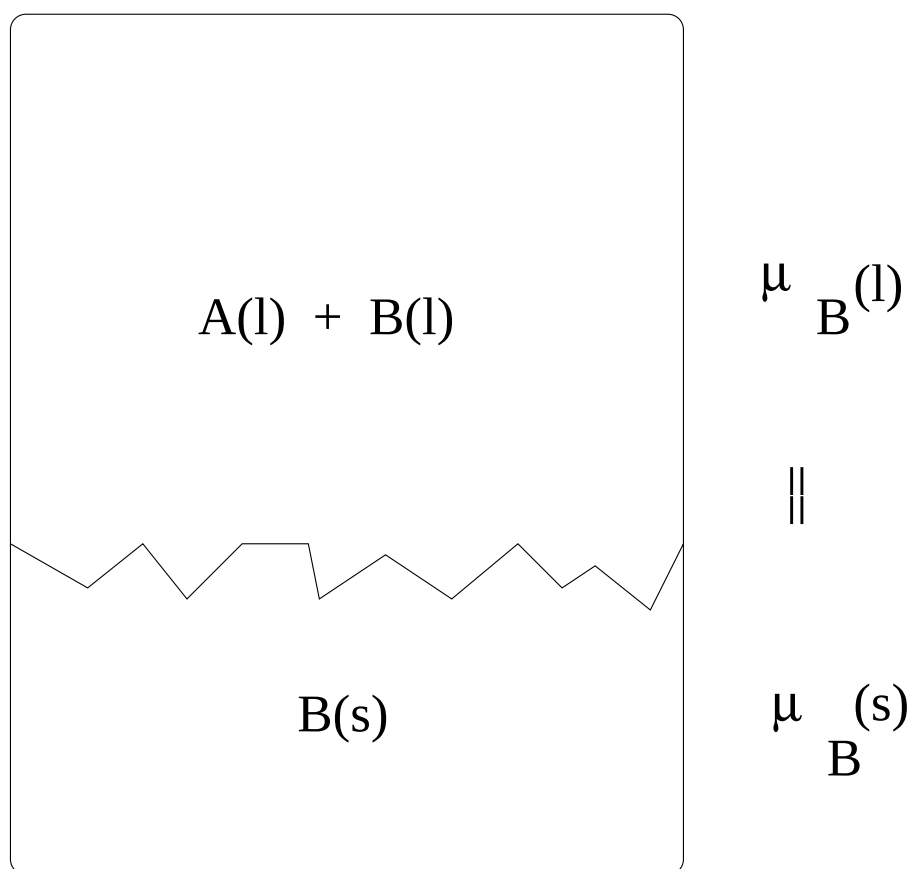


LIUKOISUUDEN RIIPPUVUUS LÄMPÖTILASTA

6. 11. 1998 (HJ)



LIUKOISUUDEN RIIPPUVUUS LÄMPÖTILASTA

1. TEORIAA

Kyllästetty liuos

Kyllästetyssä liuoksessa kiinteä aine on tasapainossa liuenneen aineen kanssa. Merkittään kiinteää ainetta $B(s)$, missä s tulee sanasta solidus ja liuennutta ainetta $B(l)$, missä $l = \text{liquidus}$. Dynaamisessa tasapainossa molekyylejä siirtyy kiinteästä faasista nestefaasiin samalla nopeudella kuin nestefaasista saostuu molekyylejä kiinteäksi faasiksi.



Ajattelemme, mitä tapahtuu kun kiinteä aine liukenee. Sen kidehilan täytyy purkautua ja tähän tarvitaan energiaa. Otamme käsitteen ideaaliliukeneminen, jonka ymmärrämme samaksi kuin sulaminen. Siten ideaaliliukenemisessä ei tarkastella muuta kuin sulamisenergiaa eli molekyylin irrottamiseen kiderakenteesta tarvittavaa energiaa.

Ideaaliuokaisuus ja liukaisuus Ideaaliliukaisuuden yhtälö on

$$\ln x_B = \frac{-\Delta_m H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right), \quad (2)$$

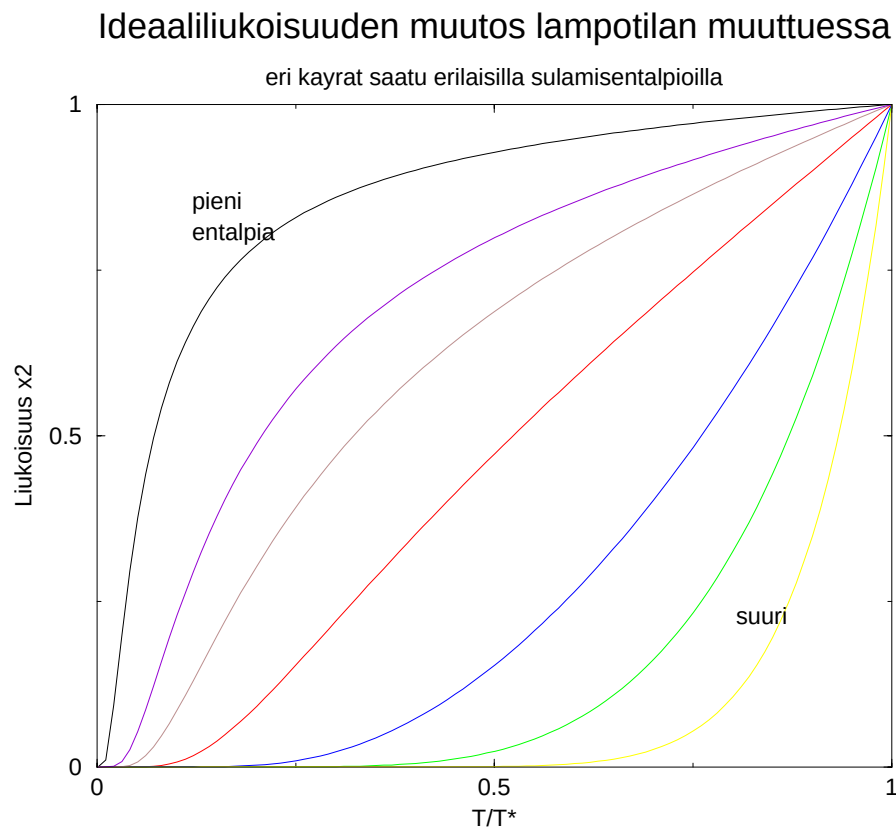
missä $\Delta_m H_m$ on sulamisprosessissa tarvittava moolientalpia (jota voidaan kutsua differentiaalisesti liukenemislämmöksi), T^* aineen B sulamispiste ja T on lämpötila missä liukaisuus mitataan. Tästä yhtälöstä voidaan laskea ideaaliliukaisuus $\ln x_B$. Aineen B liukaisuus vähenee eksponentiaalisesti kun lämpötilaa alennetaan sen sulamispisteestä. Yhtälöstä (2) voidaan myös saada käyttökelpoinen kun verrataan kahta eri lämpötilaa T ja T' sekä mooliosuuksia x_B ja x'_B vähentämällä nämä kaksi yhtälön (2) muotoista yhtälöä toisistaan

$$\ln \frac{x_B}{x'_B} = \frac{-\Delta_m H_{m,B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right), \quad (3),$$

missä moolientalpia on täsmennetty aineen B liukenemisestä johtuvaksi. Yhtälö (2) voidaan esittää myös differentiaalimuodossa ja käyttäen mooliosuuden x asemesta molaalisuutta m_S , missä S tarkoittaa mooliosuutta *kyllästetyssä liuoksessa*

$$d \ln m_S = \frac{-\Delta_m H_{m,B}}{R} d \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4)$$

Siten piirtämällä $\ln m_s \frac{1}{T}$:n funktiona saadaan lämpötilaa T vastaava differentiaalinen liukenemislämpö määritettyä kulmakertoimesta $\frac{-\Delta_m H_m}{R}$. Liukoisuus ilmoitetaan tavallisesti painomoolisuutena eli molaalisuutena (m) mooliosuuden asemesta, myös joskus grammoina 100 g kohti liuotinta. Koska kemialliset potentiaalit reaalissa tapauksissa riippuvat aktiivisuuksista, niin poikkeamia ideaalisuudesta on odotettavissa.



Partiaaliset moolisuureet ja liukenemislämmöt

Partiaaliset moolisuureet, kuten kemiallinen potentiaali, ovat intensiivisuureita. Erään partiaalisien moolisuureiden Y_m arvo muodostuu komponenttien $n_i Y_{m_i}$ summasta. Gibbs-Duhemin yhtälö kertoo, että komponenttien partiaaliset suureet eivät ole toisistaan riippumattomia, vaan $\sum_i dY_{m-i} = 0$. Seuraavaa terminologiaa käytetään liuos entalpioiden yhteydessä. Sekoitusentalpiaa jaettuna ainemäärällä $\frac{\Delta H_{mix}}{n_B}$ kutsutaan integraaliseksi liukenemislämmöksi. Integraalinen liukenemislämpö on lämpösisällön kokonaismuutos kun mooli puhdasta ainetta liuotetaan isotermisesti n mooliin puhdasta liuotinta syntyvässä loppukonsentraatiossa. Differentiaalinen liukenemislämpö

määritellään

$$\Delta H_{\text{diff,B}} = H_{m,\text{B}} - H_{m,\text{B}}^* = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{mix}}}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T,p,n_{\text{A}}},$$

missä entalpiaerotus sekoitusprosessille on $(H_{m,\text{B}} - H_{m,\text{B}}^*)dn_{\text{B}}$. Differentiaalinen liukenemislämpö ilmoittaa lämpösisällön muutoksen kun mooli ainetta liuotetaan niin suureen määrään liuosta, ettei konsentraatio lisäyksen johdosta muutu.

2. TYÖN SUORITUS

Työssä määritetään meripihkahapon $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ liukoisuuskäyrä välillä 313 K - 273 K ja sen differentiaalinen liukenemislämpö standarditilassa.

Olennaista kokeen onnistumiselle on, että mitattava systeemi on aina *kyllästetyssä tilassa*. Se merkitsee sitä, että jokaisessa lämpötilassa on dynaaminen tasapaino ja että aina on läsnä kumpaakin faasia sekä liuosta että kiinteää ainetta, muuten liukoisuus ei noudata logaritmistä funktiota. Myös sen vuoksi aloitat kokeen temperoimalla kyllästettyä liuosta 333 K ja lisäät tarpeen mukaan kiinteätä meripihkahappoa systeemiin. Viisi kaksoismittausta suoritetaan alkaen 313 K lämpötilasta alaspäin noin kymmenen asteen välein. Tarkka lämpötila otetaan ± 0.1 asteen tarkkuudella. Kun määrität liukoisuutta 273 K lämpötilassa älä temperoi isossa altaassa vaan ota pienempi astia, esim. alumiinikattila, johon panet jäät.

Otetaan näyte (10 ml) kussakin lämpötilassa temperoituneesta liuoksesta 10 ml ($1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3$) pipetillä, joka on lämmitetty lämpökaapissa hiukan mittauslämpötilaa korkeammassa lämpötilassa. Näyte lasketaan heti pipetistä taarattuun 100 ml erlenmayeriin ja näyteen massa punnitaan. Näyte titrataan samassa erlenmayerissa käyttäen 0.5 M NaOH emäksenä ja fenoliflaleiiniä indikaattorina. Kussakin lämpötilassa tehdään kaksi määritystä virheen saamiseksi.

Mittauspöytäkirjassa ilmoitetaan NaOH liuoksen tarkistettu konsentraatio ja tarkistustapa sekä tarkat lämpötilat, punnitus- ja titraustulokset.

3. TULOSTEN KÄSITTELY

Tulokset esitetään taulukon muodossa rinnakkaisnäytteet alekkain:

näyte	T/K	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	liuoksen massa / g	kulutus NaOH/ml	hapon massa g/10 ml
1	313.2	3.193	10.34	57.9	1.645
2			10.29	56.2	1.597
1	jne.	.	.	.	.
2	.	.	.	.	.

* taulukko jatkuu

näyte	veden massa kg/ 10 ml	hapon ja veden massasuhte g/kg	m_s	$\overline{m_s}$	$\ln \overline{m_s}$
1	0.008690	189.346	1.603	1.605	0.4731
2	0.008689	189.808	1.607		
1	jne.	.	.	.	.
2	.	.	.	.	.

NaOH liuoksen tarkistus lasku ja ensimmäisestä näytteestä yksityiskohtaiset laskut näkyviin. Kirjoita myös neutraloitumisreaktio ja laske hapon konsentraatio. Piirretään $\ln \overline{m_s} \frac{1}{T}$ funktiona ja määritetään kulmakerroin. Piirretään virhesuorat, joista saadaan virherajat. Näistä edelleen $\Delta_m H_{m,B}$ ja sen virhe. Piirretään hapon ja veden massasuhte g/kg m_s lämpötilan funktiona ja määritetään kuvaajasta meripihkahapon liukoisuus standarditilassa 298 K g/kg H₂O ja verrataan kirjallisuusarvoon.

4. SYVENTÄVIÄ KYSYMYKSIÄ

1. Mitä tapahtuu kiinteän aineen liuetessa ?
2. Mikä ero on differentiaalisella ja integraalisella liukenemislämöllä ?
3. Arvioi kuinka paljon virhettä johtuu siitä ettei tehollista konsentraatiota eli aktiivisuutta käytetty funktion piirtämisessä.
4. Perustele miksi metodi sopii suhteellisen niukkaliukoiselle yhdisteelle muttei suoloille.
5. Mistä johtuu joidenkin aineiden liukoisuuden suuret muutokset lämpötilan muuttuessa ?
6. Mieti kuinka kaasu liukenee nesteeseen eri lämpötiloissa