

# CRIOSCOPIE

## 1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea scăderii temperaturii de solidificare (efectul crioscopic) a unei soluții față de solventul pur.

## 2. NOȚIUNI TEORETICE

Dacă o cantitate mică de substanță B este dizolvată într-un solvent pur A, temperatura de solidificare (congelare, cristalizare) a soluției coboară sub temperatura solventului pur. Plecând de la ipoteza că A și B nu se amestecă în fază solidă (ceea ce înseamnă că  $X_A^S = X_B^S \cong 1$ ), folosind ecuația Schröder-van Laar rezultă că

$$\ln X_A^l = \frac{\Delta^t H_A}{R} \left( \frac{1}{T_{t,A}^o} - \frac{1}{T} \right) = - \frac{\Delta^t H_A}{R} \left( \frac{T_{t,A}^o - T}{T_{t,A}^o T} \right) \quad (1)$$

unde  $\Delta^t H_A$  reprezintă entalpia de topire a solventului,  $\Delta T_{cr} = T_{t,A}^o - T$  reprezintă coborârea temperaturii de solidificare (efectul crioscopic),  $T_{t,A}^o$  este temperatura de solidificare/topire a solventului pur,  $T$  este temperatura de solidificare/topire a soluției,  $X_A^l$  este fracția molară a solventului în soluție. Rezultă că efectul crioscopic are expresia:

$$\Delta T_{cr} = - \frac{R T T_{t,A}^o}{\Delta^t H_A} \ln X_A^l \quad (2)$$

Introducându-se o serie de aproximații valabile pentru soluții diluate

$$T T_{t,A}^o \cong \left( T_{t,A}^o \right)^2 \quad (3)$$

$$\ln X_A^l = \ln(1 - X_B^l) \approx -X_B^l \quad (4)$$

rezultă că

$$\Delta T_{cr} = \frac{R \left( T_{t,A}^o \right)^2}{\Delta^t H_A} X_B^l \quad (5)$$

Pentru soluții diluate este convenabil să se utilizeze molalitatea,  $m$ , în locul fracției molare:

$$m = \frac{g_B}{M_B} \frac{1000}{g_A} = \frac{X_B^l}{M_A} \frac{1000}{g_A} \quad (6)$$

unde  $g_A$  și  $g_B$  sunt masele de solvent, respectiv de substanță dizolvată, din soluție, iar  $M_A$  și  $M_B$  sunt masele molare ale solventului, respectiv ale substanței dizolvate.

Astfel, relația (5) devine

$$\Delta T_{cr} = \frac{R(T_{t,A}^o)^2}{\Delta^t H_A} \frac{M_A}{1000} m = K_{cr} m \quad (7)$$

$$K_{cr} = \frac{R(T_{t,A}^o)^2}{\Delta^t H_A} \frac{M_A}{1000} \quad (8)$$

Constanta  $K_{cr}$  este numită constantă crioscopică; ea reprezintă coborârea molală a temperaturii de solidificare, având valori specifice pentru fiecare solvent. Coborârea temperaturii de solidificare este o proprietate coligativă, ea depinde de cantitatea de substanță dizolvată și nu de natura acesteia.

Pentru determinarea masei molare a substanței dizolvate se combină relațiile (6) și (7):

$$M_B = \frac{g_B}{g_A} \frac{1000 K_{cr}}{\Delta T_{cr}} \quad (9)$$

Se poate astfel determina experimental masa molară a unei substanțe dizolvate (uree, NaCl) într-un solvent (apă) prin măsurarea scăderii temperaturii de solidificare a solventului în funcție de concentrația substanței dizolvate.

În cazul în care substanța dizolvată disociază în ioni, ecuația (7) se scrie:

$$\Delta T_{cr} = i K_{cr} m \quad (10)$$

unde  $i$  este factorul lui Van't Hoff, care depinde de gradul de disociere al electrolitului.

### 3. PARTE EXPERIMENTALĂ

#### 3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- instalație experimentală pentru determinarea temperaturii de solidificare, uree, NaCl, apă distilată, pipetă de 50 mL, pahare Berzelius, sare de bucătărie, gheață, balanță analitică.

Instalația experimentală pentru determinarea temperaturii de solidificare este prezentată în fig. 1.

Partea principală a acesteia o constituie ansamblul de două tuburi cilindrice din sticlă,

concentrice, 1 și 2, fixate unul în altul prin intermediul unui dop filetat cu garnitură, notate cu a în figura 2. Tubul exterior 1 are rol de manta protectoare pentru tubul 2 și poate fi utilizat ca atare, umplut cu aer, dar este de preferat să fie umplut cu 35-40 mL etanol, care asigură un transfer termic mai bun. Tubul interior 2 are un gât filetat prevăzut cu dop prin care se introduce senzorul de temperatură și un tub lateral pentru introducerea soluțiilor. Acesta este vasul în care se determină temperatura de solidificare a solventului și a soluțiilor. Baza vasului este plată, permițând rotirea unui agitator magnetic.

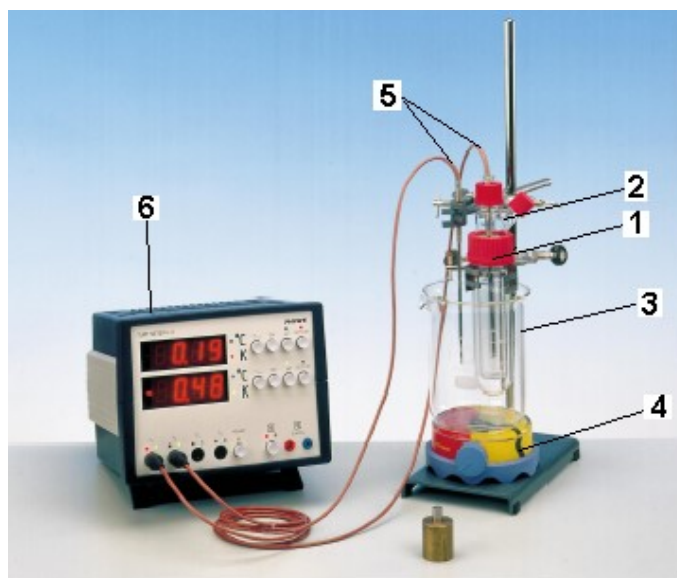


Fig. 1. Schema instalației experimentale

- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| 1- Tub exterior (manta protectoare) | 4- Agitator magnetic                   |
| 2- Tub interior                     | 5- Senzori de temperatură, PT 100      |
| 3- Pahar Berzelius de 1000 mL       | 6- Instrument de citire a temperaturii |

### 3.2. MODUL DE LUCRU

Ansamblul celor două tuburi se fixează central, prin intermediul unor cleme, într-un pahar Berzelius, 3, care se așează pe un agitator magnetic, 4. Paharul Berzelius conține amestec răcitor de gheață și sare de bucătărie (în general, 3 părți gheață și o parte sare de bucătărie asigură o temperatură de aproximativ  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

Prin dopul filetat se introduce senzorul de temperatură, PT 100 (protejat de un tub de sticlă) conectat la instrumentul Phywe 4-2 de afișare a temperaturii, 6, astfel, pe unul din display-uri se citește temperatura probei din tubul interior. Un al doilea senzor se introduce în amestecul răcitor, temperatura acestuia (de control) fiind citită pe celălalt display.

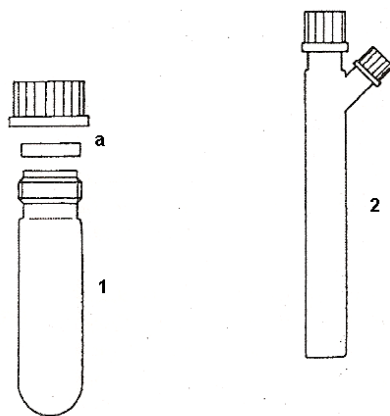


Fig. 2. Ansamblul de tuburi cilindrice din sticlă

În condițiile lucrării, temperatura amestecului răcitor trebuie să fie în jur de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ce se obține din umplerea vasului 3 cu două treimi gheață peste care se adaugă 2-4 spatule de sare de bucătărie. Conținutul paharului Berzelius (gheață + sare) se amestecă pe tot parcursul experimentului cu grijă pentru a evita spargerea instalației și agitatorul magnetic trebuie să fie pornit. Dacă este necesar (temperatura nu scade sub  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  după câteva minute de agitare) se mai adaugă sare în pahar. Această temperatură va asigura o răcire rapidă a conținutului tubului 2 în aproximativ 15 minute.

Măsurătorile se efectuează în două etape, dar urmând același protocol experimental:

- a) determinarea temperaturii de solidificare a apei - când se răcește apa distilată;
- b) determinarea temperaturii de solidificare a soluției de uree, respectiv de NaCl - când se răcesc soluțiile, pe rând.

Pentru aceasta se înregistrează temperatura din 15 în 15 s pentru apa pură, respectiv pentru soluții (de uree și de NaCl), din momentul în care temperatura afișată de senzorul interior este  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , până la stabilirea valorii constante (ca în figura 3). După cum indică figura, la început temperatura scade în timp, trece printr-un minim (fază metastabilă) apoi în momentul în care începe cristalizarea, temperatura crește ușor, atingând apoi o valoare constantă (în cazul apei există posibilitatea ca minimumul să nu se observe). Curbele de răcire trebuie măsurate pe o perioadă suficient de îndelungată în vederea stabilirii palierului, care reprezintă temperatura de solidificare a solventului,  $T_{t,A}^0$ , respectiv a soluției,  $T$ .

Pentru măsurarea curbei de răcire a solventului, tubul 2 se încarcă cu 25 mL apă se montează în instalație și se răcește urmărind temperatura.

După determinarea curbei de răcire a solventului, se ridică tuburile din amestecul de răcire pentru înlocuirea solventului cu soluția de uree, respectiv de NaCl.

Se prepară soluții de aproximativ 0,2 molal prin dizolvarea în 25 mL apă distilată a 0,3 g uree, respectiv NaCl, cântărite la balanța analitică (precizia cântăririi 0,1 mg).

Se înlocuiește apa cu soluția preparată, apoi se reintroduce instalația în amestecul de răcire și se urmărește variația în timp a temperaturii soluției, plecând tot de la o valoare de aproximativ 2 °C. Se obține o curbă de răcire similară solventului, din care rezultă temperatura de solidificare a soluției,  $T$ .

Gheața formată în vasul 2 este topită prin adăugare de apă (mai caldă) sau trecerea tubului 2 sub jet de apă.

**Atenție: Nu se aruncă etanolul dintre tuburi și nici glicerina din tecile senzorilor!**

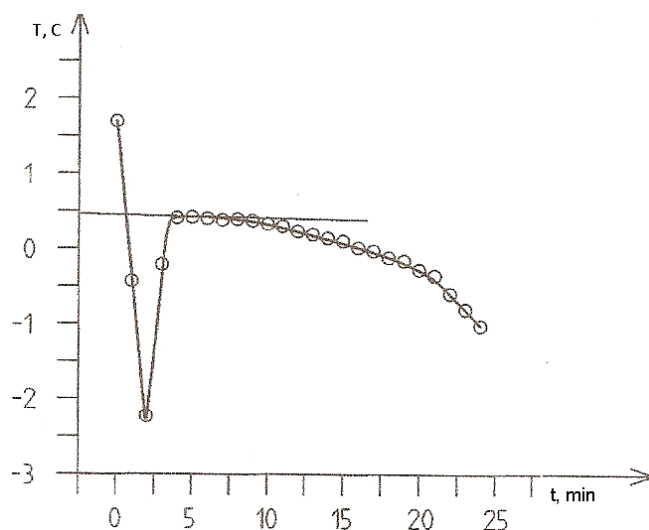


Fig. 3. Curbă de răcire pentru solvent/soluție

#### 4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele experimentale se înregistrează într-un tabel de forma:

Timp, min	t, °C, Apă	t, °C, Soluție NaCl	t, °C, Soluție Uree
0			
0,1			
0,2			
0,3			
...			

4.2. Se trasează curbele de răcire atât pentru solvent, cât și pentru soluțiile de uree și/sau NaCl; prin extrapolare se determină temperaturile de solidificare ale solventului,  $T_{t,A}^0$ , respectiv soluției,  $T$ ;

4.3. Se determină masa molară a substanței dizolvate pe baza relației (9), folosind valoarea

$$\Delta T_{cr} = T_{t,A}^0 - T \text{ și constanta crioscopică a apei;}$$

4.4. Se compară masele molare obținute cu valorile din literatură, calculând erorile

procentuale;

4.5. Se compară valoarea lui  $\Delta T_{cr}$  obținut experimental cu valoarea calculată cu relația (2);

4.6. Se determină factorul lui van't Hoff pentru uree și pentru clorura de sodiu ( $i = M_{li}/M_{exp}$ ) și se discută rezultatele.

#### **Date din literatură**

$$K_{cr, H_2O} = 1,86 \text{ K Kg/mol} \quad ; \quad M_{(NH_2)_2O} = 60,06 \text{ g/mol}$$

$$\Delta^t H_{H_2O} = 6014 \text{ J/mol} \quad ; \quad M_{NaCl} = 58,44 \text{ g/mol}$$

#### **5. ÎNTREBĂRI**

5.1. Care sunt aplicațiile practice ale fenomenului crioscopic, de scădere a temperaturii de congelare a unei soluții? Se au în vedere aplicații în domeniul alimentar, dar și din viața de zi cu zi.

5.2. Cum este utilizată metoda crioscopică în analiza de puritate a unor produse. Dați exemple.