

Σημείο Ζέσης και Δείκτης Διάθλασης

3.1 Σημείο ζέσης

Καθώς ένα υγρό θερμαίνεται, η τάση των ατμών του αυξάνεται σε τέτοιο σημείο ώστε να γίνει ίση με την εφαρμοζόμενη πίεση (συνήθως την ατμοσφαιρική πίεση). Σε αυτό το σημείο, το υγρό παρατηρείται ότι βράζει. Το κανονικό σημείο ζέσης μετρείται στα 760 mm Hg (760 Torr) ή 1 atm. Σε μια χαμηλότερη εφαρμοζόμενη πίεση, η τάση των ατμών που απαιτείται για βρασμό επίσης χαμηλώνει, και σαν αποτέλεσμα το υγρό βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η σχέση μεταξύ εφαρμοζόμενης πίεσης και θερμοκρασίας βρασμού καθορίζεται από τη σχέση τάσης ατμών-θερμοκρασίας. Η Εικόνα 3.1 περιγράφει την ιδανική κατάσταση μιας τυπικής σχέσης τάσης ατμών-θερμοκρασίας.

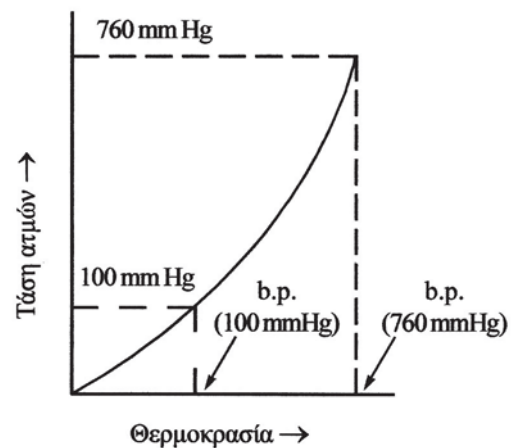
Επειδή το σημείο βρασμού εξαρτάται από την πίεση, είναι σημαντικό να μετράται η βαρομετρική πίεση όταν μετράται ένα σημείο ζέσης, ιδιαίτερα όταν η μέτρηση πραγματοποιείται σε υψόμετρο σε σχέση με την επιφάνεια της θάλασσας. Οι κανονικές ατμοσφαιρικές μεταβολές μπορούν να επηρεάσουν το σημείο ζέσης, αλλά συνήθως έχουν μικρή σημασία. Αλλά, αν το σημείο ζέσης παρακολουθείται κατά τη διάρκεια μιας απόσταξης υπό κενό που πραγματοποιείται με κενό υδραντλίας, η διαφορά από την ατμοσφαιρική τιμή μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να γνωρίζουμε την πίεση όσο το δυνατόν ακριβέστερα.

Ο κανόνας λέει ότι, το σημείο ζέσης πολλών υγρών πέφτει περίπου 0.5 °C για μια μείωση της τάξης των 10 mm Hg, όταν βρισκόμαστε στη περιοχή των 760 mm Hg. Σε χαμηλότερες πιέσεις, μείωση 10 °C παρατηρείται στο σημείο ζέσης για ελάττωση της πίεσης στο μισό. Για παράδειγμα, αν το παρατηρούμενο σημείο ζέσης ενός υγρού είναι 150 °C σε 10 mm πίεση, τότε το σημείο ζέσης είναι περίπου 140 °C σε 5 mm Hg.

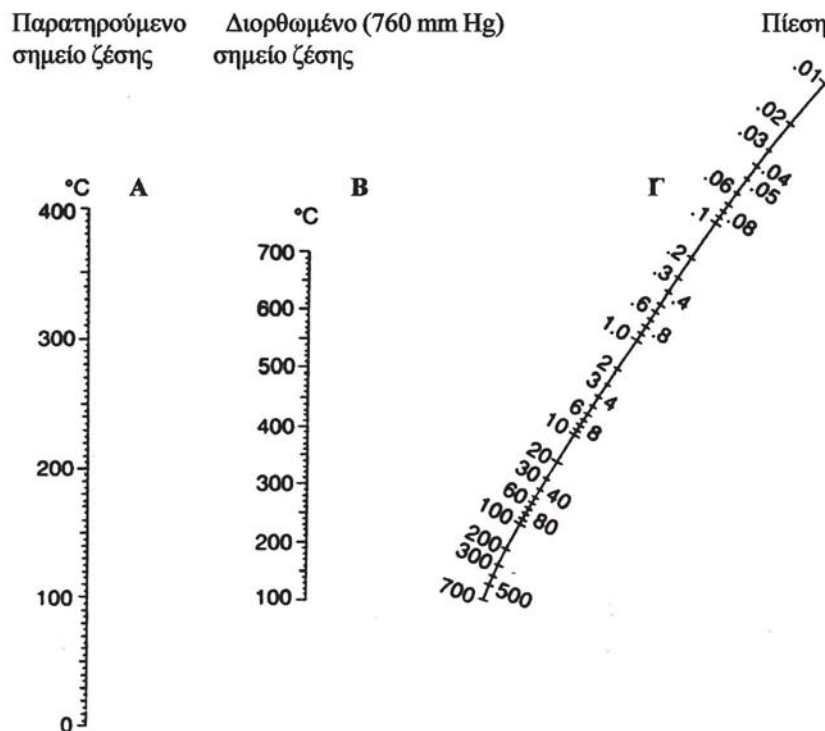
Μια ακριβέστερη προσέγγιση της μεταβολής στο σημείο ζέσης με τη μεταβολή της πίεσης γίνεται με τη χρήση ενός νομογράμματος. Στην Εικόνα 3.2 δίνεται το νομόγραμμα και περιγράφεται η μέθοδος για τη λήψη σημείων ζέσης σε διάφορες πιέσεις όταν το σημείο ζέσης είναι γνωστό σε κάποια άλλη πίεση.

3.1 Προσδιορισμός σημείου ζέσης-Κανονικής κλίμακος μέθοδοι

Υπάρχουν διάφορες πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού του σημείου ζέσης μιας υγρής

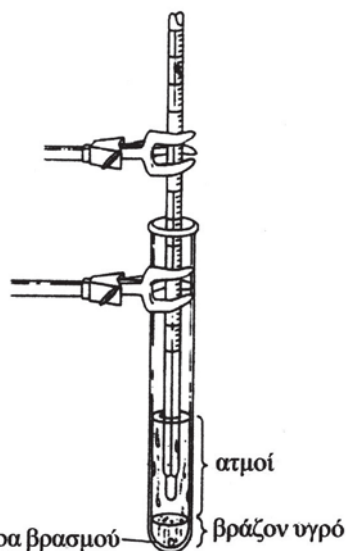


Εικόνα 3.1 Η καμπύλη τάσης ατμών-θερμοκρασίας



Εικόνα 3.2 Νομόγραμμα πίεσης-σημείου ζέσης. Η χρήση του είναι η παρακάτω: Υποθέτουμε ότι έχουμε παρατηρήσει ένα σημείο ζέσης 100 °C σε 1 mm Hg. Για να βρούμε το σημείο ζέσης της ένωσης στα 18 mm Hg, θα πρέπει να ενώσουμε τους 100 °C (στήλη Α) με το 1 mm Hg (στήλη Γ) με ένα διαφανές χαράκι και να παρατηρήσουμε το σημείο όπου τέμνεται η στήλη Β (περίπου 280 °C). Αυτή η θερμοκρασία αντιστοιχεί στο σημείο ζέσης της ένωσης σε κανονικές συνθήκες. Επειτα, συνδέουμε τους 280 °C (στήλη Β) με τα 18 mm Hg (στήλη Γ) και παρατηρούμε που τέμνεται η στήλη Α (151 °C). Το κατά προσέπιση σημείο ζέσης θα είναι 151 °C στα 18 mm Hg.

ένωσης. Όταν διαθέτετε μεγάλες ποσότητες της ένωσης, τότε πολύ απλά μπορείτε να μετρήσετε το σημείο ζέσης της ένωσης όπως θα απεικονίζεται στο θερμόμετρο κατά την απόσταση της ένωσης με μια απλή συσκευή απόσταξης. Εναλλακτικά, μπορείτε να βρείτε πιο εύκολη την απευθείας μέθοδο, που απεικονίζεται στο Εικόνα 3.3. Σε αυτή τη μέθοδο, ο βολβός



Εικόνα 3.3 Προσδιορισμός σημείου ζέσης κανονικής κλίμακας

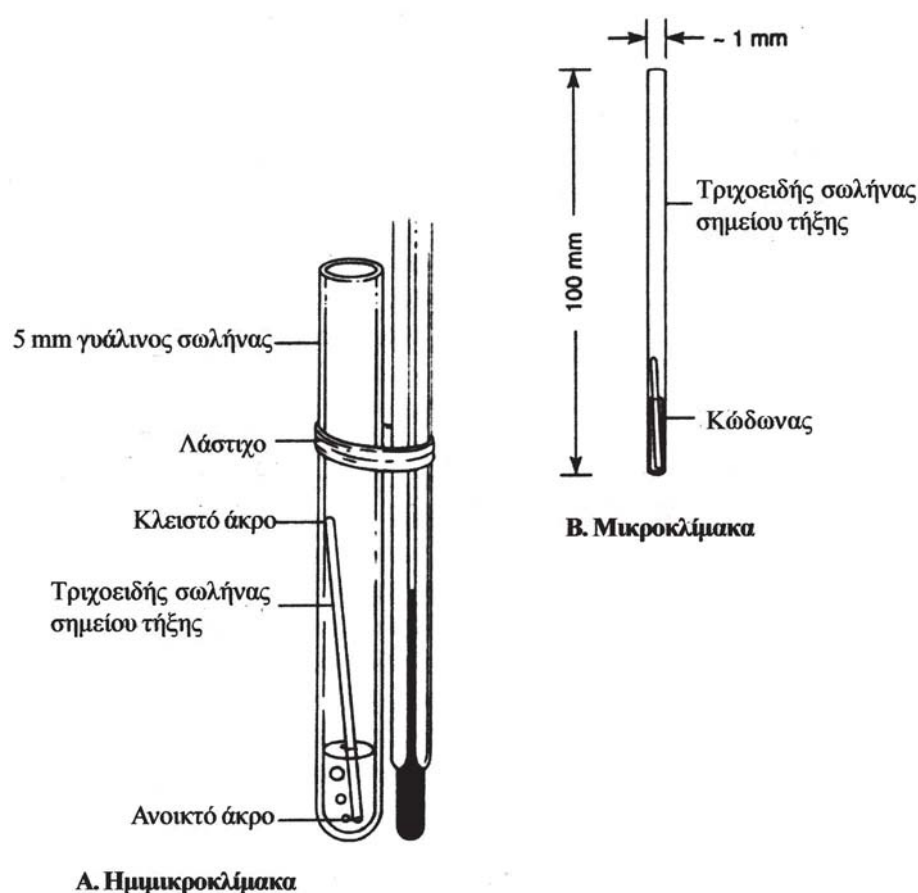
του θερμομέτρου πρέπει να τοποθετείτε στον ατμό του βράζοντος υγρού για ικανό χρονικό διάστημα, ώστε να επιτρέπεται η αποκατάσταση της ισορροπίας και να λαμβάνεται μια καλή μέτρηση θερμοκρασίας.

Η υγρή ένωση μπορεί να έλθει πολύ γρήγορα στη θερμοκρασία βρασμού, αν χρησιμοποιηθεί ένας δοκιμαστικός σωλήνας. Πρέπει να επιλέξετε ένα δοκιμαστικό σωλήνα μακρύ και στενό. Πρέπει να αποφύγετε το μεγάλο διάστημα μεταξύ των τοιχωμάτων του δοκιμαστικού σωλήνα και του θερμόμετρου. Να τοποθετήσετε το βολβό του θερμομέτρου όσο πιο κοντά γίνεται στο βράζον υγρό χωρίς όμως να το ακουμπήσετε. Θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε μια μικρή, αδρανή

πέτρα βρασμού. Όταν οι κανόνες ασφάλειας το επιτρέπουν, η καλύτερη πηγή θερμότητας είναι ένας μικρός λύχνος bunsen. Η φλόγα θα φέρει το υγρό σε βρασμό πολύ γρήγορα. Το υγρό πρέπει να βράζει βίαια, έτσι θα πρέπει να δείτε ένα δακτύλιο βρασμού και σταγόνες του υγρού να συμπυκνώνονται στα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. Θα πρέπει όμως να είστε προσεκτικοί ώστε να μην θερμάνετε πάρα πολύ και η υγρή ένωση βράζοντας να βγει έξω από τον δοκιμαστικό σωλήνα, να έλθει σε επαφή με τη φλόγα και να προκληθεί φωτιά. Η ένδειξη της θερμοκρασίας στο θερμόμετρο πρέπει να παραμείνει σταθερή στην υψηλότερα παρατηρούμενη τιμή. Αν η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται, η υγρή ένωση δεν έχει έλθει στο πραγματικό σημείο ζέσης.

3.3 Προσδιορισμός σημείου ζέσης-Μέθοδοι μικροκλίμακας

Όταν έχετε μικρότερες ποσότητες της ένωσης, μπορείτε να πραγματοποιήσετε ένα προσδιορισμό μικροκλίμακας ή ημιμικροκλίμακας χρησιμοποιώντας τη συσκευή που απεικονίζεται στην Εικόνα 2.4 (Μέθοδος Siwobolow).



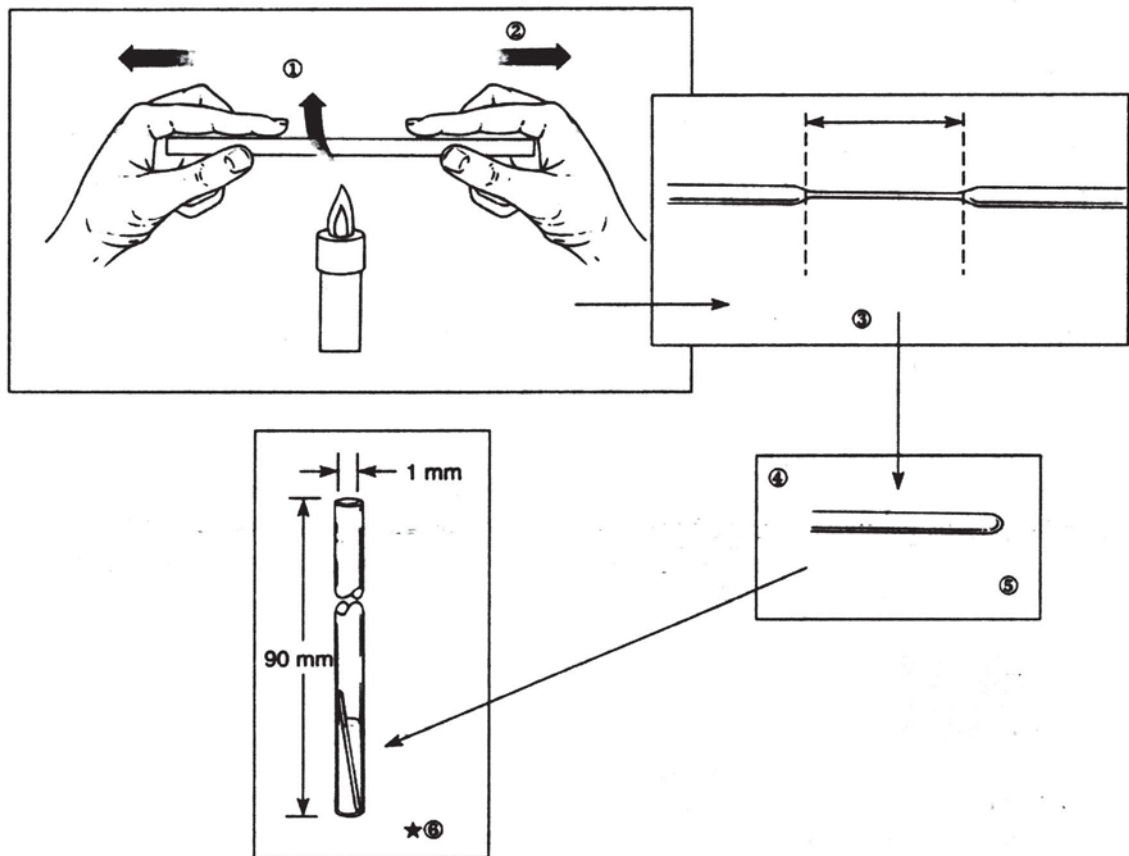
Εικόνα 2.4 Προσδιορισμός σημείου ζέσης

Ημιμικροκλίμακα Για να πραγματοποιήσετε τον ημιμικροκλίμακας προσδιορισμό, απαιτείται ένας 5mm γυάλινος σωλήνας, κλειστός στο ένα άκρο, που προσδένεται σε ένα θερμόμετρο με τη βοήθεια ενός λάστιχου. Η υγρή ένωση της οποίας το σημείο ζέσης πρόκειται να προσδιοριστεί, εισάγεται με μια πιπέτα Pasteur στο κλειστό σωλήνα και ένας τριχοειδής σωλή-

νας(κλειστός στο ένα άκρο) ρίχνεται μέσα με το ανοικτό άκρο προς τα κάτω. Η όλη συσκευή τοποθετείται στη συνέχεια σε ένα ελαιόλουτρο. Το λάστιχο πρέπει να τοποθετείται πάνω απο την επιφάνεια του λαδιού, αλλιώς θα χαλαρώσει με το ζεστό λάδι. Όταν τοποθετείται το λάστιχο, θα πρέπει να λάβετε υπόψη σας τη διαστολή του λαδιού λόγω θέρμανσης. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρις ότου παρατηρηθεί μια γρήγορη και συνεχής έκλυση φυσαλίδων απο τον αναστραμμένο σωλήνα. Στο σημείο αυτό διακόπτεται η θέρμανση. Σύντομα, ο ρυθμός των φυσαλίδων χαμηλώνει και σταματά. Όταν η έκλυση φυσαλίδων σταματά, η υγρή ένωση εισέρχεται μέσα στον τριχοειδή σωλήνα. Η στιγμή κατά την οποία το υγρό εισέρχεται στον τριχοειδή σωλήνα αντιστοιχεί στο σημείο ζέσης του υγρού, και η θερμοκρασία καταγράφεται. **Μικροκλίμακα** Πολύ συχνά η ποσότητα του προϊόντος που είναι διαθέσιμη είναι πολύ μικρή για να χρησιμοποιηθεί η ημιμικροκλίμακας μέθοδος που αναφέρθηκε παραπάνω. Έτσι, η μέθοδος πρέπει να τροποποιηθεί κατά τον ακόλουθο τρόπο. Η υγρή ένωση τοποθετείται σε τριχοειδή σωλήνα (1 mm) σημείου τήξης σε ύψος 4-6 mm. Χρησιμοποιείται για τη μετάγγιση στον τριχοειδή σωλήνα μια σύριγγα ή πιπέτα Pasteur της οποίας το άκρο έχει λεπτύνει. Μπορεί να απαιτηθεί η χρήση μιας φυγοκέντρου για τη μεταφορά της υγρής ένωσης στο βάθος του τριχοειδή σωλήνα. Έπειτα, παρασκευάζεται ο καταλλήλου-μεγέθους αναστραμμένος τριχοειδής σωλήνας ή κώδωνας.

Ο ευκολότερος τρόπος για την παρασκευή του κώδωνα είναι η χρήση μιας εμπορικά διαθέσιμης μικροπιπέτας 10 μl. Για την παρασκευή του κώδωνα, κόβεται τη μικρή κάψουλα στη μέση, και έπειτα κλείνεται το ένα άκρο με την εισαγωγή της ελαφρά σε φλόγα, περιστρέφοντας γύρω απο τον άξονα ώστε η άκρη να κλείσει. Αν οι μικροπιπέτες δεν είναι διαθέσιμες, ένα κομμάτι 1 mm τριχοειδή σωλήνα (ίδιο μέγεθος με τον τριχοειδή σωλήνα σημείου τήξης) μπορεί να περιστραφεί γύρω απο τον άξονα του σε φλόγα ενώ κρατιέται οριζόντια. Χρησιμοποιώντας τα δάκτυλα των δύο χεριών επιτυγχάνετε τη περιστροφή, χωρίς όμως μεταβολή της απόστασης μεταξύ των χεριών. Όταν ο σωλήνας μαλακώσει, τον απομακρύνετε απο τη φλόγα και τον τραβάτε ώστε να δημιουργήσετε μια λεπτότερη διάμετρο. Όταν τραβήξετε, να κρατάτε το σωλήνα ίσιο και να μετακινήσετε τα χέρια σας περίπου 15 cm. Αφήνετε τον σωλήνα να κρυώσει. Στη συνέχεια τον σπάτε στη μέση του λεπτού τμήματος. Κλείνετε το λεπτό τμήμα σε φλόγα, και έπειτα σπάτε το λεπτό σωλήνα σε μέγεθος 1.5 φορές μεγαλύτερο απο το ύψος της ένωσης στον τριχοειδή σωλήνα (6-9 mm). Αναστρέφετε το σωλήνα (ανοικτό άκρο προς τα κάτω) και τον βάζετε στον τριχοειδή σωλήνα που περιέχει την ένωση σας. Πιέζετε τον κώδωνα προς τα κάτω με ένα χάλκινο σύρμα που ταιριάζει στις διαστάσεις του τριχοειδούς σωλήνα. Μπορείτε εναλλακτικά να χρησιμοποιήσετε φυγόκεντρο. Η εικόνα 2.5 απεικονίζει τη διαδικασία και τη τελική συναρμολόγηση.

Η διάταξη μικροκλίμακας τοποθετείται σε μια κανονική συσκευή προσδιορισμού σημείου τήξης (ή σε ένα σωλήνα Thiele αν δεν υπάρχει η κατάλληλη ηλεκτρική συσκευή) για τον



- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1. Περιστροφή στη φλόγα μέχρι να μαλακώσει | 4. Κλείσιμο ενός άκρου |
| 2. Απομάκρυνση από τη φλόγα και τράβηγμα | 5. Σπάσιμο στο μήκος |
| 3. Σπάσιμο στη μέση | 6. Τοποθέτηση του κώδωνα στο σωλήνα |

Εικόνα 3.5 Κατασκευή κώδωνα μικροκλίμακας για προσδιορισμό σημείου ζέσης

προσδιορισμό του σημείου ζέσης. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι την παρατήρηση μιας ταχείας και συνεχούς ροής φυσαλίδων να εξέρχεται από τον αναστραμμένο σωλήνα. Σε αυτό το σημείο η θέρμανση σταματά. Σύντομα, η ροή των φυσαλίδων μειώνεται και σταματά εντελώς. Όταν οι φυσαλίδες σταματούν, το υγρό ανέρχεται στον τριχοειδή σωλήνα. Η στιγμή της εισόδου του υγρού στον τριχοειδή σωλήνα αντιστοιχεί στο σημείο ζέσης του υγρού, και η θερμοκρασία καταγράφεται.

Εξήγηση της μεθόδου Κατά τη διάρκεια της αρχικής θέρμανσης, ο αέρας που έχει παγιδευθεί στον αναστραμμένο σωλήνα διαστέλλεται και διαφεύγει από το σωλήνα, προκαλώντας μια συνεχή ροή φυσαλίδων. Όταν το υγρό αρχίζει να βράζει, ο περισσότερος αέρας έχει εκδιωχθεί; οι φυσαλίδες του αερίου οφείλονται στο βρασμό του υγρού. Όταν η θέρμανση σταματά, η πίεση των ατμών στο σωλήνα οφείλεται στον ατμό του θερμανθέντος υγρού. Υπάρχει πάντοτε ατμός σε ισορροπία με θερμαινόμενο υγρό. Αν η θερμοκρασία του υγρού είναι μεγαλύτερη του σημείου ζέσης του, η πίεση στον αναστραμμένο σωλήνα είτε θα υπερβαίνει είτε θα είναι ίση με την ατμοσφαιρική πίεση. Καθώς το υγρό ψύχεται, η πίεση των ατμών του μικραίνει. Όταν η πίεση των ατμών γίνεται κατά τι μικρότερη της ατμοσφαιρικής πίεσης, το υγρό αναγκάζεται να εισέλθει στον αναστραμμένο σωλήνα.

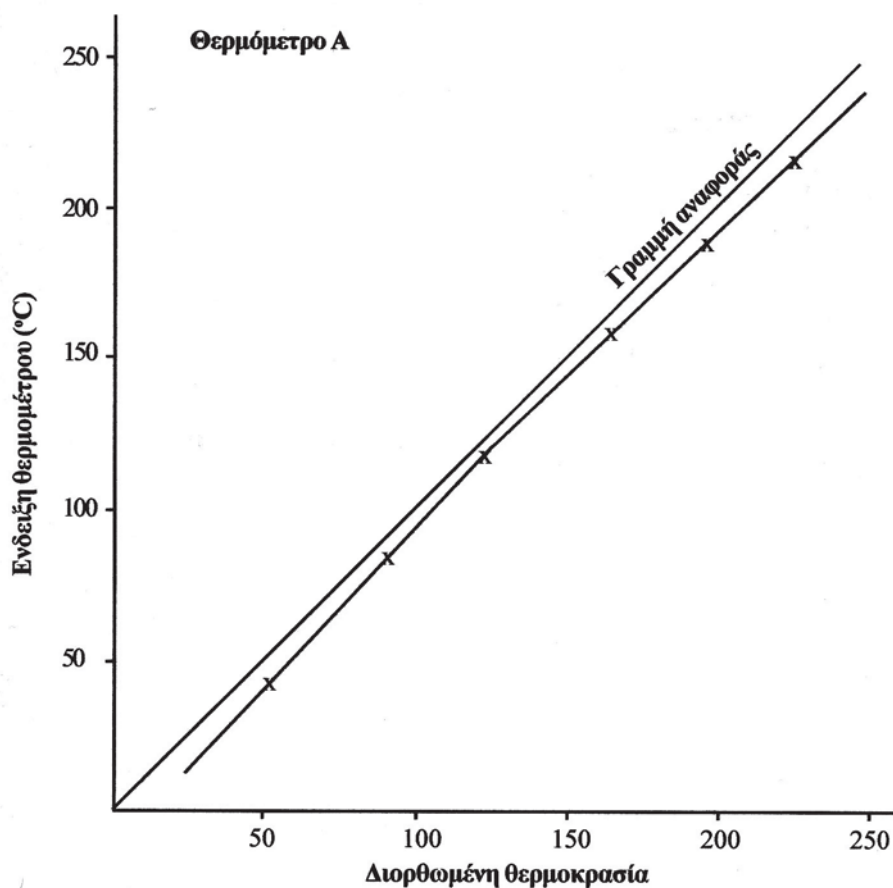
Προβλήματα Τρία προβλήματα είναι συνήθη σε αυτήν την μέθοδο. Το πρώτο προέρχεται από την ισχυρότατη θέρμανση της υγρής ένωσης που έχει σαν αποτέλεσμα, η ένωση να εξατμίζεται έξω από τον 5 mm σωλήνα. Το δεύτερο προέρχεται από την μη θέρμανση του υγρού υπεράνω του σημείου ζέσης πριν από το σταμάτημα της θέρμανσης. Αν η θέρμανση σταματήσει σε κάποιο σημείο κάτω από το σημείο ζέσης του δείγματος, το υγρό θα εισέλθει στο σωλήνα, δείχνοντας ένα σημείο ζέσης που είναι χαμηλότερο. Να είσαστε σίγουροι ότι μια συνεχής ροή φυσαλίδων, τόσο γρήγορα ώστε να μην διακρίνονται οι ατομικές φυσαλίδες, παρατηρείται πριν το σταμάτημα της θέρμανσης. Επίσης, να είσαστε σίγουροι ότι η δράση των φυσαλίδων έχει σταματήσει πριν το υγρό εισέλθει στο σωλήνα. Αν μπορείτε, θερμάνετε ξανά και υποχρεώστε το υγρό να βγεί έξω από το σωλήνα πριν να γεμίσει ολοκληρωτικά από το υγρό. Αυτό επιτρέπει ένα δεύτερο προσδιορισμό στο ίδιο δείγμα. Το τρίτο πρόβλημα είναι ότι πιθανά ο κώδωνας να είναι αρκετά ελαφρύς και η δημιουργία των φυσαλίδων να έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση του κώδωνα προς τα πάνω. Αυτό μερικές φορές μπορεί να λυθεί με τη χρήση μεγαλύτερου (βαρύτερου) κώδωνα ή κλείνοντας τον κώδωνα να δημιουργήσουμε ένα μεγάλο κλειστό άκρο.

Όταν μετράτε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 °C, τα σφάλματα του θερμομέτρου γίνονται σημαντικά. Για την ακριβή μέτρηση του σημείου ζέσης υγρών ενώσεων υψηλού σημείου ζέσης, μπορείτε να εφαρμόσετε τη διόρθωση στελέχους του θερμομέτρου ή να ελέγξετε τη βαθμονόμηση του θερμομέτρου όπως περιγράφεται παρακάτω.

3.4 Έλεγχος βαθμονόμησης θερμομέτρου

Όταν ο προσδιορισμός του σημείου τήξης ή του σημείου ζέσης έχει ολοκληρωθεί, αναμένεται να λάβεται ένα αποτέλεσμα που είναι ίδιο με εκείνο που αναγράφεται σε ένα εργαστηριακό τετράδιο ή ανευρίσκεται στη βιβλιογραφία. Αλλά, δεν είναι απίθανο να βρείτε διαφορά μερικών βαθμών Κελσίου από τη τιμή της βιβλιογραφίας. Αυτή η διαφορά δεν είναι απαραίτητο να οφείλεται στη λανθασμένη εκτέλεση του πειράματος ή στο ότι η ένωση είναι ακάθαρη; αντίθετα μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το θερμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα παρουσιάζει σφάλμα. Πολλά θερμόμετρα δεν μετρούν τη θερμοκρασία με απόλυτη ακρίβεια.

Για να πραγματοποιήσετε ακριβείς μετρήσεις, θα πρέπει να ελέγχετε τη βαθμονόμηση του θερμομέτρου που έχει χρησιμοποιηθεί. Αυτός ο έλεγχος γίνεται με τον προσδιορισμό των σημείων τήξης διαφόρων προτύπων δειγμάτων με τη χρήση του θερμομέτρου. Κατασκευάζεται διάγραμμα των παρατηρουμένων θερμοκρασιών έναντι των δημοσιευθέντων τιμών για κάθε πρότυπο δείγμα. Μια απαλή γραμμή σημειώνεται στα σημεία για την ολοκλήρωση του διαγράμματος. Ένα διάγραμμα διόρθωσης που έχει δημιουργηθεί με αυτό τον τρόπο απεικονίζεται στην εικόνα 2.6. Αυτό το διάγραμμα χρησιμοποιείται για τη διόρθωση κάθε τιμής



Εικόνα 3.6 Καμπύλη ελέγχου βαθμονόμησης θερμομέτρου

θερμοκρασίας που προσδιορίζεται με αυτό το θερμόμετρο. Κάθε θερμόμετρο χρειάζεται ξεχωριστό έλεγχο βαθμονόμησης.

3.5 Διόρθωση στελέχους θερμομέτρου

Τρία είδη θερμομέτρων είναι διαθέσιμα: βύθισης βολβού, βύθισης στελέχους και ολικής βύθισης. Τα θερμόμετρα βύθισης βολβού ελέγχονται απο τον κατασκευαστή ώστε να δίνουν σωστές μετρήσεις θερμοκρασίας μόνο όταν ο βολβός (και όχι το υπόλοιπο του θερμομέτρου) βυθίζεται στο υπο εξέταση υγρό. Τα θερμόμετρα βύθισης στελέχους ελέγχονται για να δίνουν σωστές μετρήσεις θερμοκρασίας μόνο όταν το συγκεκριμένο μήκος του θερμομέτρου βυθίζεται στο υπο εξέταση υγρό. Τα θερμόμετρα βύθισης στελέχους αναγνωρίζονται πολύ εύκολα γιατί ο κατασκευαστής τοποθετεί ένα σημάδι που υποδηλώνει το σωστό μήκος της βύθισης. Το σημάδι βρίσκεται κάτω απο τις ενδείξεις θερμοκρασίας. Τα θερμόμετρα ολικής βύθισης ελέγχονται όταν ολόκληρο το θερμόμετρο βυθίζεται στο υπο εξέταση υγρό. Τα τρία είδη θερμομέτρων συχνά έχουν στη πίσω πλευρά του θερμομέτρου τις ενδείξεις *bulb*, *immersion* ή *total* αλλά αυτό εξαρτάται απο τον κατασκευαστή. Τα θερμόμετρα ολικής βύθισης είναι τα πλέον φθηνά.

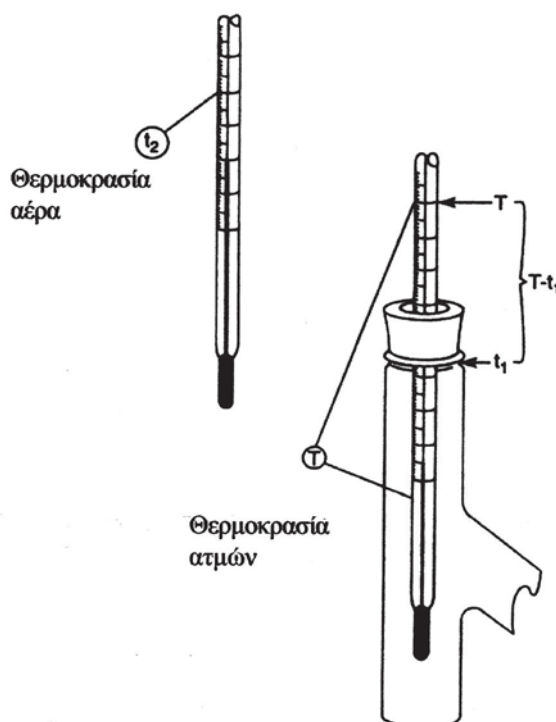
Οι κατασκευαστές σχεδιάζουν τα θερμόμετρα ολικής βύθισης ώστε να έχουν ακριβείς μετρήσεις μόνο όταν όλο το θερμόμετρο είναι βυθισμένο στο υπο εξέταση υγρό. Ολόκληρη η

γραμμή υδραργύρου πρέπει να καλύπτεται. Επειδή αυτή η κατάσταση είναι σχετικά σπάνια, η **διόρθωση στελέχους** πρέπει να προστίθεται στην παρατηρουμένη θερμοκρασία. Αυτή η διόρθωση που είναι θετική, μπορεί να είναι σχετικά μεγάλη όταν μετρούνται υψηλές θερμοκρασίες. Λάβετε υπόψη ότι, αν το θερμόμετρο σας έχει ελεχθεί για την επιθυμητή χρήση (όπως περιγράφεται στο τμήμα 3.4), η διόρθωση στελέχους δεν είναι απαραίτητη για οποιαδήποτε θερμοκρασία μέσα στα όρια ελέγχου. Μπορεί να χρειάζεστε μια διόρθωση στελέχους όταν πραγματοποιείτε μια απόσταση. Αν κάνετε ένα προσδιορισμό σημείου τήξης ή σημείου ζέσης με ένα μη βαθμονομημένο θερμόμετρο ολικής βύθισης, μπορεί να χρειάζεται να κάνετε τη διόρθωση στελέχους.

Όταν θέλετε να κάνετε μια διόρθωση στελέχους για ένα θερμόμετρο ολικής βύθισης, η εξίσωση που δίνεται παρακάτω μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η εξίσωση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι το τμήμα της γραμμής υδραργύρου που βρίσκεται στο στέλεχος είναι ψυχρότερο από το τμήμα του υδραργύρου που είναι βυθισμένο στους ατμούς. Ο υδράργυρος δεν διαστέλλεται κατά τον ίδιο βαθμό στο ψυχρό και το θερμό τμήμα του θερμομέτρου. Η εξίσωση είναι:

$$(0.000154)(T-t_1)(T-t_2) = \text{διόρθωση στην παρατηρουμένη τιμή } T.$$

1. Ο παράγοντας 0.000154 είναι μια σταθερά που αντιστοιχεί στο συντελεστή διαστολής του υδραργύρου στο θερμόμετρο.
2. Ο όρος $T-t_1$ αντιστοιχεί στο μήκος της γραμμής υδραργύρου που δεν είναι βυθισμένη στη θερμαινόμενη περιοχή. Είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιείται η κλίμακα του θερμομέτρου για αυτή τη μέτρηση αντί της πραγματικής μονάδας μήκους. T είναι η παρατηρούμενη θερμοκρασία και t_1 είναι η κατά προσέγγιση τιμή όπου το θερμαινόμενο τμήμα του στελέχους σταματά και αρχίζει η ψυχρή περιοχή.
3. Ο όρος $T-t_2$ αντιστοιχεί στη διαφορά της θερμοκρασίας του υδραργύρου που βρίσκεται στον ατμό και του υδραργύρου που βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα έξω από τη θερμαινόμενη περιοχή (θερμοκρασία δωματίου). Ο όρος T είναι η παρατηρουμένη θερμοκρασία και η t_2 μετρείται με τη τοποθέτηση ενός άλλου θερμομέτρου έτσι ώστε ο βολβός του θερμομέτρου να βρίσκεται κοντά στο



Εικόνα 3.8 Διόρθωση στελέχους θερμόμετρου

στέλεχος του κύριου θερμομέτρου.

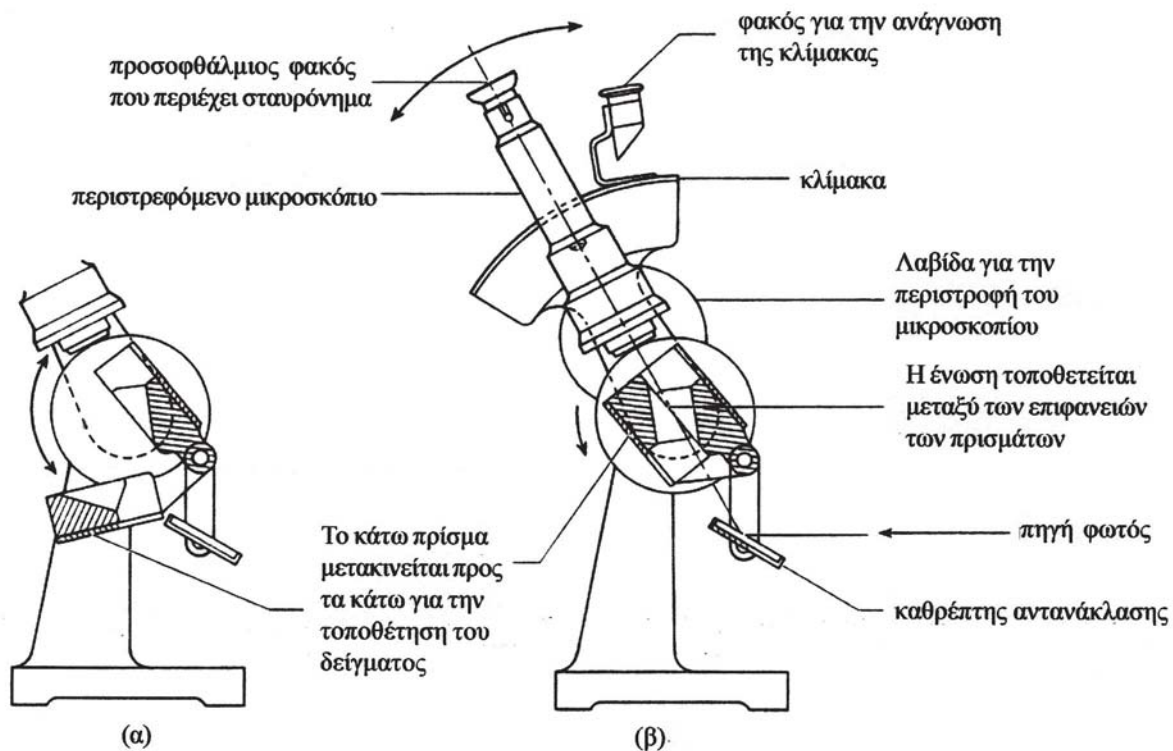
Στην εικόνα 3.7 απεικονίζεται η εφαρμογή αυτής της μεθόδου για μια απόσταση. Φαίνεται ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούν τη διόρθωση στελέχους, ενώ συνήθως οι χαμηλές θερμοκρασίες δεν χρειάζεται να διορθωθούν.

3.6 Δείκτης διάθλασης

Μια άλλη χαρακτηριστική φυσικοχημική σταθερά ενός υγρού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαγνωστικούς σκοπούς είναι ο δείκτης διάθλασης. Η μέτρηση του δείκτη διάθλασης είναι μια ταχεία μέθοδος, σε σχέση με τις άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, που επιτρέπει την ταυτοποίηση ή τον έλεγχο καθαρότητας μιας υγρής οργανικής ένωσης. Θα πρέπει να μην πέσουμε στην παγίδα του να εμπιστευόμαστε μόνο εξελιγμένα όργανα και ταυτόχρονα να χάσουμε την επαφή με τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων, καθώς μια τέτοια γνώση και “αίσθηση” κάνει τον καλό πειραματικό χημικό. Βεβαίως, ο προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης πρέπει να είναι τμήμα κάθε φοιτητικού εργαστηρίου-ακόμη και αν δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην έρευνα περαιτέρω.

Ο δείκτης διάθλασης μετράται εύκολα χρησιμοποιώντας ένα διαθλασίμετρο Abbe, αναφέρεται πάντοτε ως n_D^t όπου ο δείκτης αναφέρεται στο μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται για την ανάλυση (συνήθως η D γραμμή του νατρίου στα 589.3 nm) και ο εκθέτης αναφέρεται στη θερμοκρασία όπου έγινε η μέτρηση (συχνά είναι 20 °C αν και πολλές φορές είναι αρκετό η μέτρηση να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου, αρκεί αυτή η θερμοκρασία να αναφέρεται). Το μεγάλο πλεονέκτημα του διαθλασιμέτρου Abbe είναι ότι χρησιμοποιεί κανονικό λευκό φως. Το όργανο δίνει τη μέτρηση διορθωμένη στα 589.3 nm καθώς επίσης μπορεί να εξουδετερώνει τα φαινόμενα διάχυσης που οφείλονται στο γεγονός ότι δεν χρησιμοποιείται μονοχρωματικό φως. Θα πρέπει να λαμβάνεται μεγάλη προσοχή ώστε να μην χαράσσονται τα πρίσματα και να καθαρίζονται οι επιφάνειες με ένα μαλακό χαρτί ή ένα βαμβακερό πανί πριν και μετά την μέτρηση.

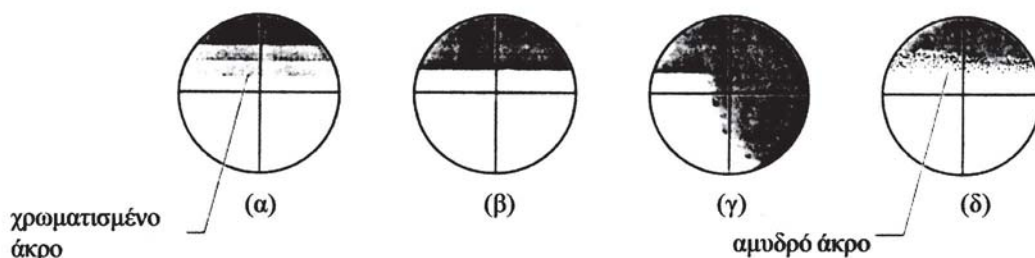
Για τον προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης του δείγματος σας είναι πρώτα απαραίτητο να δημιουργήσετε ένα λεπτό υμένιο της υγρής ένωσης μεταξύ των επιφανειών των πρισμάτων του οργάνου. Οι επιφάνειες των πρισμάτων εκτίθενται με το άνοιγμα του συνδετήρα που επιτρέπει το κατώτερο πρίσμα να μετακινείται προς τα κάτω (Εικόνα 2.8α). Οι δύο επιφάνειες των πρισμάτων καθαρίζονται προσεκτικά με τη χρήση μαλακού χαρτιού ή βαμβακερού πανιού διαποτισμένου με ακετόνη (εύφλεκτος διαλύτης), με τη βοήθεια ανθεκτικών στο διαλύτη πλαστικών τσιμπιδών. Αυτό δεν επιτρέπει τη μόλυνση των πλακιδίων με λίπος απο τα χέρια. *Δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν ποτέ μεταλλικές τσιμπίδες γιατί μπορεί να χαράξουν τα πλακίδια.* Ξηραίνετε σχολαστικά τα πλακίδια με ένα δεύτερο μαλακό χαρτί, και ελέγχετε για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Τοποθετείτε μια γυάλινη ράβδο (ή ακόμη καλύτερα μια



Εικόνα 3.8 Το διαθλασίμετρο Abbe

πλαστική ράβδο απο Teflon) στο δείγμα σας και ακουμπάτε ελαφρά με τη ράβδο την επιφάνεια του κάτω πλακιδίου. Είναι ίσως απαραίτητο να επαναλάβεται αυτή τη διαδικασία ακόμη μια φορά για να μεταφέρετε αρκετή ποσότητα δείγματος έτσι ώστε οι επιφάνειες των πλακιδίων να καλύπτονται πλήρως όταν η συσκευή κλείσει. Όταν τοποθετηθεί αρκετή ποσότητα δείγματος, τα πλακίδια επαναφέρονται μαζί. *Μην επιχειρήσετε να αλείψετε τις επιφάνειες των πλακιδίων με τη γυάλινη ράβδο γιατί αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα τη χάραξη των πλακιδίων*, το υγρό πρέπει να διαχέεται με τη δράση της επαναφοράς των πλακιδίων μαζί. Οι δελεαστικοί πλευρικοί σωλήνες που εξέρχονται απο τις θέσεις των πρισμάτων είναι για τη θερμοστάτηση του δείγματος και όχι για την εισαγωγή του.

Επειτα είναι απαραίτητο να εστιάσουμε με το σταυρόνημα που είναι ορατό απο τον προσοφθάλμιο φακό (ή ίσως όχι λόγω του προηγούμενου χειριστή). Μπορείτε να εστιάσετε με τη μετακίνηση του φακού πάνω και κάτω προσεκτικά με περιστροφική κίνηση, και όταν είστε ικανοποιημένοι, μετακινείτε τον καθρέπτη κάτω απο το μικροσκόπιο ώστε να επιτύχετε τον πλέον κατάλληλο φωτισμό απο μια πηγή φωτός. Περιστρέψτε τις θέσεις των πρισμάτων με τη χρήση της λαβίδας μέχρι να εμφανιστεί στο πεδίο μερικό φως και μερικό σκοτάδι, τα σύνορα των οποίων μπορεί να είναι χρωματισμένα (Εικόνα 2.9α). Ρυθμίζετε το δακτύλιο στη βάση του μικροσκοπίου ώστε να λάβετε ένα οξύ σύνορο, που δεν έχει χρώμα, μεταξύ του φωτεινού και του σκοτεινού τμήματος του πεδίου (Εικόνα 2.9β) και τελικά τοποθετείται το σύνορο στο κέντρο του σταυρονήματος. Η οξύτητα αυτού του συνόρου επηρεάζεται απο την οπτική καθαρότητα των επιφανειών των πλακιδίων, καταστραμμένα πλακίδια οδηγούν σε διάχυτο σύνορο. Αν



Εικόνα 2.19 Εμφάνιση του πεδίου του διαθλασίμετρου Abbe : (α) πριν απο την επανόρθωση για φαινόμενα διάχυσης. (β) μετά την επανόρθωση των φαινομένων διάχυσης (γ) μικρή ποσότητα δείγματος στις επιφάνειες των πρισμάτων (δ) χρήση οργάνου με κακή ποιότητα των οπτικών επιφανειών.

Μικρή μη ικανοποιητική ποσότητα δείγματος έχει τοποθετηθεί στα πλακίδια είναι αδύνατον να δείτε οποιοδήποτε φωτεινό-σκοτεινό σύνορο ή το σύνορο θα φαίνεται ως τμήμα του πεδίου (Εικόνα 2.9γ). Αυτή η κατάσταση διορθώνεται με την τοποθέτηση περισσότερου δείγματος στο κάτω πρίσμα. Ο δείκτης διάθλασης της υγρής ένωσης μπορεί τώρα να αναγνωστεί απο την κλίμακα με τη χρήση του μεγενθυτικού φακού όπως επίσης πρέπει να σημειωθεί και η θερμοκρασία πραγματοποίησης της μέτρησης. Η κλίμακα συνήθως δίνει το τρίτο δεκαδικό ψηφίο, το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο δίνεται κατα εκτίμηση. Τελικά, ανοίγετε το δοχείο των πρισμάτων καθαρίζεται προσεκτικά τις επιφάνειες με διαλύτη, τις ξηραίνετε, και κλείνετε το δοχείο των πρισμάτων έτσι ώστε το όργανο να είναι έτοιμο προς χρήση απο τον επόμενο φοιτητή.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* Vogel, A. I.; Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A. R. 5th ed. Longman, Harlow, UK. 1989.
2. *Experimental Organic Chemistry*, Palleros, D. R. John Wiley & Sons, New York, 2000.
3. *Experimental Organic Chemistry Standard and Microscale*, Harwood, L. M.; Moody, C.J.; Percy, J.M. 2nd ed. Blackwell Science, Oxford, UK, 1999.
4. *Organic Laboratory Techniques*, Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Engel, R.G. Saunders Orlando, 1998.
5. *Εργαστηριακή τεχνική και Οργανικά Συνθέσεις* Αλεξάνδρου, Ν.; Βάρβογλη, Α.; Χατζημιχαλάκη, Φ. Θεσσαλονίκη, 1977.

ΠΕΙΡΑΜΑ 2

Προσδιορισμός του σημείου ζέσης

Επειδή το σημείο ζέσης μιας υγρής ένωσης είναι μια χαρακτηριστική φυσικοχημική σταθερά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση μιας άγνωστης ένωσης. Στο εργαστήριο θα σας δοθεί μια άγνωστη ένωση απο τον Πίνακα 3.1. Προσδιορίζουμε το σημείο ζέσης είτε με την συσκευή της εικόνας 3.10 είτε με την μικροκλίμακας μέθοδο (μέθοδος Siwolobow). Στο τετράδιο του εργαστηρίου συγκρίνετε την ακρίβεια των δύο μεθόδων σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος. Όπως γίνεται πολύ εύκολα αντιληπτό απο τα στοιχεία του πίνακα 3.1, σε πολλές περιπτώσεις λόγω των ίδιων περίπου σημείων ζέσης, είναι αρκετά δύσκολη η ταυτοποίηση μιας ένωσης με τη μέθοδο αυτή, δηλαδή μόνο το σημείο ζέσης δεν αρκεί για την ταυτοποίηση μιας άγνωστης ένωσης. Σαν επιπλέον κριτήριο για την ταυτοποίηση, εκτός απο το σημείο ζέσης, χρησιμοποιούμε το δείκτη διάθλασης.

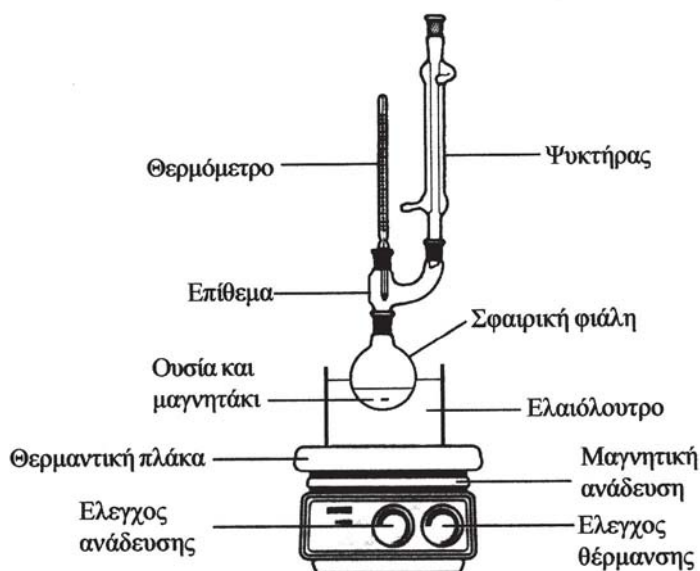
Αν τα δύο αυτά κριτήρια (σημείο ζέσης και δείκτης διάθλασης) δεν αρκούν για την ταυτοποίηση της ένωσης, τότε πρέπει να γίνει σύγκριση των φασμάτων IR.

Πίνακας 3.1 Ενώσεις για τον προσδιορισμό του σημείου ζέσης

Ένωση	Σημείο ζέσης (°C)	Δείκτης διάθλασης (n_D^{20})
n-Εξάνιο	67-69	1.376
Οξικός αιθυλεστέρας	76-77	1.3723
Αιθανόλη	79-81	1.3621
Βενζυλοβρωμίδιο	77-80	1.5750
Βενζόλιο	79-80	1.5011
Κυκλοεξάνιο	80-81	1.4266
Τολουόλιο	110-111	1.4969
2-Μεθυλο-1-προπανόλη	107-108	1.3860
Νιτροαιθάνιο	112-115	1.3910
1-Βουτανόλη	116-118	1.4000
Δικυκλοεξαμίνη	257-258	1.4860
Κυκλοπεντανόνη	127-131	1.4370
N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο	152-154	1.4300

A Προσδιορισμός του σημείου ζέσης μιας άγνωστης ένωσης (μέθοδος κανονικής κλίμακας)

Διαδικασία : Σε μια μικρή σφαιρική φιάλη που περιέχει περίπου 10 mL της άγνωστης ένωσης, τοποθετείται μαγνητάκι (ή πέτρες βρασμού) και προσαρμόζεται επίθεμα με θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα (Εικόνα 3.10). Η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο (η επιφάνεια του ελαίου πρέπει να βρίσκεται υψηλότερα από την επιφάνεια της ένωσης μέσα στη σφαιρική φιάλη) και θερμαίνεται προσεκτικά. Όταν η ένωση έχει βράσει για 5 min τουλάχιστον (από τον ψυκτήρα πέφτουν υγροποιημένες σταγόνες), και η θερμοκρασία έχει σταθεροποιηθεί, σημειώνουμε την ένδειξη του θερμομέτρου ως το σημείο ζέσης.



Εικόνα 3.10 Διάταξη για προσδιορισμό του σημείου ζέσης άγνωστης ένωσης

B Προσδιορισμός του σημείου ζέσης μιας άγνωστης ένωσης (μέθοδος μικροκλίμακας)

Διαδικασία: Στη διάταξη της Εικόνας 2.4A (μέθοδος Siwolobow) τοποθετείται μια μικρή ποσότητα (περίπου 0.5 mL) της άγνωστης ένωσης. Η διάταξη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο και θερμαίνεται προσεκτικά. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρις ότου παρατηρηθεί μια γρήγορη και συνεχής έκλυση φυσαλίδων από τον αναστραμμένο σωλήνα. Στο σημείο αυτό διακόπτεται η θέρμανση. Σύντομα, ο ρυθμός των φυσαλίδων χαμηλώνει και σταματά. Όταν η έκλυση φυσαλίδων σταματά, η υγρή ένωση εισέρχεται μέσα στον τριχοειδή σωλήνα. Η στιγμή κατά την οποία το υγρό εισέρχεται

στον τριχοειδή σωλήνα αντιστοιχεί στο σημείο ζέσης του υγρού, και η θερμοκρασία καταγράφεται.

Προσδιορίζετε επίσης το δείκτη διάθλασης της άγνωστης ένωσης, καθώς επίσης λαμβάνεται το φάσμα υπερύθρου και συγκρίνετε με τα πρότυπα φάσματα ώστε να ταυτοποιήσετε την άγνωστη ένωση.

Καταγραφή του πειράματος

Στο εργαστηριακό τετράδιο καταγράφονται:

- Οι συντακτικοί τύποι όλων των ενώσεων του Πίνακα 3.1
- Τα σημεία ζέσης της άγνωστης ένωσης (και την αντίστοιχη θερμοκρασία του ελαιόλουτρου) που προσδιορίσατε με τους δύο τρόπους. Να συγκρίνετε τις δύο μεθόδους.
- Το δείκτη διάθλασης που προσδιορίσατε.
- Αναλύεται το φάσμα υπερύθρου της άγνωστης ένωσης που έχετε λάβει και τελικά ταυτοποιείται την άγνωστη ένωση σας.