|  |
| --- |
| **실험7. 어는점 내림과 분자량 결과보고서** |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **실험일** | **제출함 No.** | **담당교수** | **점수** | | **May 25, 2023** |  | **박민진** |  | | **학과** | **학번** | **이름** | | **화학과** | **2023160236** | **정원준** |  1. **Abstract**   용액의 총괄성(colligative property)은 균질한 용액 속 입자의 양에만 비례하는 물리화학적 성질을 의미한다. 따라서 총괄성은 화학양론적으로 용액의 조성을 이해하는 근간이자, 혼합물의 균질성을 열역학적으로 모델링할 수 있는 중요한 척도가 된다. 본 탐구에서는 lauric acid-benzoic acid 용액의 어는점 내림을 이용해 benzoic acid의 몰질량을 조사하고자 했다.  용액을 제작하기 위해 lauric acid 8.0007g을 중탕하여 완전히 녹였으며, 이를 상온에서 냉각시켜 lauric acid의 어는점을 조사했다. 이후 benzoic acid 0.9999g을 첨가한 용액 또한 상온에서 냉각시켜 어는점을 조사했다. 이때 용액의 어는점은 변곡점 이후와 이전의 calibration curve의 교점을 통해 추정하였다. 두 어는점의 차이를 화학양론적으로 해석하여 용질인 benzoic acid의 몰질량을 구했다.  탐구 결과 순수한 lauric acid의 어는점은 43.4℃, lauric acid-benzoic acid 용액의 어는점은 38.5℃로 약 -4.9℃의 어는점 내림이 발생했다. 이를 통해 계산된 benzoic acid의 몰질량은 99.471g/mol로, 실제 몰질량인 122.21g/mol과 비교했을 때 18.608%의 오차로 나타났다. 탐구 과정에서 오차는 calibration 과정에서 발생한 것으로 사료되며, 또한 혼합물이 온도가 낮아짐에 따라 점차 불균질화되는 것 또한 영향을 주었을 것이라 사료된다. |

|  |
| --- |
| **실험7. 어는점 내림과 분자량 결과보고서** |
| 1. **Data**  * **실험 A. 순수한 Lauric acid**  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | **실험 A** [그래프 첨부] | | 0 | 50.1 | 240 | 43.4 | 480 | 43.4 | 720 | 43.2 | | 30 | 48.6 | 270 | 43.4 | 510 | 43.3 | 750 | 43.2 | | 60 | 47.3 | 300 | 43.4 | 540 | 43.3 | 780 | 43.1 | | 90 | 46 | 330 | 43.4 | 570 | 43.3 | 810 | 43.1 | | 120 | 44.5 | 360 | 43.4 | 600 | 43.3 | 840 | 43.1 | | 150 | 43.7 | 390 | 43.4 | 630 | 43.3 | 870 | - | | 180 | 43.4 | 420 | 43.4 | 660 | 43.3 | 900 | - | | 210 | 43.4 | 450 | 43.4 | 690 | 43.2 | 930 | - |  * **실험 B. Benzoic acid - Lauric acid mixture**  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | 시간(s) | 온도(℃) | **실험 B** [그래프 첨부] | | 0 | 49.2 | 240 | 39.9 | 480 | 38 | 720 | - | | 30 | 47.7 | 270 | 39.2 | 510 | 37.9 | 750 | - | | 60 | 46.3 | 300 | 38.5 | 540 | - | 780 | - | | 90 | 45 | 330 | 38.2 | 570 | - | 810 | - | | 120 | 43.9 | 360 | 38.4 | 600 | - | 840 | - | | 150 | 42.8 | 390 | 38.3 | 630 | - | 870 | - | | 180 | 41.8 | 420 | 38.2 | 660 | - | 900 | - | | 210 | 40.9 | 450 | 38.1 | 690 | - | 930 | - |  1. **Results**  * **Benzoic acid의 분자량 결정 (Kf of Lauric acid : 3.9 kg∙oC /mol)**  |  |  | | --- | --- | | 사용한 Lauric acid의 질량 | 8.0007 g | | 사용한 Benzoic acid의 질량 | 0.9999 g | | 순수한 Lauric acid의 어는점 | 43.4 ℃ | | Benzoic acid-Lauric acid 용액의 어는점 | 38.5 ℃ | | 어는점 내림(∆T) | -4.9 ℃ | | Molality(몰랄농도: *m*) | 1.2564 mol/kg | | Benzoic acid의 몰수 | mol | | Benzoic acid의 분자량(이론값) | 122.21 g/mol | | Benzoic acid의 분자량(실험값) | 99.471 g/mol | | 오차율 | 18.608 % |  1. **Calculation & Analysis**   **IV.1. 그래프를 통한 어는점 계산**  그래프를 통한 어는점 계산은 **실험B**의 그래프에서 calibration line의 교점의 y좌표를 읽어서 구했다. 세부적인 Data set은 부록에 첨부한 **엑셀 파일**에서 입력 및 계산하였다.  **IV.2. Benzoic Acid의 분자량 결정**   * **어는점 내림은 Modern Chemistry(Oxtoby et al., 2018)의 식 규약을 따랐다.**   즉, 으로 기술하였다. 이때 앞에 음수 부호를 붙이는 것은 용액의 어는점이 순수한 용매의 어는점보다 감소했음을 나타내는 부호 규약이다. 따라서 이다.   * **이때 이고, 용매인 lauric acid의 Kf : 3.9 kg∙oC /mol 이므로 benzoic acid의 molality는 이므로 다음과 같이 계산된다.** * **몰랄 농도(molality)는 용매 1kg 당 용질의 몰수로 정의된다. 따라서 상술한 계산값은 lauric acid 1kg에 존재하는 benzoic acid의 몰수로 간주할 수 있다. 몰랄농도의 정의로부터**   따라서 용액 속에 존재하는 benzoic acid의 몰수는  이때 해당 몰수는 초기에 투입한 benzoic acid의 질량인 0.9999g에 해당하는 질량이다. 이때  이므로   * 이때 실제 benzoic acid의 molar mass는 122.21g/mol이다. 이를 percent error에 대한 equation 에 대입하여 계산한 결과 18.608%의 오차를 얻었다.  1. **Discussions**  * **Benzoic acid와 같은 질량의 미지 시료를 같은 질량의 lauric acid에 녹였을 때, 어는점이 더 내려간다면 미지시료의 분자량은 benzoic acid보다 큰가 작은가.**   용액의 총괄성(colligative properties)은 van’t Hoff factor(i)에 선형적으로 비례한다. 따라서 로 기술해야 하지만, van’t Hoff factor = 1인 상황을 생각해 보자. 위에서의 calculation을 요약하면 다음과 같다.  따라서 unknown sample molar mass에 대해서 정리하면 다음과 같다.  이때 용매가 lauric acid이며 용매와 sample의 질량 모두 동일한 상황이므로 를 제외한 모든 항이 상수이다. 따라서 molar mass of sample(g mol-1)는 어는점 내림의 크기에 반비례한다. 고로 미지 시료의 분자량은 benzoic acid보다 작다.   * **어는점 내림을 이용한 분자량 계산에서 몰랄농도를 사용하는 이유는 무엇인가?**   본 탐구는 총괄성으로서의 어는점 내림을 측정하는 실험으로, 조작 변인인 온도의 변화에 따른 종속변인의 변화를 측정하고자 한다. 따라서 실험이 원활히 수행되려면 통제 변인은 온도의 영향을 받아서는 안 된다. 몰랄 농도를 사용하는 것은 benzoic acid의 몰수와 어는점 내림의 정도를 매개하는 농도에서 benzoic acid 이외의 항이 온도로부터 받는 영향을 최소화하기 위함이다.  만일 몰랄 농도가 아닌 몰농도를 사용하는 경우를 생각해 보자. 몰농도를 사용한 경우 분자는 용질의 몰수로 동일하지만, 분모는 용액의 부피가 사용된다. 이때 온도가 변하는 실험이므로 용액의 부피는 lauric acid에 대한 열팽창 계수를 활용해야 한다. 이때 열팽창 계수()는 0.0008L/K=0.8mL/K1으로 보고된다(Troxler C.J., 2022). 더불어 측정 구간에서 lauric acid의 상전이 또한 발생하므로 몰농도를 사용할 경우 분모인 용액의 부피는 열팽창 계수와 상전이에 대한 추가적인 보정이 필요하다. 따라서 온도-의존 실험의 경우 분모가 용매의 질량(kg)인 몰랄 농도를 사용하며, 반응성이 낮은 용매와 용질의 경우 용매의 질량과 용질의 몰수 모두 적은 변화로 보존되므로 일련의 채택은 타당하다.   * **물이 끓는 현상을 증기압의 관점에서 설명하시오2 3.**   끓음은 외부 압력이 증기 압력과 동일해지는 경우 발생한다. 물의 상전이 과정을 생각해 보자.    이 상평형에서 열역학적, 불균일 평형 상수는 순수한 액체의 활동도(activity)는 1임을 이용하여 정리할 수 있다.    이때 물의 압력은 액체 상태의 물과 평형을 이루고 있는 수증기의 압력이므로 증기 압력에 해당한다. 끓음의 정의로부터 vapor pressure = external pressure인 경우 물이 끓는다. 이때 증기압은 상평형의 평형 상수에 해당하므로 van’t Hoff equation에 의해 다음과 같이 정리할 수 있다.    일련의 식에 특정 온도(T1)에서 측정된 물의 증기압, 그리고 물의 기화 엔탈피를 대입하면 특정 압력에 증기압이 도달하기 위해 필요한 온도를 계산할 수 있다. 구체적인 과정은 다음과 같다. 우선, 다음의 열역학적 관측 데이터들을 대입해 보자. 자연로그 항을 분리해도 로그함수 성질에 의해 독립성이 보장됨을 이용하여 클라우지우스-클라페이롱 식이 타당함을 유도할 수도 있지만, 본 단락에서는 생략하겠다.      식을 정리하면  ,  평형에서 온도 T2는 단순히 증기 압력이 P2가 되도록 하는 온도로 지정된다. 하지만 끓음의 정의로부터 우리가 원하는 특정 압력(외부 압력)을 P2로 대입하면 T2는 boiling point의 의미를 갖는다. 이때 P2에 1atm을 대입하면 T2는 377.4K(약 104K)으로 계산된다. 우리가 알고 있는 물의 끓는점과 4K의 오차가 있는 것은 다음과 같은 원인으로 사료된다.   * **온도 변화가 있음에도 불구하고 standard vaporization enthalpy가 온도 구간에서 유지된다고 근사했다.** * **Water의 activity coefficient는 순수할 경우 1로 근사되지만, autoionization이나 매우 작은 열역학적 보정이 필요할 수 있다.** * **소수점 처리 과정에서 오차가 발생하였다.**   또한 위의 식에서 증기 압력과 끓는점의 관계를 알 수 있다. P2는 음의 부호가 붙은 자연로그 항에 존재하므로 P2가 증가할수록 끓는점은 증가한다. 이는 증기 압력 곡선으로 조사한 직관적인 결론과 일치한다.  일련의 서술을 요약하자면, 끓음은 증기 압력이 외부 압력과 동일해질 때 발생하는데, 증기 압력은 물의 상평형에서 불균일 평형 상수의 의미를 갖는다. 따라서 증기 압력은 평형 상수의 온도 의존성을 표현한 반트호프 식에 적용할 수 있으며, 이를 통해 외부 압력을 특정 압력으로 지정했을 때 끓음을 위해 도달해야 하는 온도, 즉 끓는점을 물리화학적으로 계산할 수 있다.  더불어 물의 끓음은 깁스 에너지(G)를 사용해서도 설명할 수 있다. 깁스 자유 에너지    임은 다음과 같이 유도된다. 이때 외부 압력을 일정하다고 두면 이다. 따라서 이다. 고로 온도 변화에 따른 Gibbs energy의 변화는 엔트로피이며, 절대적 엔트로피는 양수이므로 각 상별 gibbs free energy를 온도에 따라 기술하면 기울기가 음수인 여러 line segment가 나오게 된다. 이들 중 액체-기체 경계점에 주목하자. 일정 압력에서 액체의 gibbs free energy는 – (molar entropy of water)를 기울기로 갖는 직선이며, 기체의 gibbs free energy는 – (molar entropy of gas)를 기울기로 갖는 직선이다. 이때 molar entropy of gas> molar entropy of water(liquid phase)이므로 두 선은 교차한다. 이 교차점보다 온도가 높을 경우 water의 gibbs free energy는 gas보다 높아 자연히 gibbs free energy가 가장 낮은 gas phase로 존재하게 된다. 따라서 증기 압력의 관점에서 봤을 떄, 증기 압력이 고정된 외부 압력에 도달하는 순간(온도)에서 liquid phase와 gas phase의 potential 우위가 역전되어 우점하는 phase가 변화한다고 간주할 수 있다.   1. **References**   1. Troxler C.J. (2022). Experimental and numerical investigation of lauric acid melting at suboptimal inclines. *Embry-Riddle Aeronautical University.* <https://commons.erau.edu/edt/666/>  2. Oxtoby et al., 현대 화학, 7/ed., Cengage, 2018, pp648-650  3. Atkins et al., Physical Chemistry, 11/ed., OXFORD, 2017, pp160-166 |