

JÄÄTYMISPISTEEN ALENEMA

2-2010

1 Johdanto

Kolligatiiviset ominaisuudet ovat liuosten ominaisuuksia, jotka riippuvat ainoastaan liuotetun aineen määrästä (konsentraatiosta) ei sen laadusta. Kolligatiivisia ominaisuuksia ovat höyrynpaineen alenema, kiehumispisteen kohoama, jäätymispisteen alenema ja osmoottinen paine. Kolligatiivisissa ominaisuuksissa siis verrataan mitattavaa suuretta puhtaan liuottimen vastaavaan suureeseen. Tuttuja esimerkkejä kolligatiivisista ominaisuuksista ovat etyleeni- tai propyleeniglykolin käyttö autojen jäähdytysnesteinä, teiden suolaus talvella tai osmoottinen paine, joka huolehtii solujen nestetasapainosta. Kolligatiivisia ominaisuuksia on käytetty määrittäessä orgaanisten yhdisteiden moolimassoja. Elektrolyyttiliuosten kolligatiivisten ominaisuudet eivät käyttäydy ideaalisesti ja tämä johti aikoinaan aktiivisuuskerrointen määrittelyyn ja ionien välisiä vuorovaikutuksia käsittelevän teorian kehittämiseen.

2 Termodynaaminen tausta

Tarkastellaan aluksi liuosta, jossa liuenneen aineen höyrynpaine on nolla ts. liuennut aine ei ole haihtuva. Liuottimella sen sijaan on nollasta eroava höyrynpaine. Raoultin lain mukaan ideaaliliuksella höyrynpaine riippuu liuoksen koostumuksesta.

$$p = x_{\text{liuotin}} p_{\text{liuotin}}^* + x_{\text{liuennut}} p_{\text{liuennut}}^* \quad (1)$$

missä x_{liuotin} on liuottimen (tai liuenneen aineen) mooliosuus ja p^* on puhtaan liuottimen (liuenneen aineen) höyrynpaine. Koska oletetaan, että liuennut aine ei ole haihtuva, jälkimmäinen termi yhtälössä 1 on nolla. Ideaaliliuksessa liuottimen ja liuenneen aineen välillä ei ole attraktiivisia vuorovaikutuksia ja liukenementalpia $\Delta H_{\text{liukeneminen}}$ on nolla. Esimerkki lähes ideaalisesti käyttäytyvästä seoksesta on tolueni bentseenissä. Tavallisesti kaikki laimeat liuokset käyttäytyvät lähes ideaalisesti eli noudattavat Raoult'n lakia. Raoult'n lain mukaan siis nesteen höyrynpaine alenee, kun puhtaaseen liuottimeen liuotetaan toista ainetta (kuva 1). Koska liuoksen höyrynpaine on alempi, sen lämpötilaa pitää nostaa enemmän, jotta kiehuminen alkaa. Toisin sanoen nesteen kiehumispiste on kohonnut puhtaaseen aineeseen verrattuna. Toisaalta liuotinmolekyyleja siirtyy enemmän kiinteästä faasista nestefaasiin eli liuoksen sulamis(jäätymis)piste alenee.

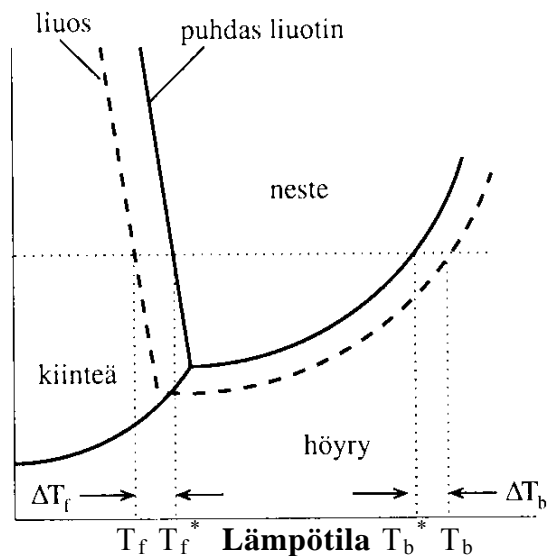
Liuoksen kemiallinen potentiaali μ on

$$\mu = \mu^* + RT \ln x_{\text{liuotin}} \quad (2)$$

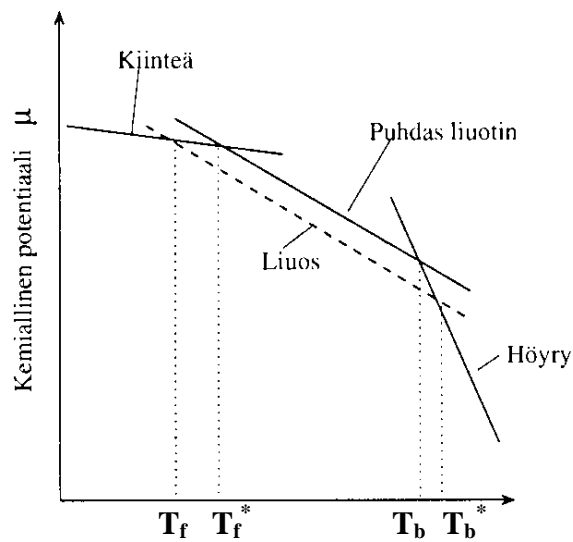
missä μ^* on puhtaan aineen kemiallinen potentiaali. Koska $x_{\text{liuotin}} < 1$, niin liuoksen kemiallinen potentiaali on alempi kuin puhtaan liuottimen. Oletetaan, että ainoastaan nestefaasin kemiallinen potentiaali alenee, sillä liuennut aine vaikuttaa ainoastaan siihen. Toisin sanoen liuennut aine ei höyrysty nesteen kiehuessa eikä kiteydy nesteen jäätyessä.

Kuvassa 2 on esitetty liuottimen kemiallinen potentiaali lämpötilan funktiona. Kuvaajan kulmakerroin kuvaa systeemin molaarista Gibbsin energiaa, joka on aina suurempi kaasulle kuin nesteelle. Tietyissä lämpötilassa stabiilein faasi on aina se, jonka kemiallinen potentiaali on alhaisin. Kun puhtaaseen liuottimeen lisätään jotain toista ainetta, liuoksen kemiallinen potentiaali alenee. Tällöin liuoksen jäätymispiste alenee ja kiehumispiste kohoaa, mikä näkyy myös kuvassa 2.

Höyrynpaineen aleneman, kiehumispisteen kohoaman ja jäätymispisteen aleneman lisäksi osmoottinen paine on kolligatiivinen ominaisuus. Liuos on erotettu puhtaasta liuottimesta puoliläpäisevällä kalvolla, jonka läpi pääsevät liuotinmolekyylit mutta liuenneet molekyylit eivät pääse kalvon läpi. Osmoosiksi kutsutaan liuotinmolekyylien spontaania virtausta kalvon läpi liuokseen. Jotta liuotinmolekyylien virtaus lakkaisi, pitää liuokseen kohdistaa paine. Tätä painetta kutsutaan osmoottiseksi paineeksi Π . Puhtaan liuottimen kemiallinen potentiaali paineessa p on μ^* . Kuten edellä on todettu, liuoksessa kemiallinen potentiaali on alempi. Systemi pyrkii kohti tasapainotilaa, jossa kemiallinen potentiaali kalvon molemmin on sama. Tilanne saavutetaan, kun liuoksen paine kasvaa $p + \Pi$, sillä kemiallinen potentiaali riippuu paineesta.



Kuva 1: Faasidiagrammi puhtaalle liuottimelle ja liuokselle. Epäpuhtauden lisääminen liuottimeen alentaa nesteen höyrynpainetta, mikä alentaa liuoksen jäätymispistettä ja kohottaa kiehumispistettä

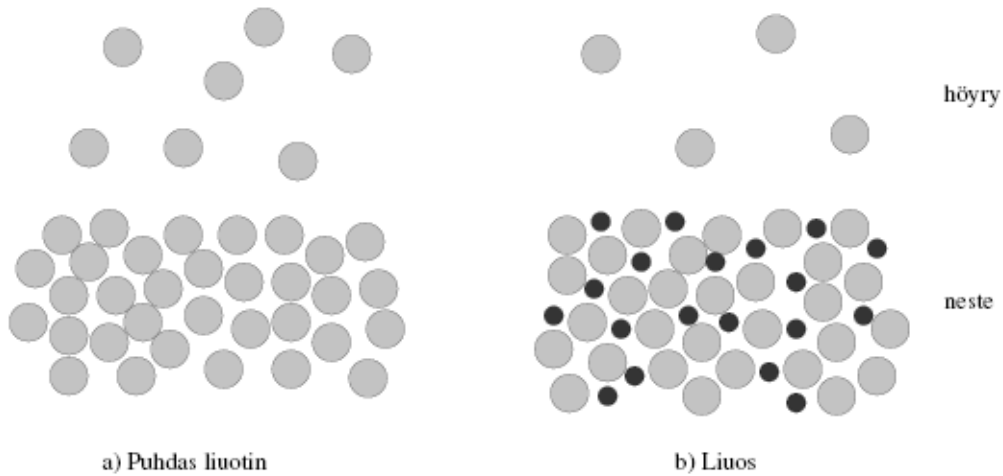


Jäätymispisteen alenema Kiehumispisteen kohoama
Lämpötila

Kuva 2: Kemiallinen potentiaali lämpötilan funktiona. Tietyssä lämpötilassa stabiilein faasi on se, jonka kemiallinen potentiaali on alhaisin. Kun puhtaaseen liuottimeen lisätään epäpuhtautta, nestefaasin kemiallinen potentiaali alenee, josta seuraa jäätymispisteen alenema ja kiehumispisteen kohoama

3 Molekulaarinen tulkinta

Nesteen höyrynpaine kuvaa nestemolekyylien taipumusta siirtyä nesteestä kaasuun eli höyrynpaine kuvaa nesteen pyrkimystä kohti suurempaa entropiaa. Jos kyseessä on liuos, jossa liuottimen lisäksi on toista ainetta, vähemmän liuotinmolekyylejä pääsee siirtymään nesteestä kaasuun (kuva 3). Tästä seuraa että liuoksen höyrynpaine alenee puhtaaseen liuottimeen nähden. Toisaalta liuennut aine kasvattaa liuoksen entropiaa (myös ideaaliliuoksen tapauksessa), minkä vuoksi nesteen pyrkimys muodostaa kaasua alenee eli kiehumispiste kohoaa. Vastaavasti lisääntynyt epäjärjestys liuoksessa alentaa liuoksen taipumusta jäätyä eli jäätymispiste alenee.



Kuva 3: Epäpuhtauden vaikutus höyrynpaineeseen.

4 Jäätymispisteen alenema elektrolyyttiliuoksilla

Ei-elektrolyyttiliuokselle jäätymispisteen alenema ΔT_f on

$$\Delta T_f = K_f b \quad (3)$$

missä b liuoksen molaalisuus ja K_f on liuottimelle tyypillinen ns. kryoskooppinen vakio:

$$K_f = \frac{M_{w(\text{liuotin})} R T_f^2}{1000 \Delta H_f} \quad (4)$$

missä $M_{w(\text{liuotin})}$ [g/mol] on liuottimen moolimassa, R kaasuvakio [J/Kmol], T_f [K] liuottimen jäätymispiste, ΔH_f liuottimen sulamislämpö [J/mol]. Tekijä 1000 tarvitaan muuntamaan grammat kilogrammoiksi molaalisuutta varten. Vedelle kryoskooppinen vakio on 1,860 K kg/mol.

Yhdisteet jotka liuetessaan muodostavat ioneja tuottavat liuokseen useampia partikkeleja. Esimerkiksi NaCl tuottaa kaksi ionia ja FeCl₃ tuottaa neljä ionia. Siten elektrolyyttiliuosten tapauksessa kolligatiivinen ominaisuus on aina suurempi kuin mitä konsentraation perusteella voisi päätellä. Käsiteltäessä elektrolyyttiliuosten kolligatiivisia ominaisuuksia otetaan käyttöön ns. van't Hoff'n kerroin i .

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} \quad (5)$$

missä ΔT_f on elektrolyyttiliuoksen jäätymispisteen alenema (tai joku muu kolligatiivinen ominaisuus) ja $(\Delta T_f)_0$ on ei-elektrolyyttiliuoksen jäätymispisteen alenema samassa konsentraatiossa. Siten jäätymispisteen alenema elektrolyyttiliuokselle on

$$\Delta T_f = iK_f b \quad (6)$$

Laimeissa liuksissa van't Hoff'n kerroin i kasvaa, kun molaalisuus pienenee saavuttaen raja-arvon kaksi elektrolyyteille kuten NaCl, HNO₃ tai MgSO₄, raja-arvon kolme elektrolyyteille CaCl₃, H₂SO₄ jne. Toisin sanoen äärettömän laimeassa liuoksessa van't Hoff'n kerroin on sama kuin suolasta muodostuvien ionien lukumäärä v . Lisäksi voidaan määritellä ns. osmoottinen kerroin g , joka kuvaa paljonko elektrolyyttiliuosten kolligatiiviset ominaisuudet poikkeavat ideaalisen vahvan elektrolyytin (dissosioitunut täydellisesti) vastaavista ominaisuuksista.

$$i = vg \quad (7)$$

Kokeellisesti on havaittu, että yleensä kertoimet i ja g eivät ole kokonaislukuja, mikä seuraa ionien välisistä vuorovaikutuksista liuoksessa. Äärettömän laimeassa liuoksessa osmoottinen kerroin saa arvon yksi, sillä siellä ei ole molekyylien välisiä vuorovaikutuksia. Siten osmoottinen kerroin kuvaa liuoksessa vahvan elektrolyytin (suolan) aiheuttamaa poikkeamaa ideaaliliuoksesta. Osmoottisen kertoimen avulla voidaan määritellä liuottimen aktiivisuuskerroin ja päinvastoin. Mitä väkevämpi elektrolyyttiliuos on, sitä enemmän liuoksessa olevat ionit muodostavat ionipareja sen sijaan, että käyttäytyisivät kuten yksittäiset ionit. Kun osa vastakkaismerkkisistä ioneista muodostavaa ioniparin ja käyttäytyvät kuten yksi partikkeli, van't Hoff'n kerroin saa maksimiarvoaan pienemmän arvot. Taulukossa 1 on teoreettisia ja kokeellisesti määritettyjä van't Hoff'n kertoimia muutamille elektrolyyttiliuoksille.

Taulukko 1: Teoreettisia ja kokeellisia van't Hoffin kertoimia elektrolyyttiliuoksille

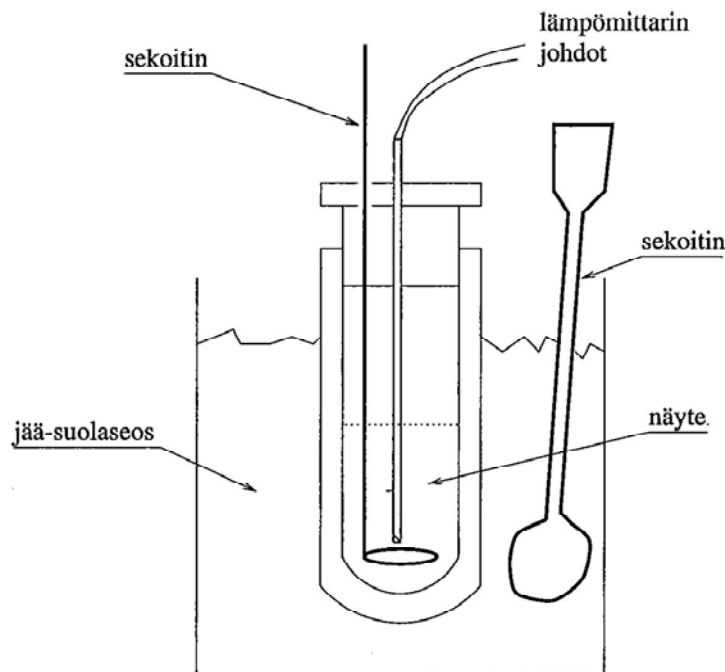
Elektrolyytti (0,05m)	i (mitattu)	i (laskettu)
HCl	1,9	2,0
NaCl	1,9	2,0
MgSO ₄	1,3	2,0
MgCl ₂	2,7	3,0
FeCl ₃	3,4	4,0

Koska liuoksen molaalisuus eli painokonsentraatio määritetään tutkittavan reagenssin ainemäärän suhteena liuottimen massaan, yhtälön (6) perusteella ideaalisessa elektrolyyttiliuoksessa suolan molekyyli­massa voidaan ratkaista seuraavasti

$$M_B = K_f \frac{im_B}{\Delta T_f m_A} \quad (8)$$

missä m_A on veden massa ja m_B tutkittavan suolan massa.

5 Työn suoritus



Jäätymispisteen aleneman mittauslaite

Suolaa (NaCl ja MgSO₄) punnitaan tarkasti sellainen määrä, joka alentaa suolaliuoksen jäätymispistettä puhtaan veden jäätymispisteestä noin kaksi astetta. Voit laskea määrän yhtälöstä 8. Sopiva veden ja suolaliuoksen määrä laitteessa on noin 20 ml.

Valmista isoon muovidekkaan noin suhteessa 1:4 karkeasta merisuolasta ja jäästä seos, joka toimii systeemin jäähdytyksessä. Täytä dekka kokonaan ja kaiva ulompi lasiputki mahdollisimman syvälle jää-suolaseokseen. Aseta muovidekka eristeenä toimivaan styrox-astiaan, niin sama haude pysyy sopivan kylmänä (-10- -15 °C) koko mittauksen ajan.

Työssä seurataan täsmällisesti lämpötilaa ajan funktiona. Jäähdytä ensin näytteen sisältävää sisempää lasiputkea jääpalaämpäriässä ja kun lämpömittarin lukema on noin kolme astetta veden jäätymispisteen yläpuolelta, siirrä sisempi putki mittausslaitteeseen. Tehokkaalla ja samanlaisella sekoituksella pidät lämpötilan sopivasti mittaussliuoksessa tasaisena.

Menetelmässä seurataan ensin jakso nestemäisen liuoksen lämpötilan alentumista, jolloin nestemäisen liuoksen lämpökapasiteetti on vakio ja jatketaan seuraamista ohi jäätymispisteen. Jäätymisessä liuokseen syntyy mikrokiteiden joukko, jolloin tämän liuoksen lämpökapasiteetti on toinen yleensä pienempi vakio. Näistä lämpötilan mittauksista muodostuvat kaksi suoraa leikkaavat lämpötilassa, jossa jäätymisen alkaa tapahtua, eli liuoksen jäätymispisteessä.

Käytännössä kuitenkin esimerkiksi liuoksen alijäähtyminen voi vaikeuttaa mittauksia. Alijäähtymistä voi estää riittävällä sekoituksella. Jos epäilet seoksen alijäähtyvän eli lämpömittarissa nähdään oletettua jäätymispistettä alempia arvoja, kokeile tipauttaa pieni puhdas jääkide mitattavaan liuokseen ja sekoita. Mikäli lämpötila tasaantuu jäätymispisteen tienoille, mikrokiteiden muodostuminen alkoi jääkiteen ympärille. Mittaa vähintään viisi pistettä vielä tämän jälkeen suoran piirtämistä varten. Hauteen väärä lämpötila saattaa olla toinen virhelähde. Liian lämmin haute ei kykene alentamaan lämpötilaa vakionopeudella, kun taas liian kylmässä hauteessa prosessi on liian nopea ja liuos alijäähtyy, jäätyen sen jälkeen liian nopeasti.

Mittaa työssä kolme systeemiä: puhtaan veden (ionivaihdettu, huomaa myös astioiden puhtaus: jos joku on jättänyt suolaa astioihin se on mukana mittauksessa) ja kahden laimean suolaliuoksen. Tee joka systeemille kaksi mittauksia. Lukema kannattaa ottaa esimerkiksi noin kerran minuutissa. Assistenttihuoneessa on sekuntikelloja lainattavaksi.

6 Tulosten käsittely

Kolmen mitattavan liuoksen lämpötilat piirretään ajan funktiona. Kuhunkin tulosfunktion piirretään alkujaksoa kuvaava suora, joka kuvaa lämpökapasiteettia nestemäiselle liuokselle, ja loppujaksoa kuvaava suora joka taas kuvaa osittain jäätyneen (mikrokiteitä liuoksessa) liuoksen lämpökapasiteettia. Näiden kahden suoran leikkauspiste ilmoittaa jäätymisen alkukohdan ja lämpötilan. Jos sekoitus on ollut riittävä, niin tämä jäätymisen alkamisen ilmoittava lämpötila on liuoksen jäätymispiste. Jos alijäähtyminen sotkee tilannetta, niin loppujaksoa kuvaava suora saadaan alijäähtyneen tilanteen lauettua, joten mittauspisteitä tulisi olla myös alijäähtymisen jälkeenkin riittävästi.

Laske jäätymispisteen alenemaan perustuen suolan molekyyli-massa molemmille mittauksille. Käytä sekä teoreettista että laskennallista van't Hoff'n kerrointa ja vertaile tuloksia. Virheet arvioidaan virheen etenemislain avulla.