

# EBULIOSCOPIE

## 1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea ridicării temperaturii de fierbere (efectul ebullioscopic) a unei soluții față de solventul pur.

## 2. NOȚIUNI TEORETICE

Dacă o cantitate mică de substanță B, care are o presiune de vapori neglijabilă, este dizolvată într-un solvent pur A, scăderea presiunii de vapori a lui A poate fi calculată utilizând legea lui Raoult, presupunând comportare ideală a solventului. Scăderea presiunii de vapori a soluției conduce, în experiment, la o ridicare a temperaturii de fierbere a soluției, comparativ cu solventul pur. Folosind ecuația Schröder-van Laar rezultă că

$$-\ln X_A = \frac{\Delta^v H_A}{R} \left( \frac{1}{T_{f,A}^o} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta^v H_A}{R} \left( \frac{T - T_{f,A}^o}{T_{f,A}^o T} \right) \quad \begin{array}{l} Y_B \cong 0 \\ Y_A \cong 1 \end{array} \quad (1)$$

unde  $\Delta^v H_A$  reprezintă entalpia de vaporizare a solventului,  $\Delta T_{eb} = T - T_{f,A}^o$  reprezintă ridicarea temperaturii de fierbere (efectul ebullioscopic),  $T_{f,A}^o$  este temperatura de fierbere a solventului pur,  $T$  este temperatura de fierbere a soluției,  $X_A$  este fracția molară de solvent din amestec.

Rezultă că efectul ebullioscopic are expresia:

$$\Delta T_{eb} = - \frac{R T T_{f,A}^o}{\Delta^v H_A} \ln X_A \quad (2)$$

Introducându-se o serie de aproximații valabile pentru soluții diluate:

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

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

rezultă că

$$\Delta T_{eb} = \frac{R (T_{f,A}^o)^2}{\Delta^v H_A} X_B \quad (5)$$

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

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

$g_A$  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:

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

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

Constanta  $K_{eb}$  este numită constantă ebulioscopică; ea reprezintă ridicarea molală a temperaturii de fierbere și are valori specifice pentru fiecare solvent. Ridicarea temperaturii de fierbere este o proprietate coligativă, ea depinde de cantitatea de substanță dizolvată și nu de natura substanței.

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

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

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

### 3. PARTE EXPERIMENTALĂ

#### 3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- instalație experimentală pentru determinarea temperaturii de fierbere, uree, apă distilată, pâlnie, pisetă, balanță analitică.

#### 3.2. MOD DE LUCRU

Instalația experimentală pentru determinarea temperaturii de fierbere este prezentată în fig. 1. Partea principală a acesteia constă din două tuburi cilindrice din sticlă, notate 1 și 2, concentrice, fixate unul în celălalt prin intermediul unui ansamblu cu filet, ca în fig. 2. Tubul exterior 1 are rol de manta protectoare și are un gât filetat prevăzut cu dop și două tuburi, unul lateral și altul în partea inferioară. Tubul interior 2 are un gât filetat prevăzut cu dop, un tub lateral situat chiar sub gâtul filetat și o deschidere laterală (a) ce se continuă cu un tub îngust

de sticlă spre interior.

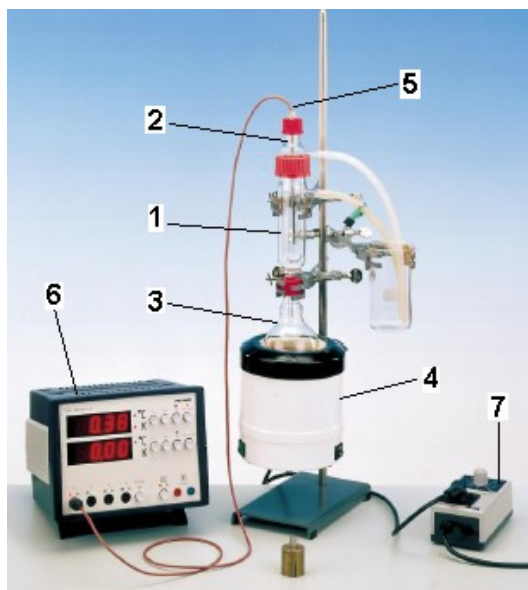


Fig. 1. Schema instalației experimentale

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1- Tub exterior (manta protectoare) | 5- senzor de temperatură, PT 100                |
| 2- Tub interior                     | 6- instrument de citire a temperaturii          |
| 3- Balon de 250 mL                  | 7- dispozitiv de reglare a vitezei de încălzire |
| 4- Cuib de încălzire                |   |

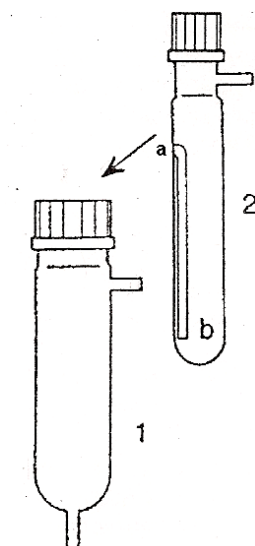


Fig. 2. Ansamblul de tuburi cilindrice din sticlă

**Atenție:** la fixarea tubului 2 în tubul 1 asigurați-vă că deschiderea (a) este situată sub garnitura de fixare și că nu este acoperită de aceasta.

Se introduce apoi tubul 1 în balonul de sticlă, 3. Acesta conține 150-200 mL de solvent (apă distilată) și câteva bucățele de piatră pentru fierbere. Se așează balonul într-o instalație de încălzire, 4 (cuib de încălzire).

În vasul interior 2 se introduc aproximativ 35 mL solvent (apă distilată), după care se introduce senzorul de temperatură, 5. Acesta este conectat la instrumentul Phywe 4-2, de citire a temperaturii, cu afișare digitală, 6.

La cele două deschideri laterale ale vaselor 1 și 2 se conectează tuburi de cauciuc. Capetele acestora sunt lăsate liber într-un pahar Berzelius, fixat într-un stativ, astfel ca acestea să nu atingă fundul paharului. În acest pahar vor condensa o parte din vaporii rezultați la fierbere.

Pe cauciucul atașat la tubul exterior se fixează o clemă, care se lasă deschisă la început.

Se pornește încălzirea solventului din balonul 3 prin acționarea unui dispozitiv de reglare a vitezei de încălzire, 7. La începutul încălzirii se alege **treapta 7** și opțiunea **Max** ce asigură o fierbere rapidă, după care, atunci când temperatura solventului în vasul 2 atinge 87-90 °C, se comută încălzirea pe **treapta 6**, care asigură o fierbere uniformă. Vaporii rezultați la fierberea solventului din balon urcă în vasul 1 și încălzesc astfel solventul din tubul interior 2. O parte din vaporii rezultați condensează, trecând din nou în balon, o altă parte trece prin tubul de cauciuc în paharul Berzelius.

Se pregătește o cantitate de substanță dizolvată (uree) de aproximativ 0,7 g cântărită la balanța analitică (precizia cântăririi 0,1 mg). Masa de solvent va fi determinată cu precizie la sfârșitul experimentului, prin cântărire.

Când temperatura solventului din vasul 2 nu se mai modifică în aceste condiții (aceasta va fi în jur de 98 °C), se coboară cuibul de încălzire pentru scurt timp, până ce fierberea se oprește. În acest mod condensatul din vasul exterior 1 trece din nou în balon. Apoi se ridică din nou cuibul de încălzire, iar când fierberea reîncepe, se închide clema. Vaporii rezultați (ușor supraîncălziți) trec de aceasta dată prin deschiderea laterală (**a**) și tubul îngust în vasul interior 2, barbotând solventul, de aceea **este important sa nu fie obturată deschiderea (a) atunci când se fixează instalația** (altfel există pericolul ca presiunea în sistem să crească și să cedeze partea cea mai slabă).

În aceste condiții, temperatura solventului din vasul interior atinge rapid o valoare constantă, care reprezintă temperatura de fierbere a solventului ( $T_{f,A}^0$ ). În acest moment se

setează instrumentul de măsurare a temperaturii pentru a indica diferența de temperatură raportată la temperatura de fierbere a solventului, prin apăsarea tastei **SET 0.00** (acuratețe în citirea temperaturii de 0.01 K). Se verifică atingerea temperaturii de fierbere constante prin valori de  $\pm 0.03$  K (dacă sunt mai mari, se setează iarăși valoarea de temperatură constantă prin apăsarea tastei SET 0.00). Astfel, un display va indica temperatura absolută, iar celălalt, pe cea relativă.

Este de remarcat faptul că fierberea se petrece tot timpul la presiunea atmosferică (condiții izobare), datorită contactului permanent cu mediul prin intermediul conexiunilor de cauciuc.

După înregistrarea temperaturii de fierbere a solventului se deschide clema, se scoate senzorul, se adaugă cantitatea de uree dizolvată în 5 mL apă prin intermediul unei pâlnii, paharul și pâlnia se spală cu 1-2 mL apă distilată din pisetă și se reintroduce senzorul în soluție. După aproximativ 5 minute de fierbere se închide din nou clema. La început se observă o scădere a temperaturii, ca urmare a îndepărtării senzorului, după care aceasta urcă din nou, depășind în final temperatura de fierbere a solventului. Când valoarea diferenței în temperatură a devenit constantă (se obțin totuși variații de sutimi de grad, dar se ia o medie a valorilor) se notează această valoare  $\Delta T_{eb}$ .

Se deschide clema apoi se oprește încălzirea. **Atenție: întâi se deschide clema, apoi se oprește încălzirea**, altfel soluția din vasul 2 va sifona în vasul exterior 1, iar experimentul va fi compromis prin imposibilitatea determinării în final a masei de solvent din vasul interior.

După ce părțile de sticlă ale instalației se răcesc, se îndepărtează vasul interior din mantaua exterioară, se golește soluția răcită într-un pahar și se cântărește (sau se cântărește tubul 2 cu tot cu soluție, după ce în prealabil s-a răcit la temperatura camerei). Se determină astfel masa de soluție,  $m_{sol}$ . Prin diferența,  $m_{sol}-m_{uree}$  rezultă masa de solvent,  $g_A$ , necesară în calculele ulterioare.

Dependența ridicării temperaturii de fierbere a apei de concentrația ureei din soluție (dependență liniară) poate fi demonstrată în decursul unui experiment prin adăugări succesive de cantități cunoscute de substanță dizolvată și măsurarea variației de temperatură de fiecare dată. În acest caz, masa de solvent trebuie determinată, prin cântărire, la sfârșitul fiecărei adăugări.

#### **4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE**

4.1. Se determină masa molară a substanței dizolvate pe baza relației (9), folosind valoarea lui  $\Delta T_{eb}$  determinată experimental și valoarea constantei ebulioscopice a apei;

- 4.2. Se compară rezultatul obținut cu valoarea din literatură, calculând eroarea procentuală;
- 4.3. Se compară valoarea lui  $\Delta T_{eb}$  obținut experimental cu valoarea calculată cu relația (2).

**Notă:** Se cunoaște masa tubului 2 gol (ca în fig. 2) = 76,271 g.

#### **Date din literatură**

$$K_{eb, H_2O} = 0,515 \text{ K}\cdot\text{Kg/mol} \quad ; \quad M_{(NH_2)_2O} = 60,06 \text{ g/mol}$$

$$\Delta^v H_{H_2O} = 40680 \text{ J/mol} \quad ; \quad M_{H_2O} = 18,03 \text{ g/mol}$$

#### **5. ÎNTREBĂRI**

- 5.1. Care sunt aplicațiile practice ale fenomenului ebulioscopic, de creștere a temperaturii de fierbere a unei soluții ? Se are în vedere o soluție de polimer într-un solvent potrivit.
- 5.2. Poate fi utilizată metoda ebulioscopică în analiza de puritate a unor produse? Dați exemple.