στην περίπτωση του βρασμού του H_2O έχουμε $\Delta H = 40,7 \text{ kJ/mol}$ λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης



Τάση ατμών είναι η πίεση που ασκούν οι κορεσμένοι ατμοί ενός υγρού

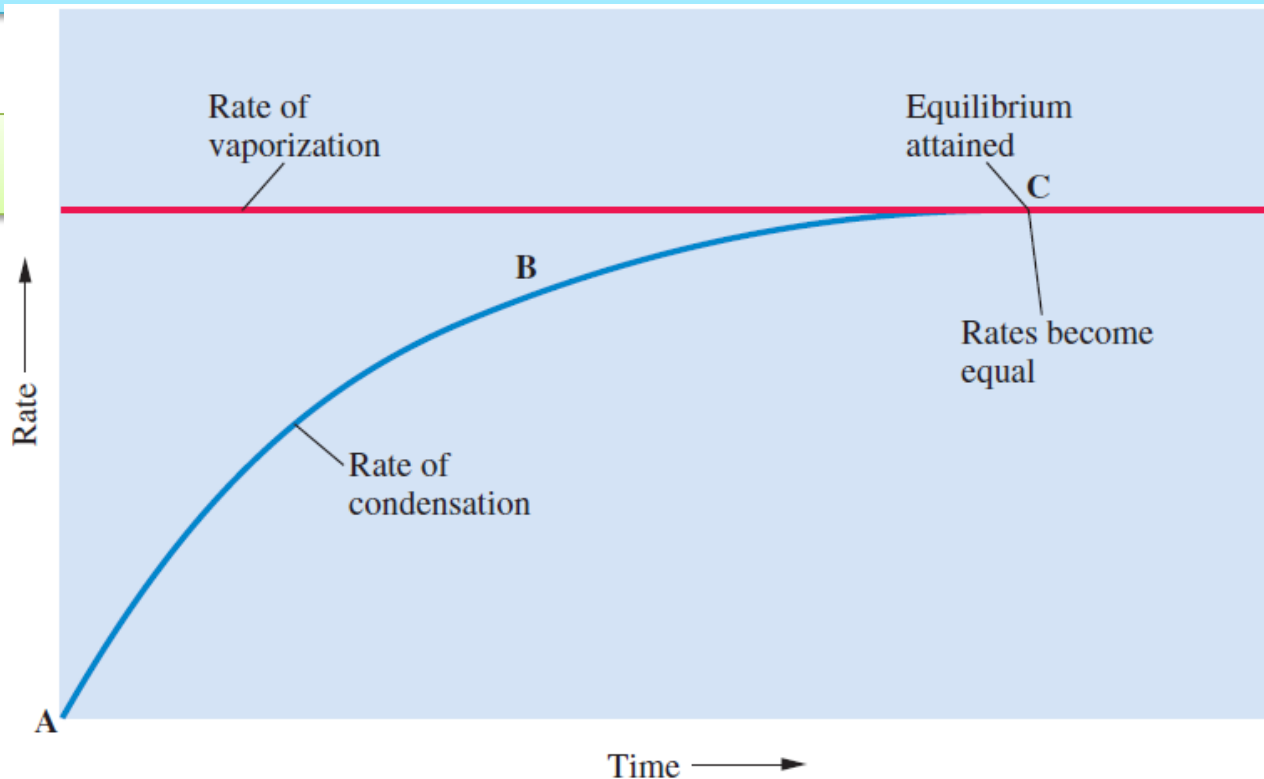
Αρχικά $U_{\text{εξατ}} > U_{\text{υγρ}} \rightarrow U_{\text{εξατ}} = U_{\text{υγρ}}$ Δυναμική ισορροπία

3. Θεωρητικό υπόβαθρο

$$U_{\text{εξατ}} = \text{σταθερή} = K_1,$$

εξαρτάται από την φύση των διαμοριακών δυνάμεων του υγρού και την θερμοκρασία

$$U_{\text{υγρ}} = K_2[\text{H}_2\text{O}]_{(g)}$$



Στην ισορροπία

$$U_{\text{εξατ}} = U_{\text{υγρ}} \quad \Rightarrow \quad K_1 = K_2[\text{H}_2\text{O}]_{(g)} \quad \Rightarrow \quad K_1/K_2 = [\text{H}_2\text{O}]_{(g)} = K_c$$

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]_{(g)} RT = K_1/K_2 RT = \text{σταθερή} = P^\circ \quad \text{τάση ατμών}$$

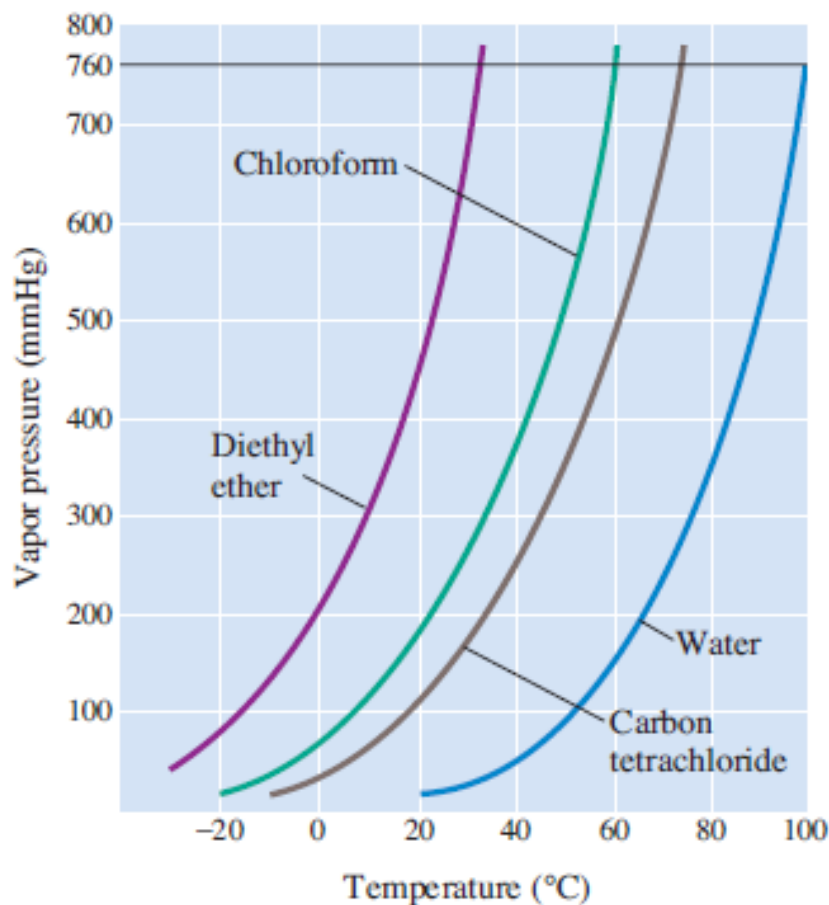
3. Θεωρητικό υπόβαθρο

Για την εύρεση της τάσης ατμών σε διαφορετική θερμοκρασία χρησιμοποιούμε την εξίσωση

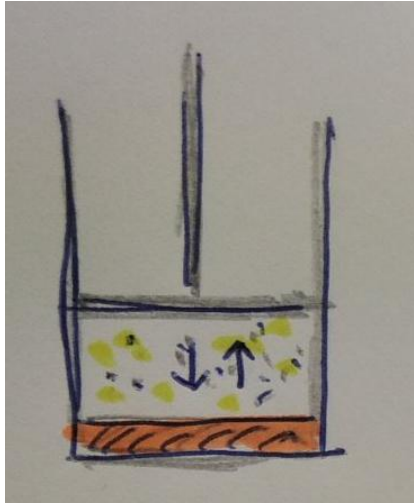
Clausius–Clapeyron equation

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

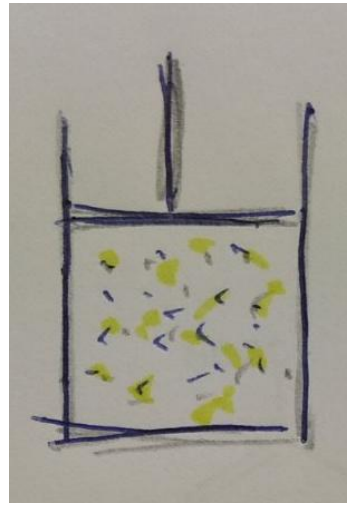
Για την εύρεση της πίεσης των ατμών χρησιμοποιείται και η καταστατική εξίσωση $PV=nRT$, όπου n είναι τα moles στην αέρια φάση



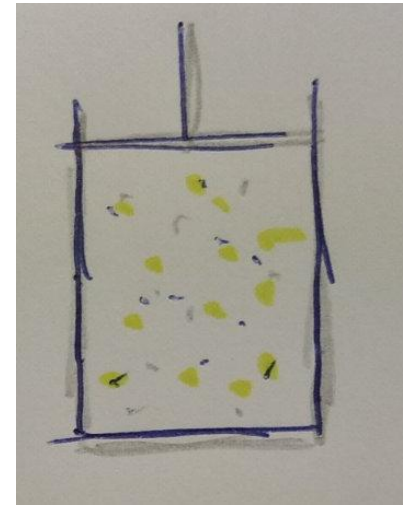
3. Θεωρητικό υπόβαθρο



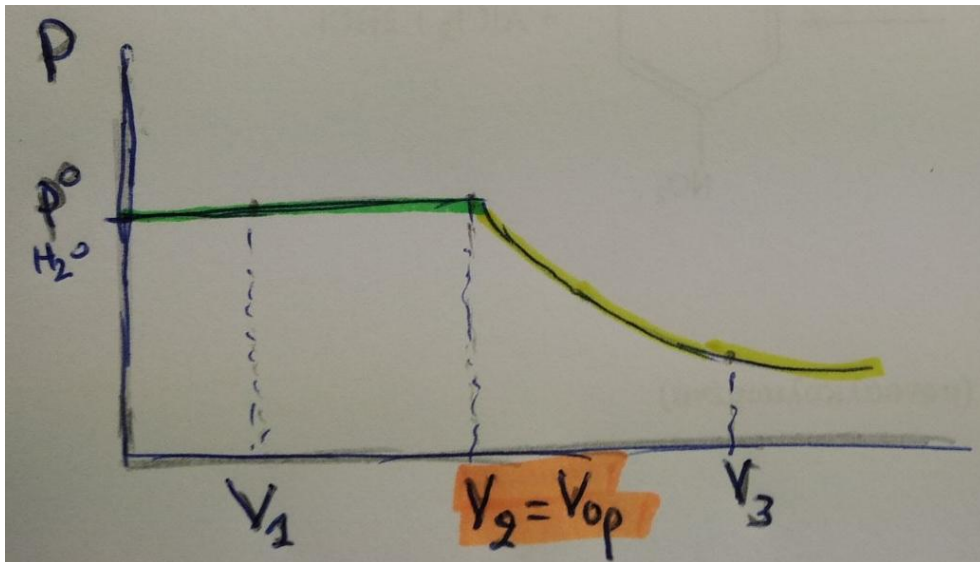
$V_1, P = P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$
Κορεσμένος ατμός



$V_2 = V_{\text{op}}, P = P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$
Κορεσμένος ατμός



$V_3, P < P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$
Ακόρεστος ατμός



$$P = nRT/V$$

4. Λυμένα παραδείγματα

Σε κλειστό δοχείο έχει αποικατασταθεί ισορροπία μεταξύ νερού-υδρατμών. Ποια μεταβολή θα παρουσιάσουν η πίεση στο δοχείο και η ποσότητα των υδρατμών με τις παρακάτω αλλαγές

Can you answer?

?



A. Προσθήκη μικρής ποσότητα υγρού νερού ($T=\text{σταθ}$)

B. Προσθήκη υδρατμών ($T=\text{σταθ}$)

Γ. Αύξηση της θερμοκρασίας ($V=\text{σταθ}$)

Δ. Ελάττωση του όγκου ($T=\text{σταθ}$)

Ε. Αύξηση του όγκου ($T=\text{σταθ}$)

4. Λυμένα παραδείγματα

Σε κενό δοχείο 10 λίτρων βάζουμε 3 γρ H_2O σε $\Theta^\circ\text{C}$. Παρατηρούμε ότι εξατμίζονται 1 γρ και επέρχεται ισορροπία.

Αν σε ένα άλλο δοχείο πάλι 10 λίτρων και στην ίδια Θ βάλουμε 6 γρ H_2O , πόσο θα μείνει στην υγρή φάση

	KF	MgO	NaI	MgS
Z+	1	2	1	2
Z-	1	2	1	2
r pm	269	205	311	249

Σημεία τήξης 2800, 2000, 860, 660

Can you answer?



4. Λυμένα παραδείγματα

Σε κενό δοχείο όγκου 24,6 λίτρων εισάγονται 2,5 ml αιθανόλης. Αν η $\theta=27^{\circ}\text{C}$ να υπολογιστούν

1. Η μάζα της αιθανόλης που θα μείνει στην υγρή φάση

2. Η πίεση στο δοχείο

$P^{\circ}=76 \text{ mmHg}$, $d=0,8 \text{ g/ml}$

Can you answer? ?

1. Θεωρητικά

$$P^{\circ}V=nRT \rightarrow n=0,1 \text{ mol} \rightarrow m=0,1*46=4,6 \text{ gr}$$

$$\text{Εμείς έχουμε } d=m/V \rightarrow m=2 \text{ gr}$$

Άρα ακόρεστο δλδ εξατμίζεται όλο

2. $PV=nRT \rightarrow$

$$P=nRT/V=0,044*0,082*300/24,6=0,044 \text{ Atm}$$

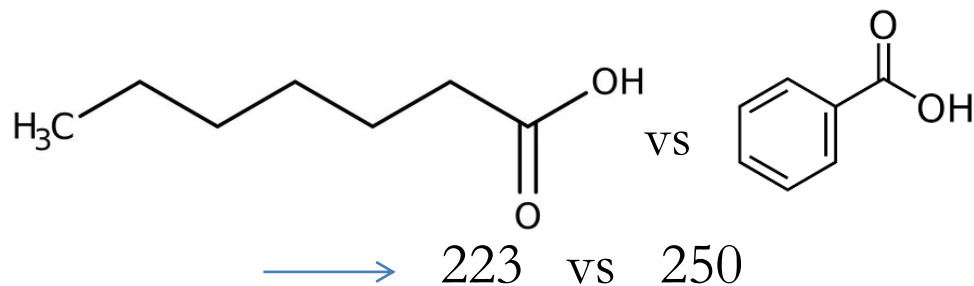
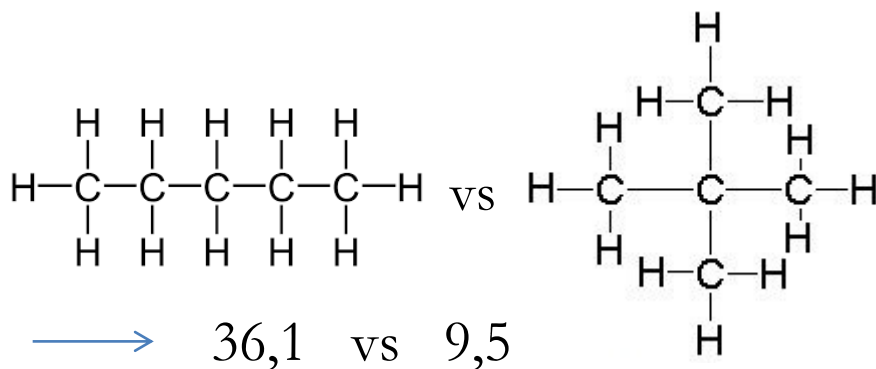
$$\text{ή } 0,044*760=33,44 \text{ mmHg}$$

$$n=m/M_r \rightarrow n=2/46=0,044$$



4. Λυμένα παραδείγματα

Ποια ένωση έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού και γιατί;



Can you answer?



Ασκήσεις αναφοράς

5. Γιατί το MgO έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης από το NaCl και από το BaO

7. Η 1,2-βουτανοδιόλη ή η 1,4-βουτανοδιόλη έχει μεγαλύτερο κανονικό σημείο βρασμού και γιατί;

18. Σε κενό δοχείο όγκου 24,6 λίτρων εισάγονται 2,5 ml αιθανόλης. Αν η $\theta=27^{\circ}\text{C}$ να υπολογιστούν

α) Η μάζα της αιθανόλης που θα μείνει στην υγρή φάση, β) Η πίεση στο δοχείο

$P^{\circ}=76 \text{ mmHg}$, $d=0,8 \text{ g/ml}$