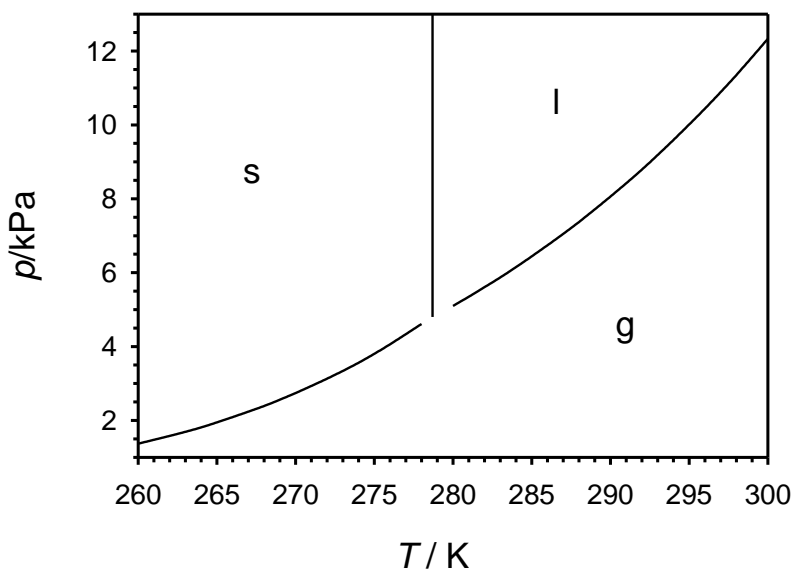


Jaakko I. Partanen  
Lauri J. Partanen

Luentomoniste opintojaksoon  
BJ01A3010 Kemiallinen termodynamiikka  
Osa 2  
Kemiallisen termodynamiikan sovellutukset



**Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LENS / Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Fysikaalisen kemian opetuslaboratorio**

UDK 544.3

**Luentomoniste opintojaksoon  
BJ01A3010 Kemiallinen termodynamiikka  
Osa 2  
Kemiallisen termodynamiikan sovellutukset**

**Jaakko I. Partanen  
Lauri J. Partanen**

Lappeenranta 2018

ISBN 978-952-214-089-4  
ISSN 1799-1714

# Sisällysluettelo

<b>1. Kemiallinen tasapainotila</b>	<b>1</b>
1.1 Kemiallisen termodynamiikan perusyhtälöt	1
1.2 Yleisen tasapainoehdon soveltaminen faasitasapainotilaan	4
1.3 Reaktiotasapainotila	6
Reaktion standardi- Gibbsin energia	6
Reaktion tasapainoehto	9
Reaktiotasapaino ideaalikaasuseoksessa	11
1.4 Reaktiotasapaino, johon osallistuu ideaalikaasujen lisäksi puhtaita kiinteitä aineita	30
<b>2. Yhden komponentin faasitasapainotila</b>	<b>35</b>
2.1 Yleinen faasisääntö	35
2.2. Yhden komponentin faasidiagrammi	38
2.3. Clapeyronin yhtälö	40
2.4 Polymorfismi ja allotropia	48
<b>3. Liuokset</b>	<b>50</b>
3.1 Partiaallinen moolitilavuus	50
3.2 Muut partiaaliset moolisuureet	55
3.3 Gibbsin Duhemin yhtälö	60
3.4 Liukenemisentalpiat	61
Differentiaalinen liukenemisentalpia	61
Integraalinen liukenemisentalpia	63
Liuoksen muodostumisentalpia	65
3.5 Ideaalinen liuos	68
3.6 Ideaalisen laimea liuos	73
3.7 Aktiivisuus	81
Ensimmäinen aktiivisuuserroinsopimus	82
Toinen aktiivisuuserroinsopimus	85
Reaktiotasapaino todellisessa liuoksessa	91
3.8 Liuosten kolligatiiviset ominaisuudet	93
Liuottimen höyrynpaineen alenema	93
Liuottimen jäätymispisteen alenema ja kiehumispisteen kohoama	94
Osmoottinen paine	99
<b>4. Kahden komponentin faasidiagrammit</b>	<b>102</b>
4.1 Neste-höyryfaasitasapaino	102
Painekoostumusdiagrammi	103
Lämpötilakoostumusdiagrammi	107
Epäideaalisten liuosten $p$ - $x$ -diagrammi ja $T$ - $x$ -diagrammi	108
4.2 Neste-nestefaasitasapaino	110
4.3 Neste-kiintoainefaasitasapaino	111
<b>5. Sähkökemia</b>	<b>112</b>
5.1 Elektrolyyttiliuokset	112
5.2 Galvaaniset kennot	118
Sähkömotorinen voima (= smv) $E$	119
Kennoreaktio	120

## 1. Kemiallinen tasapainotila

Jos systeemi on kemiallisessa tasapainotilassa tai materiaalitasapainotilassa, sen on oltava sekä faasi- että reaktiotasapainotilassa. Tasapainoehdon johtamiseksi on tutkittava termodynamiikan perusyhtälöitä tilanteessa, jossa systeemin koostumus voi muuttua.

### 1.1 Kemiallisen termodynamiikan perusyhtälöt

Tarkastellaan systeemiä, joka koostuu yhdestä homogeenisesta faasista ja jonka koostumus voi muuttua. Kuvitellaan, että alkuhetkellä systeemin lämpötila on  $T$ , paine  $p$ , komponentin  $i$  ainemäärä  $n_i$  ja että systeemissä on  $k$  komponenttia. Kuvitellaan lisäksi, että systeemi on tasapainossa. Tällöin systeemin Gibbsin energia on ilmeisesti muotoa

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Sitten systeemin tila muuttuu niin, että lämpötila muuttuu arvoon  $T + dT$ , paine arvoon  $p + dp$  ja komponentin  $i$  ainemäärä arvoon  $n_i + dn_i$ . Vaikka prosessi olisi irreversiibeli, voidaan sille laskea Gibbsin energian muutos  $dG$ , koska  $G$  on tilamuuttuja. Sama tilanmuutos voidaan nimittäin tehdä reversiibelisti ja siitä laskea  $dG$ . Näin ollen  $dG$  saadaan  $G$ :n kokonaisdifferentiaalista:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_{j \neq k}} dn_k$$

tai

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.1)$$

Jos kaavassa (1.1) osittaisderivaattamerkin alaindeksinä on  $n_i$ , ovat kaikki ainemäärät vakioita. Jos se on  $n_{j \neq i}$ , ovat kaikki muut paitsi  $i$ :n ainemäärä vakioita. Vakiokoostumuksessa tämän luentomonisteen osan 1 kaavojen (4.68) ja (4.69) mukaan  $(\partial G / \partial T)_{p, n_i} = -S$  ja  $(\partial G / \partial p)_{T, n_i} = V$ , joten kaava (1.1) muuttuu kaavaksi

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.2)$$

Määritellään komponentille  $i$  kemiallinen potentiaali kaavalla

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (1.3)$$

Tämä määritelmä on yhtäpitävä osan 1 puhtaan komponentin kaavan  $\mu = G_m$  (kaava 4.108) kanssa, sillä yhden komponentin systeemissä  $G = nG_m$ , kun lämpötila ja paine ovat vakioita. Sijoittamalla kaavan (1.3) antamat komponenttien kemialliset potentiaalit yhtälöön (1.2) päädytään erääseen tärkeään avoimen systeemin termodynaamiseen perusyhtälöön

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

Muut perusyhtälöt koskevat sisäenergiaa, entalpiaa ja Helmholtzin energiaa eli suureita  $U$ ,  $H$  ja  $A$ . Esimerkiksi sisäenergian muutokselle on energiasuureiden määritelmien mukaan voimassa

$$dU = dG - pdV - Vdp + TdS + SdT$$

Sijoittamalla tähän kaavasta (1.4)  $dG$  saadaan toinen perusyhtälö

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

Vastaavasti suoraan kahden muun keskeisen energiasuureen määritelmistä seuraavat yhtälöt

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.6)$$

ja

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.7)$$

Koska voidaan ajatella, että esimerkiksi  $U = U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ , sen kokonaisdifferentiaali on muotoa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.8)$$

Niinpä vertaamalla kaavoja (1.5) ja (1.8) voidaan päätellä, että  $i$ :n kemialliselle potentiaalille on voimassa myös kaava

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (1.9)$$

Yhtälöistä (1.6) ja (1.7) saadaan samalla tavalla lisäkaavoja  $i$ :n kemialliselle potentiaalille. Kaikki esitysmuodot on koottu seuraavaan kaavaan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (1.10)$$

Kemiallinen potentiaali  $\mu_i$  on kahden ekstensiivisuureen suhteena intensiivisuure. Koska  $G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$  ja koska  $\mu_i$  on intensiivisuure, niin  $\mu_i = \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_k)$ , missä  $x_i$  on  $i$ :n mooliosuus.

Siirrytään sitten tutkimaan systeemiä, jossa voi olla useita faaseja. Jokaisessa faasissa  $\alpha$  on voimassa kaava (1.4). Koska  $G$  on ekstensiivisuure,

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha} \quad (1.11)$$

missä summausindeksi  $\alpha$  käy läpi kaikki systeemin faasit. Differentioimalla seuraa kaavasta (1.11) kaava  $dG = \sum_{\alpha} dG^{\alpha}$ , josta ottamalla huomioon jokaisessa faasissa kaava (1.4) saadaan yhtälö

$$dG = - \sum_{\alpha} S^{\alpha} dT + \sum_{\alpha} V^{\alpha} dp + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (1.12)$$

Kaavassa (1.12) on oletettu lämpötila ja paine samaksi jokaisessa faasissa. Koska myös entropia ja tilavuus ovat ekstensiivisuureita,  $S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}$  ja  $V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}$ , joten kaavasta (1.12) saadaan kaava

$$dG = - SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (1.13)$$

Kaavasta (1.13) voidaan päätellä suljetun systeemin tasapainoehto. Jos  $T$  ja  $p$  ovat vakioita, tasapainotilassa  $dG = 0$ . Kaavasta (1.13) seuraa tällöin, että

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (1.14)$$

Voidaan osoittaa, että rajoittuminen vakiolämpötilaan ja –paineeseen on turhaa, sillä suljetussa systeemissä on materiaalitasapainotilassa yleisesti voimassa kaava (1.14).

## 1.2 Yleisen tasapainoehdon soveltaminen faasitasapainotilaan

Tarkastellaan monifaasisysteemiä materiaalitasapainotilassa ja kuvitellaan, että ainemäärä  $n_j$  komponenttia  $j$  siirtyy faasista  $\beta$  faasiin  $\gamma$ . Tällöin kaavan (1.14) perusteella

$$\mu_j^{\beta} dn_j^{\beta} + \mu_j^{\gamma} dn_j^{\gamma} = 0$$

Ainetase vaatii, että  $dn_j^{\gamma} = dn_j = -dn_j^{\beta}$ , joten  $(\mu_j^{\gamma} - \mu_j^{\beta})dn_j = 0$ . Koska  $dn_j \neq 0$ , täytyy olla, että

$$\mu_j^{\beta} = \mu_j^{\gamma} \quad (1.15)$$

Kaava (1.15) sisältää tärkeän tuloksen, että suljetun systeemin faasitasapainotilassa komponentin  $j$  kemiallinen potentiaali on sama jokaisessa faasissa, jossa sitä on läsnä.

Oletetaan seuraavaksi, ettei systeemi ole saavuttanut faasitasapainotilaa, mutta pyrkii sitä kohti vakio­lämpötilassa ja –paineessa. Jos tällöin ainemäärä  $dn_j$  siirtyy faasista  $\beta$  faasiin  $\gamma$ , siihen on liittyvä Gibbsin energian alenema  $dG$ . Näin ollen epäyhtälön  $dG < 0$  perusteella

$$(\mu_j^\gamma - \mu_j^\beta) dn_j < 0$$

josta seuraa, että

$$\mu_j^\gamma < \mu_j^\beta$$

eli aine siirtyy spontaanisti faasista, jossa sillä on suurempi kemiallinen potentiaali faasiin, jossa sillä on pienempi kemiallinen potentiaali. Kun systeemi on saavuttanut faasitasapainotilan, komponentin  $j$  kemiallinen potentiaali on jokaisessa faasissa sama. Täten vertailemalla  $\mu_j$ :n arvoja kaikissa faaseissa nähdään, onko systeemi materiaalitasapainotilassa.

Edellä esitetyn tarkastelun avulla sievenee faasitasapainoehto (1.14):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} &= \sum_{\alpha} (\mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha} dn_2^{\alpha} + \dots) = \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta} dn_2^{\beta} + \dots + \mu_1^{\gamma} dn_1^{\gamma} + \mu_2^{\gamma} dn_2^{\gamma} + \dots \\ &+ \mu_1^{\sigma} dn_1^{\sigma} + \mu_2^{\sigma} dn_2^{\sigma} + \dots = \mu_1 (dn_1^{\beta} + dn_1^{\gamma} + dn_1^{\sigma} + \dots) + \\ &\mu_2 (dn_2^{\beta} + dn_2^{\gamma} + dn_2^{\sigma} + \dots) + \mu_3 (dn_3^{\beta} + dn_3^{\gamma} + dn_3^{\sigma} + \dots) + \dots \\ &= \sum_i \mu_i (dn_i^{\beta} + dn_i^{\gamma} + dn_i^{\sigma} + \dots) = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \end{aligned}$$

Johdossa on käytetty tuloksia  $\mu_i = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\sigma} = \mu_i^{\gamma} = \dots$  ja  $dn_i = dn_i^{\beta} + dn_i^{\gamma} + dn_i^{\sigma} + \dots = \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha}$ . Näin ollen tasapainoehto pelkistyi muotoon

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \tag{1.16}$$

Tutkitaan vielä tilannetta, jossa komponenttia  $j$  ei ole lainkaan faasissa  $\sigma$ . Koska  $j$ :tä ei voi siirtyä tähän faasiin, Gibbsin energian muutoksen on oltava positiivinen prosessille, jossa  $j$ :tä siirtyy faasista  $\beta$  faasiin  $\sigma$  ainemäärä  $dn_j$ . Eli  $dG = (\mu_j^{\sigma} - \mu_j^{\beta}) dn_j > 0$ , joten



$$\mu_j^\sigma > \mu_j^\beta$$

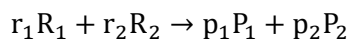
Niinpä kun systeemi on saavuttanut faasitasapainotilan,  $j$ :n kemiallinen potentiaali on suurempi sellaisissa faaseissa, joissa  $j$ :tä ei ole läsnä, kuin sellaisissa, joissa sitä on.

### 1.3 Reaktiotasapainotila

Yhtälöä (1.14), joka saatiin faasitasapainotilaa tarkastelemalla muotoon (1.16), voidaan soveltaa reaktiotasapainojen tutkimiseen.

#### Reaktion standardi- Gibbsin energia

Aiemmin käsiteltiin aineiden standardi- Gibbsin energian laskemista. Näiden suureiden avulla voidaan laskea mielivaltaisen reaktion standardi- Gibbsin energia. Esimerkiksi reaktion



missä R viittaa lähtöaineeseen ja P tuotteeseen ja missä  $r$  on lähtöaineen ja  $p$  tuotteen stoikiometrinen kerroin, standardi- Gibbsin energia saadaan kaavasta

$$\Delta G^\circ(T) = p_1 G_m^\circ(P_1, T) + p_2 G_m^\circ(P_2, T) - r_1 G_m^\circ(R_1, T) - r_2 G_m^\circ(R_2, T)$$

eli yleisesti kaavasta

$$\Delta G_m^\circ(T) = \sum_i \nu_i G_m^\circ(i, T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(i, T) \quad (1.17)$$

missä kuten aiemmin lähtöaineiden stoikiometriset kertoimet  $\nu_i$  ovat negatiivisia. Koska jokainen  $G_m^\circ$  voidaan lämpötilassa 298 K laskea taulukoiduista  $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})$  ja  $S_m^\circ(298 \text{ K})$  -arvoista, voidaan reaktion  $\Delta G_m^\circ(298 \text{ K})$  myös laskea näistä arvoista.

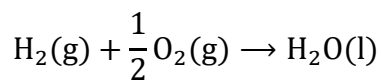
#### Esimerkki 1.1

Laske veden muodostumisreaktion standardi- Gibbsin energia lämpötilassa 298 K seuraavan taulukon tiedoista:

Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^\circ(298\text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\circ(298\text{ K})}{\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$
H <sub>2</sub> (g)	0	131
O <sub>2</sub> (g)	0	205
H <sub>2</sub> O(l)	-285	70

Ratkaisu:

Tutkitaan siis reaktiota



Luentomonisteen osan 1 kaavan (4.106) perusteella

$$\begin{aligned} G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - TS_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= (-285000 - 298 \cdot 70) \text{ J mol}^{-1} = -305,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$G_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -TS_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = -298 \cdot 131 \text{ J mol}^{-1} = -39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$G_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = -TS_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = -298 \cdot 205 \text{ J mol}^{-1} = -61,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

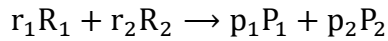
Näin ollen kaavan (1.17) perusteella

$$\begin{aligned} \Delta G_m^\circ(298\text{ K}) &= G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - G_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}G_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= \left[ -305,9 - (-39,0) - \frac{1}{2}(-61,1) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = -236 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

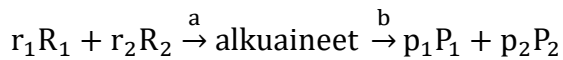
Koska  $\Delta G_m^\circ(298\text{ K})$  on reaktiotasapainotarkasteluissa hyvin tärkeä suure, sen laskemisen jouduttamiseksi on taulukoitu sellaisen suureen arvoja, joista  $\Delta G_m^\circ$  voidaan suoraan ratkaista. Eräs mahdollisuus olisi taulukoida suuren  $G_m^\circ$ -arvoja eri aineille. Näin ei kuitenkaan ole tehty, vaan on taulukoitu aineiden muodostumisreaktioiden standardi- Gibbsin energioita eli  $\Delta G_f^\circ$ -arvoja. Alkuaineille pysyvimmässä olomuodossa  $\Delta G_f^\circ(298\text{ K})$ -arvot ovat nolliä, koska niillä ei ole muodostumisreaktiota. Reaktion  $\Delta G_m^\circ(298\text{ K})$  saadaan näistä arvoista kaavan

$$\Delta G_m^{\circ}(298 \text{ K}) = \sum_i \nu_i \Delta G_f^{\circ}(i, 298 \text{ K}) \quad (1.18)$$

avulla. Kaavan (1.18) oikeutus käy ilmi tutkimalla esimerkiksi reaktiota



Ajatellaan sen tapahtuvan standardipaineessa ja lämpötilassa 298 K (=  $T^{\circ}$ ) kaksivaiheisena seuraavasti:



Välitilana on siis reaktioon osallistuvien aineiden alkuaineet pysyvimmässä olomuodossa. Osaprosessi a on lähtöaineiden purkaminen alkuaineiksi ja osaprosessi b näiden uudelleenyhdistäminen tuotteiksi. Selvästi

$$\Delta G_{m,b}^{\circ} = p_1 \Delta G_f^{\circ}(P_1, T^{\circ}) + p_2 \Delta G_f^{\circ}(P_2, T^{\circ})$$

Koska alkuaineiksi hajottaminen on muodostumisreaktion käänteisreaktio, niin

$$\Delta G_{m,a}^{\circ} = -r_1 \Delta G_f^{\circ}(R_1, T^{\circ}) - r_2 \Delta G_f^{\circ}(R_2, T^{\circ})$$

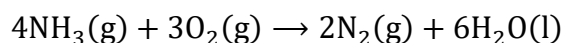
Näin ollen

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{\circ}(T^{\circ}) &= \Delta G_{m,a}^{\circ} + \Delta G_{m,b}^{\circ} \\ &= p_1 \Delta G_f^{\circ}(P_1, T^{\circ}) + p_2 \Delta G_f^{\circ}(P_2, T^{\circ}) - r_1 \Delta G_f^{\circ}(R_1, T^{\circ}) - r_2 \Delta G_f^{\circ}(R_2, T^{\circ}) \\ &= \sum_i \nu_i \Delta G_f^{\circ}(i, T^{\circ}) \end{aligned}$$

kuten pitääkin.

### Esimerkki 1.2

Laske  $\Delta G_m^{\circ}(298 \text{ K})$  reaktiolle



seuraavan taulukon avulla:

Yhdiste	NH <sub>3</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)
$\Delta G_f^\circ(298\text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	-16	0	0	-237

Ratkaisu:

Näin ollen kaavan (1.17) mukaan

$$\begin{aligned}\Delta G_m^\circ(298\text{ K}) &= 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, T^\circ) + 2\Delta G_f^\circ(\text{N}_2, \text{g}, T^\circ) \\ &\quad - 4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}, T^\circ) - 3\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}, T^\circ) \\ &= [6 \cdot (-237) + 2 \cdot 0 - 4 \cdot (-16) - 3 \cdot 0] \text{ kJ mol}^{-1} = -1358 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

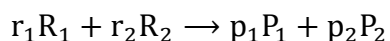
Koska vakio­lämpötilassa

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T)$$

voidaan  $\Delta G^\circ$ :n lämpötilariippuvuus ratkaista tutkimalla erikseen  $\Delta H^\circ$ :n ja  $\Delta S^\circ$ :n lämpötilariippuvuuksia, joita on jo aiemmin käsitelty.

### Reaktion tasapainoehto

Yleisen reaktiotasapainoehdon johtamiseen tarvitaan suure reaktion etenevyys  $\xi$  (tai edistymisaste), johon ensin tutustutaan. Tarkastellaan esimerkkinä taas reaktiota



Oletetaan, että se käynnistyy tilanteesta, jossa reaktioon osallistuvan aineen  $i$  ainemäärä on  $n_0(i)$ . Kun reaktio on tapahtunut ainemäärän  $\xi$  verran eli kun reaktion etenevyys on  $\xi$ , lähtöainetta  $R_1$  on reagoinut ainemäärä  $r_1\xi$ , joten sitä on jäljellä ainemäärä

$$n(R_1) = n_0(R_1) - r_1\xi$$

Samalla tavalla muille komponenteille

$$n(R_2) = n_0(R_2) - r_2\xi$$

$$n(P_1) = n_0(P_1) + p_1\xi$$

$$n(P_2) = n_0(P_2) + p_2\xi$$

eli yleisesti

$$n(i) = n_0(i) + v_i\xi \quad (1.19)$$

Kaavaan (1.19) perustuen reaktion etenevyys voidaan määritellä kaavalla

$$\xi = \frac{n(i) - n_0(i)}{v_i} \quad (1.20)$$

missä  $i$  on joku reaktioon osallistuva ottava aine. Tasapainoehdosta (1.16) ja kaavasta (1.19) seuraa yhtälö

$$\sum_i \mu_i (v_i d\xi) = \left( \sum_i v_i \mu_i \right) d\xi = 0 \quad (1.21)$$

Koska  $d\xi$  on nollasta eroava differentiaali, joten reaktion tasapainoehdoksi tulee kaava

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (1.22)$$

Tutkitulle reaktiolle tasapainotilassa on nyt voimassa

$$p_1\mu_1 + p_2\mu_2 - r_1\mu_1 + r_2\mu_2 = 0$$

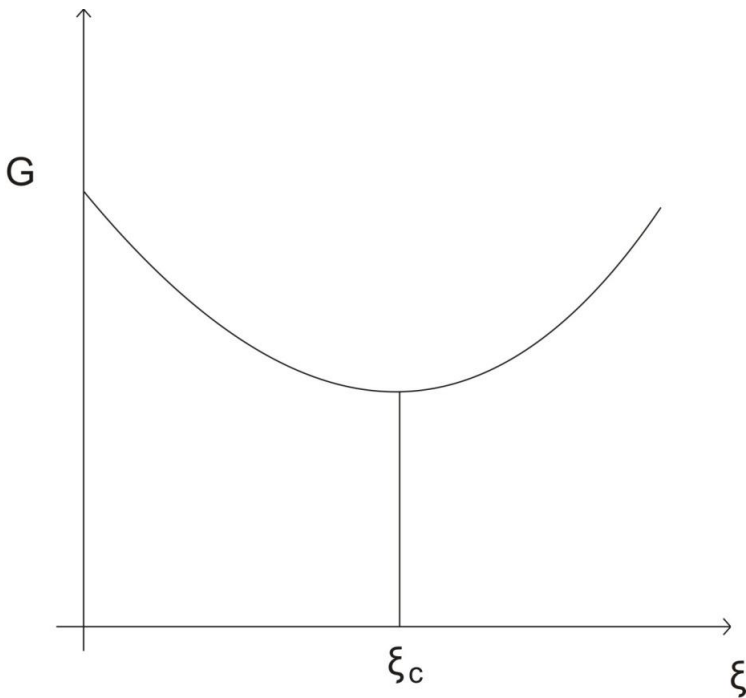
Jos reaktio tapahtuu vakioämpötilassa ja -paineessa, kaavojen (1.4) ja (1.21) perusteella tasapainotilassa

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = 0 \quad (1.23)$$

Kaavasta (1.23) taas seuraa, että tasapainossa

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (1.24)$$

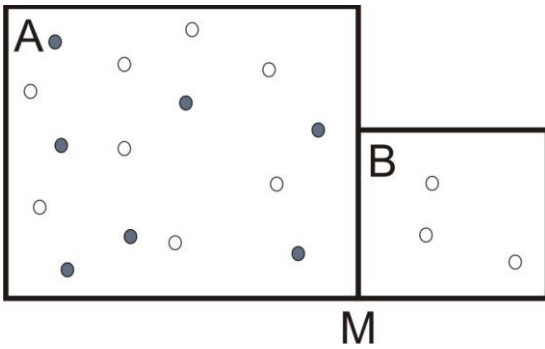
Alla olevassa kuvassa on esitetty kaavamaisesti jonkin reaktioseoksen Gibbsin energian  $G$  riippuvuus reaktion etenevyydestä  $\xi$ . Siitä nähdään, että systeemin ollessa tasapainossa  $G$  on pienimmillään ja ehto (5.22) on voimassa.



**Kuva 1.1** Reaktioseoksen Gibbsin energian riippuvuus reaktion etenevyydestä.

### Reaktiotasapaino ideaalikaasuseoksessa

Reaktiotasapainoehdossa (1.22) esiintyvät reaktioon osallistuvien aineiden kemialliset potentiaalit. Ideaalikaasuseoksessa ne ovat helpoimmin esittävässä matemaattisina lausekkeina, kuten aiemmin on jo todettu. Tästä syystä aloitetaan tasapainotarkastelut kuvan 1.2 ideaalikaasusysteemistä, koostuu osista A ja B.



**Kuva 5.2** Tarkastelun kohteena oleva ideaalikaasusysteemi. Kuvassa M on membraani, joka päästää lävitseen vain yhden komponentin.

Systeeminä A on ideaalikaasuseos, jossa on komponentteja  $1, 2, \dots$  ja  $k$  ainemäärät  $n_1, n_2, \dots$  ja  $n_k$ . Systeemin lämpötila on  $T$  ja paine  $p$ . A:n ja B:n välinen rajapinta M läpäisee ainoastaan komponentin  $i$  ja on diaterminen. Tasapainotilan paine systeemissä B on  $p_i^B$ . Koska systeemit A ja B ovat aineen  $i$  osalta mekaanisessa tasapainossa, on voimassa tässä tilassa kaava

$$p_i^B = p_i^A = x_i p = p_i$$

missä  $x_i$  on  $i$ :n mooliosuus systeemissä A. Tilanne vastaa faasitasapainotilaa, joten tasapainoehto (1.15) vaatii, että

$$\mu_i^A = \mu_i^A(T, p, x_1, x_2, \dots, x_k) = \mu_i^B = \mu_i^*(T, p_i) \quad (1.25)$$

missä yläindeksi \* viittaa puhtaan aineen suureeseen. Kaavasta (1.25) ja luentomonisteen edellisen osan kaavasta (4.109) seuraa, että seoksessa A ja myös yleisesti ideaalikaasuseoksessa

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^o}\right) \quad (1.26)$$

Yhtälöä (1.26) voidaan käyttää tasapainoehdossa (1.22). Tällöin saadaan lauseke

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^o(T) + RT \sum_i \nu_i \ln\left(\frac{p_i}{p^o}\right) = 0$$

missä siis  $p_i$  on  $i$ :n tasapainopaine. Yhtälön (1.17) perusteella ratkeaa kaava

$$\Delta G_m^o(T) = -RT \sum_i \ln \left( \frac{p_i}{p^o} \right)^{v_i} \quad (1.27)$$

Ottamalla huomioon, että  $\ln x_1 + \ln x_2 + \dots = \ln(x_1 x_2 \dots)$  ja käyttämällä tulolle piimerkintää

$$\prod_{i=1}^k x_i = x_1 x_2 \dots x_k$$

päästään lausekkeeseen

$$\Delta G_m^o(T) = -RT \ln \prod_i \left( \frac{p_i}{p^o} \right)^{v_i} \quad (1.28)$$

Tasapainovakio (tai painetasapainovakio)  $K_p^o$  määritellään kaavalla

$$K_p^o = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^o} \right)^{v_i} \quad (1.29)$$

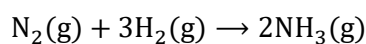
Tällöin yhtälöstä (1.28) seuraa, että

$$\Delta G_m^o(T) = -RT \ln K_p^o \quad (1.30)$$

tai että

$$K_p^o = e^{-\frac{\Delta G_m^o(T)}{RT}} = K_p^o(T)$$

joten tasapainovakio riippuu vain lämpötilasta. Esimerkiksi reaktion



tasapainovakio on

$$K_p^o = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^o} \right)^{v_i} = \left( \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^o} \right)^{v_{\text{NH}_3}} \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^o} \right)^{v_{\text{H}_2}} \left( \frac{p_{\text{N}_2}}{p^o} \right)^{v_{\text{N}_2}} = \left( \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^o} \right)^2 \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^o} \right)^{-3} \left( \frac{p_{\text{N}_2}}{p^o} \right)^{-1} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 (p^o)^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}$$

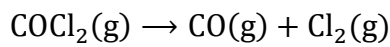


## Esimerkki 1.3

3,4 dm<sup>3</sup> vetoiseen astiaan laitetaan 5 g fosgeenia (COCl<sub>2</sub>) ja astia kuumennetaan 673 K lämpötilaan. Tällöin astiassa vallitsee 101 kPa paine. Laske fosgeenin dissosioitumisaste  $\alpha$  hiilimonoksidiksi ja klooriksi sekä tämän reaktion  $K_p^\circ(673 \text{ K})$  ja  $\Delta G_m^\circ(673 \text{ K})$ .

Ratkaisu:

Hajoaminen tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön mukaan



Hajoamista voidaan havainnollistaa alla olevalla ainemääräkaaviolla

	COCl <sub>2</sub>	CO	Cl <sub>2</sub>
alussa	n <sub>0</sub>	0	0
tasapainossa	n <sub>0</sub> (1 - $\alpha$ )	n <sub>0</sub> $\alpha$	n <sub>0</sub> $\alpha$

Tasapainotilassa

$$n_t = \sum_i n_i = n_0(1 - \alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(\alpha + 1)$$

Ideaalikaasun tilanyhtälön perusteella  $pV = n_tRT$ , joten

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1 = \frac{101 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2} \cdot 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{\left(\frac{5,0}{99}\right) \text{ mol} \cdot 8,3145 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \cdot 673 \text{ K}} - 1 = 0,215$$

$$K_p^\circ(673 \text{ K}) = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}p^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{COCl}_2}} \frac{p}{p^\circ} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} \frac{p}{p^\circ}$$

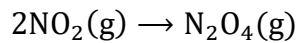
$$= \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{0,215^2}{1-0,215^2} = 0,048$$

Kaavan (1.30) perusteella

$$\Delta G_m^0(673 \text{ K}) = -8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673 \text{ K} \ln(0,048) = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### Esimerkki 1.4

Laske reaktiosta



aiheutuvan seoksen Gibbsin energian arvo 298 K lämpötilassa ja 101 kPa paineessa seuraavilla reaktion etenevyyden  $\xi$  arvoilla 0; 0,1; 0,2; ... 0,9 ja 1,0 mol. Alkutilassa reaktioseos sisältää ainemäärän 2 mol typpidioksidia ja termodynaamiset tiedot on annettu seuraavassa taulukossa.

Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^0(298 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^0(298 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^0(298 \text{ K})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
NO <sub>2</sub> (g)	33	51	240
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9	98	304

Ratkaisu:

Kaavan (1.4) perusteella vakio­lämpötilassa ja –paineessa

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Tämän yhtälön integroimiseksi kuvitellaan, että alkutilassa systeemi on pienennetty tilavuuteen nolla eri komponenttien mooliosuuksia muuttamatta ja tästä tilasta siirrytään lopputilaan pelkästään systeemin kokoa kasvattamalla. Täten

$$\int_0^G dG = \int_0^n \sum_i \mu_i x_i dn = \sum_i \mu_i x_i \int_0^n dn = \left( \sum_i \mu_i x_i \right) n$$

joten

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Merkitään, että Mo = monomeeri = NO<sub>2</sub> ja Di = dimeeri = N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Tällöin

$$G = n_{\text{Mo}} \mu_{\text{Mo}} + n_{\text{Di}} \mu_{\text{Di}}$$

Reaktioon osallistuvien aineiden ainemäärät riippuvat reaktion etenevyydestä kaavan (1.19) perusteella seuraavasti

$$n_{\text{Mo}} = n_0(\text{Mo}) + \nu_{\text{Mo}} \xi = (2 - 2a) \text{ mol}$$

$$n_{\text{Di}} = n_0(\text{Di}) + \nu_{\text{Di}} \xi = a \text{ mol}$$

joissa  $a = \xi / \text{mol}$ . Mooliosuuksille on voimassa lausekkeet

$$x_{\text{Mo}} = \frac{n_{\text{Mo}}}{n_{\text{Di}} + n_{\text{Mo}}} = \frac{2 - 2a}{2 - 2a + a} = \frac{2 - 2a}{2 - a}$$

$$x_{\text{Di}} = \frac{a}{2 - a}$$

ja kemiallisille potentiaaleille kaavan (1.26) perusteella lausekkeet

$$\mu_{\text{Mo}} = \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln \left( \frac{p_{\text{Mo}}}{p^{\circ}} \right) = \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln x_{\text{Mo}}$$

$$= \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln \left( \frac{2 - 2a}{2 - a} \right)$$

$$\mu_{\text{Di}} = \mu_{\text{Di}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln \left( \frac{a}{2 - a} \right)$$

koska kokonaispaine  $p = p^{\circ}$ .

Sijoittamalla saadut kemiallisen potentiaalin lausekkeet Gibbsin energia yhtälöön päästään kaavaan

$$\begin{aligned}
 G &= [2(1-a)\text{mol}] \left[ \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln \left( \frac{2-2a}{2-a} \right) \right] + \\
 &(a \text{ mol}) \left[ \mu_{\text{Di}}^{\circ}(T^{\circ}) + RT^{\circ} \ln \left( \frac{a}{2-a} \right) \right] \\
 &= (2 \text{ mol}) \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) + (a \text{ mol}) \Delta G_{\text{m}}^{\circ}(T^{\circ}) + \\
 &RT^{\circ} \left[ 2(1-a) \ln \left( \frac{2-2a}{2-a} \right) + a \ln \left( \frac{a}{2-a} \right) \right] \text{mol}
 \end{aligned}$$

missä  $\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = \mu_{\text{Di}}^{\circ} - 2\mu_{\text{Mo}}^{\circ}$ . Lasketaan taulukoiden avulla  $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$  ja  $\mu_{\text{Mo}}^{\circ}$ . Luentomonisteen osan 1 kaavan (4.106) perusteella

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{Mo}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{Mo}) - T^{\circ} S_{\text{m}}^{\circ}(\text{Mo}) = (33000 - 298 \cdot 240) \text{ J mol}^{-1} \\
 &= -38,5 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

ja kaavan (1.18) perusteella

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{m}}^{\circ}(T^{\circ}) &= \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{Di}) - 2\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{Mo}) = (98 - 2 \cdot 51) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -4 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Kun nämä ja muut tunnetut suureet sijoitetaan Gibbsin energian yhtälöön saadaan  $G$  pelkästään  $a$ :n funktiona

$$G = \left\{ -77000 - 4000a + 2480 \left[ 2(1-a) \ln \left( \frac{2-2a}{2-a} \right) + a \ln \left( \frac{a}{2-a} \right) \right] \right\} \text{ J}$$

Tästä kaavasta voidaan eri  $a$ :n arvoille laskea  $G$ . Kun  $a = 0$ , Gibbsin energia saadaan helpommin kaavasta

$$G(a = 0) = n_0(\text{Mo}) \mu_{\text{Mo}}^{\circ}(T^{\circ}) = 2 \text{ mol} \cdot (-38,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -77000 \text{ J}$$

Lasketaan malliksi  $G(a = 0,1)$ :

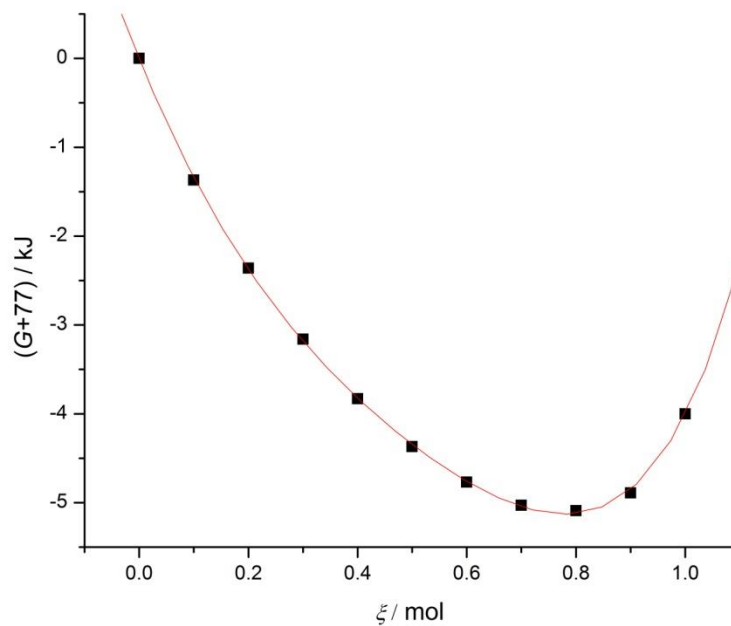
$$G(a = 0,1) = \left\{ -77000 - 4000 \cdot 0,1 + 2480 \left[ 2(1 - 0,1) \ln \left( \frac{2 - 2 \cdot 0,1}{2 - 0,1} \right) + 0,1 \cdot \ln \left( \frac{0,1}{2 - 0,1} \right) \right] \right\} \text{ J}$$

$$= -78370 \text{ J}$$

Tulokset laskuista on esitetty alla olevassa taulukossa.

$\xi / \text{mol}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$-(G + 77) / \text{kJ}$	0	1,37	2,36	3,16	3,83	4,37	4,77	5,03	5,09	4,89	4,00

Seuraavassa kuvassa on esitetty Gibbsin energia  $G$  reaktion etenevyyden  $\xi$  funktiona.



**Kuva 1.3.** Esimerkin 1.4 reaktioseoksen Gibbsin energia reaktion etenevyyden funktiona.

Kuvion mukaan systeemi on tasapainossa silloin, kun

$$\xi = \xi_e = 0,8 \text{ mol}$$

$\xi_e$  voidaan laskea myös kaavasta (1.30). Sen mukaan

$$K_p^o = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^o}{RT^o}\right) = \exp\left(-\frac{-4000 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 5,025$$

Toisaalta kaavan (1.29) perusteella

$$K_p^o = \frac{p_{\text{Di}} p^o}{p_{\text{Mo}}^2}$$

Koska  $p_i = x_i p$  ( $= x_i p^o$  tässä tapauksessa),

$$K_p^o = \frac{x_{\text{Di}}}{x_{\text{Mo}}^2} = \frac{\frac{a}{2-a}}{\left(\frac{2-2a}{2-a}\right)^2} = \frac{a(2-a)}{4(1-a)^2}$$

$$\Leftrightarrow (4K_p^o + 1)a^2 - (8K_p^o + 2)a + 4K_p^o = 21,1a^2 - 42,2a + 20,1 = 0$$

$$\Leftrightarrow a = a_e \cong 0,78 \cong 0,8 \Leftrightarrow \xi_e \cong 0,8 \text{ mol}$$

Tulos on sama kuin kuvan 1.3 tulos.

Kaasuseoksessa osapaineiden asemasta voidaan koostumusmuuttujina käyttää joko konsentraatioita tai mooliosuuksia. Tällöin on syytä määritellä myös näitä muuttujia koskevat tasapainovakiot. Konsentraatiotasapainovakio  $K_c^o$  määritellään analogisesti kaavan (1.29) kanssa yhtälöllä

$$K_c^o = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^o}\right)^{v_i} \quad (1.31)$$

missä  $c^o$  on  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Tasapainovakiot  $K_c^o$  ja  $K_p^o$  ovat yhteydessä toisiinsa ideaalikaasun tilanyhtälöstä saatavasta kaavasta  $p_i = c_i RT$  johtuen. Selvitetään tämä yhteys:

$$K_p^o = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^o}\right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i RT}{p^o}\right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^o}\right)^{v_i} \cdot \left(\frac{c^o RT}{p^o}\right)^{\sum_i v_i}$$

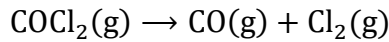
joten

$$K_p^o = K_c^o \left(\frac{c^o RT}{p^o}\right)^{\sum_i v_i} \quad (1.32)$$

Kaavasta (1.32) nähdään myös, että  $K_c^\circ$  riippuu vain lämpötilasta, koska suure  $K_p^\circ$  on vain lämpötilan funktio, katso yhtälö (1.30).

### Esimerkki 1.5

Laske  $K_c^\circ(673 \text{ K})$  esimerkin 1.3 reaktiolle



Ratkaisu:

Esimerkissä 1.3 saatiin, että  $K_p^\circ = 0,048$ . Yhtälöstä (1.32) seuraa kaava

$$K_c^\circ = K_p^\circ \left( \frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{-\sum_i \nu_i}$$

Tässä tapauksessa  $\sum_i \nu_i = 1 + 1 - 1 = 1$  joten

$$\begin{aligned} K_c^\circ(673 \text{ K}) &= \frac{c_{\text{CO}} c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{COCl}_2} c^\circ} \\ &= 0,048 \left( \frac{8,3145 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 673 \text{ K} \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}}{101 \cdot 10^3 \text{ N m}^{-2}} \right)^{-1} \\ &= 8,66 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Mooliosuustasapainovakio määritellään yhtälöllä

$$K_x = \prod_i (x_i)^{\nu_i} \quad (1.33)$$

Osapaineen määritelmän  $p_i = x_i p$  perusteella tasapainovakio  $K_x$  on yhteydessä  $K_p^\circ$ :n kanssa seuraavasti:

$$K_p^\circ = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{x_i p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (x_i)^{\nu_i}$$

joten

$$K_p^o = K_x \left( \frac{p}{p^o} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (1.34)$$

Kaavasta (1.34) nähdään heti, että  $K_x$  riippuu paitsi lämpötilasta myös paineesta. Kaavojen (1.31) ja (1.34) olemassaolon vuoksi suureet  $K_c^o$  ja  $K_x$  eivät ole välttämättä tarpeellisia. Kaikki kaasulaskut voidaan suorittaa pelkästään painetasapainovakion avulla. Painetasapainovakio on myös teoreettisesti merkittävin kaavan (1.30) takia.

Kaavaa (1.30) käyttäen pystytään taulukoiden avulla laskemaan tasapainovakio lämpötilassa 298 K. Nyt tutkitaan, miten se saadaan muissa lämpötiloissa. Kaavan (1.30) perusteella

$$\frac{d \ln K_p^o}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d \left( \frac{\Delta G_m^o}{T} \right)}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[ \sum_i \nu_i \frac{G_m^o(i)}{T} \right] = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{d \left[ \frac{G_m^o(i)}{T} \right]}{dT}$$

Luentomonisteen osassa 1 esitetyn Gibbsin ja Helmholtzin yhtälön (4.99) perusteella

$$\frac{d \ln K_p^o}{dT} = -\frac{1}{R} \sum_i \left( -\nu_i \frac{H_m^o(i)}{T^2} \right) = \frac{1}{RT^2} \sum_i (\nu_i H_m^o(i))$$

joten kaikkiaan

$$\frac{d \ln K_p^o(T)}{dT} = \frac{\Delta H_m^o(T)}{RT^2} \quad (1.35)$$

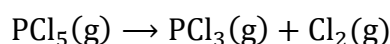
Tätä kaavaa kutsutaan van't Hoffin yhtälöksi. Jos tunnetaan tasapainovakio lämpötilassa  $T_1$ , se voidaan laskea kaavasta (1.45) integroimalla saadusta yhtälöstä

$$\ln K_p^o(T_2) = \ln K_p^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m^o(T)}{RT^2} dT \quad (1.36)$$

mikäli tunnetaan reaktioentalpian lämpötilariippuvuus. Tämä lämpötilariippuvuus voidaan ratkaista Kirchhoffin laista, joka on esitetty osan 1 yhtälössä (3.22).

Esimerkki 1.6

Laske reaktion



tasapainovakio 500 K lämpötilassa seuraavan taulukon avulla.



Yhdiste	$\frac{\Delta G_f^\circ(298\text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_f^\circ(298\text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
PCl <sub>5</sub> (g)	-305	-375	113
PCl <sub>3</sub> (g)	-268	-287	72
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	34

Ratkaisu:

Taulukosta saadaan kaavan (1.18) avulla tulos

$$\Delta G_m^\circ(298\text{ K}) = \Delta G_f^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{PCl}_5) =$$

$$[0 + (-268) - (-305)]\text{kJ mol}^{-1} = 37\text{ kJ mol}^{-1}$$

joten kaavan (1.30) perusteella

$$\ln K_p^\circ(298\text{ K}) = \frac{-37000\text{ J mol}^{-1}}{8,3145\text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 298\text{ K}} = -14,93$$

Van't Hoffin yhtälössä tarvitaan reaktioentalpian riippuvuutta lämpötilasta ja lasketaan se seuraavaksi: Tutkittavalle reaktiolle

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\text{Cl}_2) + C_{p,m}(\text{PCl}_3) - C_{p,m}(\text{PCl}_5)$$

$$= (34 + 72 - 113)\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = -7\text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

ja

$$\Delta H_m^\circ(298\text{ K}) = \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_5)$$

$$= [0 + (-287) - (-375)]\text{kJ mol}^{-1} = 88\text{ kJ mol}^{-1}$$

Kirchhoffin lain perusteella etsityksi riippuvuudeksi tulee lauseke

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\circ(T) &= \Delta H_m^\circ(298\text{ K}) + \int_{298\text{ K}}^T \Delta C_{p,m} dT \\ &= \left[ 88000 - 7 \left( \frac{T}{\text{K}} - 298 \right) \right] \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \left( 90100 - 7 \frac{T}{\text{K}} \right) \frac{\text{J}}{\text{mol}} = a + b T \end{aligned}$$

missä vakioiden  $a$  ja  $b$  arvot laatuineen ovat pääteltävissä edeltävästä muodosta. Sijoittamalla lasketut tulokset yhtälöön (1.36) saadaan  $\ln K_p^\circ(500 \text{ K})$  laskettua seuraavasti:

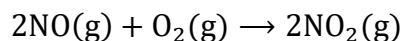
$$\begin{aligned} \ln K_p^\circ(T_2) &= \ln K_p^\circ(T_1) + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{\Delta H_m^\circ(T)}{T^2} \right] dT \\ &= \ln K_p^\circ(T_1) + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{a + bT}{T^2} \right] dT \\ &= \ln K_p^\circ(T_1) - \frac{a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{b}{R} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \\ \Rightarrow \ln K_p^\circ(500 \text{ K}) &= -14,93 - \frac{90100 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) \text{K}^{-1} \\ &\quad - \frac{7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \ln \left( \frac{500}{298} \right) = -14,93 + 14,69 - 0,44 = -0,68 \end{aligned}$$

Näin ollen

$$K_p^\circ(500 \text{ K}) = e^{-0,68} = 0,51$$

### Esimerkki 1.7

Reaktiolle



on mitattu alla olevassa taulukossa esitettyjä tasapainovakion arvoja eri lämpötiloissa.

$T / \text{K}$	600	700	800	900	1000
$K_p^\circ$	140	5,14	0,437	0,0625	0,0131

Ratkaise reaktion keskimääräinen  $\Delta H_m^\circ$  kyseisellä lämpötilavälillä.

Ratkaisu:

Oletetaan, että  $\Delta H_m^\circ$  ei riipu lämpötilasta. Tällöin kaavasta (1.36) seuraa yhtälö

$$\ln K_p^\circ(T) = \ln K_p^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_m^\circ}{RT^2} dT = \ln K_p^\circ(T_0) - \frac{\Delta H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\Rightarrow \ln K_p^\circ(T) = -\frac{\Delta H_m^\circ}{R} \frac{1}{T} + C$$

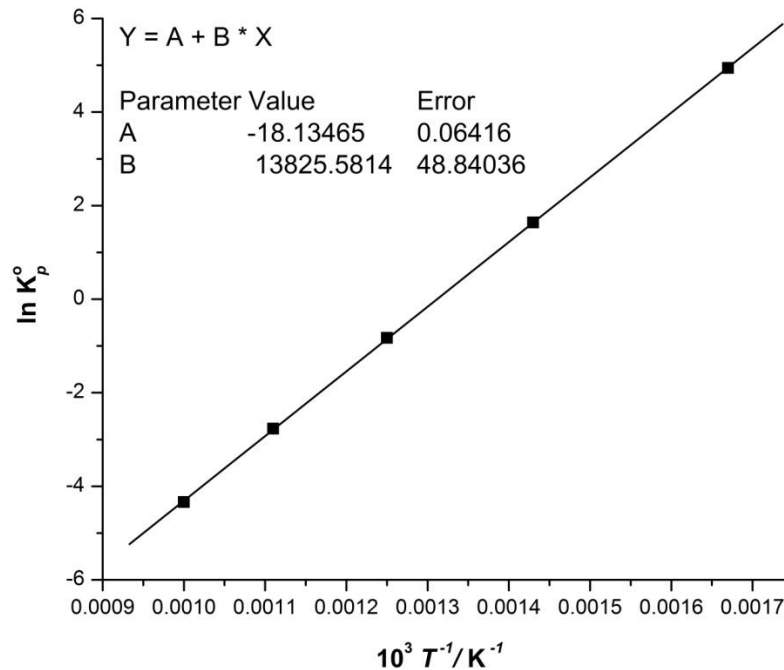
missä vakio  $C$  on sievenee muotoon

$$C = \ln K_p^\circ(T_0) + \frac{\Delta H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta G_m^\circ(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_0} \right) = \frac{\Delta S_m^\circ}{R}$$

ja ei riipu lämpötilasta. Kun piirretään  $\ln K_p^\circ(T)$  suureen  $1/T$  funktiona saadaan suora, jonka kulmakertoimesta voidaan ratkaista  $\Delta H_m^\circ$ . Tätä suoraa varten on laskettu alla oleva taulukko.

$10^3 T^{-1}/K^{-1}$	1,67	1,43	1,25	1,11	1,00
$\ln K_p^\circ$	4,94	1,64	-0,83	-2,77	-4,34

Suora on esitetty kuvassa 1.4.



**Kuva 1.4** Esimerkin 1.7 reaktion tasapainovakion lämpötilariippuvuus.

Suoran kulmakerrointa on merkitty  $B$ :lla ja  $B = 1,38 \cdot 10^4$  K, joten

$$\Delta H_m^0 = -B \cdot R = -1,38 \cdot 10^4 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -115 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tasapainovakioiden lausekkeet ja van't Hoffin yhtälö antavat mahdollisuuden tutkia eri tekijöiden vaikutusta ideaalikaasutasapainoon. Seuraavaksi käydään läpi joidenkin tekijöiden vaikutus.

### Isobaarisen lämpötilan muutoksen vaikutus

Koska  $d \ln y = dy / y$  kaavasta (1.35) seuraa heti kaava

$$\frac{d K_p^0}{dT} = \frac{K_p^0 \Delta H_m^0(T)}{RT^2} \quad (1.37)$$

Jos  $\Delta H_m^0 > 0$ , niin kaavan (1.37) perusteella  $dK_p^0$  on samanmerkkinen kuin  $dT$ , koska  $K_p^0 > 0$  ja koska  $RT^2 > 0$ . Kun lämpötilaa nostetaan ( $dT > 0$ ), tasapaino heilahtaa tuotteiden suuntaan, koska  $K_p^0$  arvo kasvaa ( $dK_p^0 > 0$ ) ja koska tuotteiden osapaineet ovat osoittajassa. Jos taas  $\Delta H_m^0 < 0$ , niin  $dK_p^0$  on erimerkkinen kuin  $dT$ . Kun tässä tilanteessa lämpötilaa nostetaan, reaktiotasapaino siirtyy lähtöaineiden puolelle. Nämä tulokset yhdessä myöhemmin kuvattavien tarkastelujen kanssa ovat johtaneet yleistyksen, jota kutsutaan Le Chatelierin periaatteeksi. Sen mukaan, jos reaktioseoksen ulkoisia olosuhteita muutetaan, reaktiotasapaino siirtyy suuntaan, joka vastustaa näiden ulkoisten olojen vaikutusta.

Periaatteen mukaan, jos lämpötilaa kohotetaan reaktiotasapaino heilahtaa siihen suuntaan, joka vastustaa systeemin lämpötilan nousemista. Jos tuotteiden entalpia on suurempi kuin lähtöaineiden entalpia, reaktion  $\Delta H^0$  on positiivinen ja tasapainon heilahtaminen tuotteiden puolelle sitoo lämpöä eli vastustaa systeemin lämpötilan nousua. Jos taas lähtöaineiden entalpia on suurempi kuin tuotteiden, reaktion  $\Delta H^0$  on negatiivinen ja tasapainon heilahtaminen lähtöaineiden puolelle sitoo lämpöä eli vastustaa systeemin lämpötilan nousua.

### Isotermisen paineen muutoksen vaikutus

Systeemin isoterminen tilavuuden muutos muuttaa kokonaispainetta ja komponenttien osapaineita. Kaavan (1.30) perusteella sillä ei ole vaikutusta painetasapainovakioon  $K_p^0$ . Mooliosuustasapainovakio puolestaan riippuu yhtälön (1.34) johdosta kokonaispaineesta  $p$  kaavalla

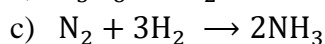
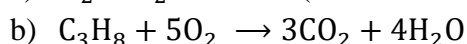
$$K_x = K_p^0 \left( \frac{p}{p^0} \right)^{-\sum_i \nu_i} \quad (1.38)$$

Jos  $p$  kasvaa ja tuotteiden stoikiometrinen kertoimien summa on suurempi kuin lähtöaineiden eli  $\sum_i \nu_i > 0$ , niin  $K_x$  pienenee ja reaktiotasapaino siirtyy lähtöaineiden puolelle, sillä  $K_x$ :n lausekkeessa lähtöaineiden mooliosuudet ovat nimittäjässä. Jos taas  $\sum_i \nu_i < 0$ , tasapaino siirtyy

tässä tilanteessa tuotteiden puolelle. Kolmas tapaus on reaktio, jossa  $\sum_i \nu_i = 0$ . Tällöin paineen muutoksella ei ole vaikutusta tasapainoasemaan. Paineen muutoksen vaikutus voidaan tulkita Le Chatelierin periaatteen avulla: Jos painetta lisätään, tasapainoasema siirtyy siihen suuntaan, joka vähentää systeemin painetta. Kokonaisainemäärä vähenee, jos reaktiotasapaino siirtyy suuntaan, jossa reaktioyhtälössä on pienempi stoikiometrinen kertoimien summa.

### Esimerkki 1.8

Miten isoterminen paineen lisäys vaikuttaa seuraavien kaasureaktioiden tasapainotiloihin?



Ratkaisu:

$$\text{a) } \sum_i \nu_i = 2 - 1 - 1 = 0$$

$\Rightarrow$  Tasapainoasema ei riipu paineesta.

$$\text{b) } \sum_i \nu_i = 4 + 3 - 5 - 1 = 1$$

$\Rightarrow$  Tasapainoasema siirtyy lähtöaineisiin päin, koska

$$K_x = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^4 x_{\text{CO}_2}^3}{x_{\text{C}_3\text{H}_8} x_{\text{O}_2}^5}$$

kaavan (1.48) perusteella pienenee.

$$\text{c) } \sum_i \nu_i = 2 - 3 - 1 = -2$$

$\Rightarrow$  Tasapainoasema siirtyy tuotteisiin päin, koska

$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$$

kasvaa.

### Inertin kaasun isotermisen ja –baarisen lisäyksen vaikutus

Inertti kaasu ei osallistu reaktioon. Kun sitä lisätään vakioaineessa ja –lämpötilassa, on systeemin tilavuuden kasvettava. Kaava (1.29) voidaan kirjoittaa muotoon

$$K_p^o = \prod_i \left( \frac{n_i RT}{V p^o} \right)^{\nu_i} = \left( \frac{RT}{p^o} \right)^{\sum_i \nu_i} \cdot V^{-\sum_i \nu_i} \prod_i n_i^{\nu_i}$$

Kun  $V$  kasvaa inertin kaasun lisäyksen takia ja jos  $\sum_i \nu_i > 0$ , on suureen  $\prod_i n_i^{\nu_i}$  tultava suuremmaksi, jotta  $K_p^o$  pysyy vakiona. Tulo  $\prod_i n_i^{\nu_i}$  kasvaa silloin, kun tasapaino siirtyy tuotteisiin päin. Jos  $\sum_i \nu_i < 0$ , tasapaino siirtyy lähtöaineita kohti. Jos taas  $\sum_i \nu_i = 0$ , inertin kaasun lisäyksellä ei ole vaikutusta tasapainoasemaan.

### Reagoivan kaasun isotermisen ja –koorisen lisäyksen vaikutus

Kun reaktioon osallistuvaa kaasua  $i$  lisätään reaktioseokseen,  $p_i$  kasvaa. Jotta kaavassa (1.29)  $K_p^o$  pysyisi vakiona, on osapaineiden muututtava. Jos  $i$  on lähtöaine, silloin  $\nu_i < 0$  ja nimittäjän kasvamisen kompensoiminen tapahtuu tuotteiden osapaineiden reaktiosta johtuvalla kasvamisella, joten reaktiotasapaino siirtyy tuotteisiin päin. Jos  $i$  on tuote, tasapainoasema heilahtaa päinvastoin kohti lähtöaineita.

### Reagoivan kaasun isotermisen ja –baarisen lisäyksen vaikutus

Jos vakio­lämpötilassa ja –paineessa lisätään kaasua  $i$ , ovat edellisessä kohdassa saadut tulokset voimassa hyvin monilla reaktioilla. Joskus näissä oloissa saattaa kuitenkin tapahtua niin, että esimerkiksi lähtöaineen lisäys tuottaa reaktioseokseen lisää lähtöainetta. Tutkitaan tätä mahdollisuutta lähemmin: Määritellään aluksi suure  $Q_x$  kaavalla

$$Q_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \tag{1.39}$$

Suure  $Q_x$  on tasapainossa yhtä suuri kuin tasapainovakio  $K_x$ . Kaavasta (1.39) seuraa yhtälö

$$\ln Q_x = \sum_i \nu_i \ln x_i = \sum_i \nu_i \ln \frac{n_i}{n_t} = \nu_1 \ln \frac{n_1}{n^o} - \nu_1 \ln \frac{n_t}{n^o} + \dots + \nu_i \ln \frac{n_i}{n^o} - \nu_i \ln \frac{n_t}{n^o} + \dots$$

missä  $n^o = 1$  mol. Derivoimalla  $\ln Q_x$  ainemäärän  $n_i$  suhteen saadaan kaava

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial(\ln Q_x)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} &= -v_1 \frac{1}{n_t} - v_2 \frac{1}{n_t} - \dots - v_{i-1} \frac{1}{n_t} + v_i \frac{1}{n_i} - v_i \frac{1}{n_t} - \dots \\ &= \frac{-v_1 \frac{n_i}{n_t} - v_2 \frac{n_i}{n_t} - \dots - v_{i-1} \frac{n_i}{n_t} + v_i - v_i \frac{n_i}{n_t} \dots}{n_i} \end{aligned}$$

joten

$$\left[ \frac{\partial(\ln Q_x)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_{j \neq i}} = \frac{-x_i \sum_j v_j + v_i}{n_i} \quad (1.40)$$

Tutkitaan tapausta, jossa tasapainotilaan lisätään ainemäärä  $dn_i$  ainetta  $i$ . Lisäyksen tuloksena  $Q_x$  muuttuu arvoon  $K_x + dQ_x$ . Jos  $i$  on tuote, sen  $v_i > 0$ . Jotta reaktio tuottaisi lisää tuotteita,  $dQ_x$ :n ja myös  $d \ln Q_x$  on oltava negatiivisia. Tällöin  $Q_x$  palatessaan tasapainoarvoon  $K_x$  kasvaa, jolloin tuotteiden mooliosuudet osoittajassa kasvavat ja lähtöaineiden nimittäjässä pienenevät. Näin ollen kaavan (1.40) perusteella tässä tilanteessa

$$v_i - x_i \sum_j v_j < 0 \quad (1.41)$$

Ehto (1.41) on voimassa, jos  $\sum_j v_j > 0$  ja jos

$$x_i > \frac{v_i}{\sum_j v_j}$$

Tarkastellaan sitten lähtöainetta  $i$ . Tällöin  $v_i < 0$ . Jotta reaktio tuottaa lisää lähtöainetta  $d \ln Q_x$ :n on oltava positiivinen. Tässä tilanteessa kaava (1.40) vaatii, että

$$v_i - x_i \sum_j v_j > 0 \quad (1.42)$$

Ehto (1.42) on voimassa lähtöaineelle, jos  $\sum_j v_j < 0$  ja

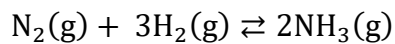
$$x_i > \frac{v_i}{\sum_j v_j}$$

Kootaan nämä tulokset yleispäteviksi vaatimuksiksi. Pienen ainemäärän lisäys reagoivaa ainetta  $i$  tasapainoseokseen vakio- $T$ -tilassa ja  $-p$ -paineessa tuottaa lisää tätä ainetta, jos (a) aine  $i$  on sillä puolella reaktioyhtälöä, jossa stoikiometristen kertoimien summa on suurempi ja (b) jos

$$x_i > \frac{\nu_i}{\sum_j \nu_j}$$

Esimerkki 1.9

Milloin typen isobaarinen ja  $-T$ -terminen lisäys reaktiosta



aiheutuvaan tasapainoseokseen tuottaa lisää typpeä? Tutki tilannetta myös ammoniakkin tai vedyn tapauksessa.

Ratkaisu:

Typen tapauksessa

$$\sum_j \nu_j = 2 - 3 - 1 = -2$$

koska  $\nu_{\text{N}_2} = -1$ , ensimmäinen vaatimus (a) on täytetty. Toisen ehdon (b) mukaan kysytyssä tilanteessa

$$x_{\text{N}_2} > \frac{-1}{-2} = \frac{1}{2}$$

Vedylle  $\nu_{\text{H}_2} = -3$ , joten ensimmäinen vaatimus on täytetty. Toista vaatimusta ei voida täyttää, sillä sen mukaan pitäisi olla

$$x_{\text{H}_2} > \frac{-3}{-2} = \frac{3}{2}$$

Ammoniakille  $\nu_{\text{NH}_3} = +2$ , joten ensimmäinen ehto ei ole voimassa. Vedyn ja ammoniakkin lisäys ei koskaan heilauta tasapainoa niin, että syntyy lisää kyseistä kaasua.



## 1.4 Reaktiotasapaino, johon osallistuu ideaalikaasujen lisäksi puhtaita kiinteitä aineita

Reaktioyhtälöstä voidaan helposti päätellä tasapainovakion lauseke myös silloin, kun reaktioon ottaa osaa ideaalikaasujen lisäksi myös puhtaita kiinteitä aineita ja/tai puhtaita nesteitä. Tasapainovakion lausekkeen johtamiseksi on ensin tutkittava puhtaiden kondensoitujen faasien kemiallisen potentiaalin muotoa. Luentomonisteen osan 1 kaavan (4.101) perusteella vakio- $\mu$ -tilassa puhtaille kondensoituneille faaseille on voimassa

$$G_m(p, T) = \mu^*(p, T) = \mu^0(T) + V_m(T)(p - p^0)$$

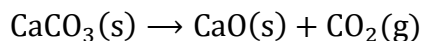
Kuten aiemmin todettiin, kondensoituille faaseille termi  $V_m(p - p^0)$  on pieni, joten useimmissa käytännön tapauksissa on voimassa kaava

$$\mu^*(p, T) = \mu^0(T) \quad (1.43)$$

Etsitään tässä tilanteessa tasapainovakion lausekkeen muoto esimerkin avulla.

### Esimerkki 1.10

Johda reaktion



tasapainovakion  $K_p^0$  lauseke.

Ratkaisu:

Tasapainoehdosta (1.23) seuraa kaava

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{CaCO}_3} = 0$$

Sijoittamalla tähän kaavaan ideaalikaasuksi oletetulle hiilidioksidille lauseke (1.26) ja kiinteille aineille tulos (1.43) saadaan kaava

$$\mu^0(\text{CO}_2) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} + \mu^0(\text{CaO}) - \mu^0(\text{CaCO}_3) = 0$$

josta kaavan (1.18) perusteella päästään kaavaan

$$\Delta G_m^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}} = 0$$

Tällekin systeemille tasapainovakio määritellään kaavalla (1.30), joka huomioon ottamalla päädytään kaavaan

$$-RT \ln [K_p^{\circ}(T)] + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}} = 0$$

Näin ollen tasapainovakiolle tämän reaktion tapauksessa tulee lauseke

$$K_p^{\circ} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}}$$

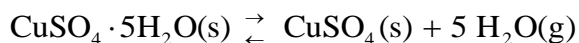
Esimerkin 1.10 lopputuloksesta ei ole vaikea nähdä tällaisissa monifaasisapainossa yleistä tasapainovakion lauseketta

$$K_p^{\circ} = \prod_{i(g)} \left( \frac{p_i}{p^{\circ}} \right)^{\nu_i} \quad (1.44)$$

Siinä merkintä ' $i(g)$ ' tarkoittaa, että tuloon otetaan mukaan vain kaasumaiset komponentit  $i$ . Kaava (1.35) antaa tällaisellekin tasapainotilalle mahdollisuuden laskea  $K_p^{\circ}$  missä tahansa lämpötilassa. Laskeminen voidaan vaihtoehtoisesti suorittaa tässäkin tapauksessa tutkimalla reaktioentalpian ja reaktioentropian lämpötilariippuvuuksia.

#### Esimerkki 1.11

Suljetun ja tyhjiöksi imetyt astian pohjalle laitetaan ylimäärin kiinteää kuparisulfaattipentahydraattia,  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)]$  ja astian lämpötila nostetaan arvoon 150 °C. Kiinteä aine hajoaa muodostaen kaasufaasiin vettä seuraavan reaktion mukaisesti:



Tasapainotilanteessa astian vedestä aiheutuva paine vakiintuu tiettyyn arvoon. Mikä on seuraavien termodynaamisten tietojen perusteella tämä vakioarvo?

Yhdiste	$\frac{\Delta H_f^\circ(298\text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\circ(298\text{ K})}{\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2280	300	280
$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-771	109	100
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	189	34

Ratkaisu:

Merkitään:  $\text{CuSO}_4 = \text{cs}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = \text{w}$  ja  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{csh}$ . Koska  $(\partial H/\partial T)_{p,n_i} = C_p$ , niin

$$\Delta H_m^\circ(T) = \Delta H_m^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_{p,m} dT$$

Nyt  $T^\circ = 298\text{ K}$ ,  $T = 423\text{ K}$ ,  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\text{cs}) + 5C_{p,m}(\text{w}) - C_{p,m}(\text{csh}) = (100 + 5 \times 34 - 280)\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = -10\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  ja

$$\Delta H_m^\circ(T^\circ) = [-771 + 5 \cdot (-242) - 2280]\text{ kJ mol}^{-1} = 299\text{ kJ mol}^{-1}$$

Näin ollen

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\circ(423\text{ K}) &= \Delta H_m^\circ(T) = \Delta H_m^\circ(T^\circ) + \Delta C_{p,m}(T - T^\circ) \\ &= 299000\text{ J mol}^{-1} + [-10 \cdot (423 - 298)]\text{ J mol}^{-1} = 297,8\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Koska  $(\partial S/\partial T)_{p,n_i} = C_p/T$ , niin reaktioentropian lämpötilariippuvuutta kuvaa yhtälö

$$\Delta S_m^\circ(T) = \Delta S_m^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT$$

Nyt

$$\Delta S_m^o(T^o) = [109 + 5 \cdot 189 - 300] J K^{-1} mol^{-1} = 754 J K^{-1} mol^{-1}$$

ja

$$\begin{aligned} \Delta S_m^o(423 K) &= \Delta S_m^o(T) = \Delta S_m^o(T^o) + \Delta C_{p,m} \ln\left(\frac{T}{T^o}\right) \\ &= 754 J K^{-1} mol^{-1} + \left[-10 \ln\left(\frac{423}{298}\right)\right] J K^{-1} mol^{-1} = 750,5 J K^{-1} mol^{-1} \end{aligned}$$

Gibbsin energian määritelmästä  $G = H - TS$  seuraa, että

$$\begin{aligned} \Delta G_m^o(423 K) &= \Delta G_m^o(T) = \Delta H_m^o(T) + T\Delta S_m^o(T) \\ &= 297800 J mol^{-1} - 423 K \cdot (750,5 J K^{-1} mol^{-1}) = -19660 J mol^{-1} \end{aligned}$$

Tasapainovakion  $K_p^o$  kytkee reaktion Gibbsin energiaan yhtälö  $\Delta G_m^o = -RT \ln K_p^o$ , joten

$$K_p^o = \exp\left(\frac{-\Delta G_m^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{19660 J mol^{-1}}{8,3145 J K^{-1} mol^{-1} \cdot 423 K}\right) = 270$$

Tässä tapauksessa  $K_p^o$  riippuu veden paineesta tasapainotilassa yhtälön  $K_p^o = (p_w/p^o)^5$  mukaan. Siis

$$p(H_2O) = (270)^{\frac{1}{5}} \cdot 101 kPa = 310 kPa$$

### Esimerkki 1.12

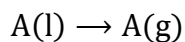
Osoita, että nesteen höyrynpaine  $p$  riippuu lämpötilasta Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälön

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)$$

mukaan, missä  $T_b$  on nesteen normaalikiehumispiste.

Ratkaisu:

Höyrystyminen voidaan ajatella reaktioksi



Tällöin kaavan (1.44) perusteella sen tasapainovakio on

$$K_p^o = \frac{p}{p^o}$$

Toisaalta kaavan (1.36) mukaan

$$\ln K_p^o(T_2) = \ln K_p^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vap}}^o}{RT^2} dT$$

Valitaan kaavassa (1.36)  $T_1 = T_b$  ja  $T_2 = T$ , missä  $T$  on yleinen lämpötila. Tällöin tasapainovakiolausekkeen perusteella

$$K_p^o(T_b) = \frac{p^o}{p^o} = 1$$

ja

$$K_p^o(T) = \frac{p}{p^o}$$

Oletetaan vielä, ettei  $\Delta H_{\text{vap}}^o$  ole lämpötilan funktio. Tällöin

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^o}{R} \int_{T_b}^T \frac{1}{T^2} dT = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)$$

Tähän Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöön päästään toisellakin tavalla tutkimalla yhden komponentin faasitasapainoa nestefaasin ja kaasufaasin välillä, kuten seuraavassa luvussa ilmenee.

## 2. Yhden komponentin faasitasapainotila

Yhden komponentin faasitasapaino perustuu yleisen faasisääntöön, jota ensin tarkastellaan. Termodynamiikassa ennen jokaista tarkastelua on tutkittava ongelmaa faasisäännön näkökulmasta.

### 2.1 Yleinen faasisääntö

Systeemin tilan kuvaamiseksi on paineen ja lämpötilan lisäksi tunnettava jokaisen osalajin eli kemiallisesti erilaisen aineen ainemäärä jokaisessa faasissa. Yleensä systeemin koolla ei kuitenkaan ole teoreettista merkitystä ja siksi sen koostumusta kuvataan ainemäärien asemasta esimerkiksi mooliosuuksin.

Tilan kuvaamiseksi on määritettävä ensin systeemin vapausasteiden lukumäärä  $F$ . Tällä käsitteellä tarkoitetaan niiden riippumattomien intensiivisten muuttujien lukumäärää, jotka kiinnittämällä muut muuttujat voidaan laskennallisesti ratkaista. Kun näillä riippumattomilla muuttujilla on tietyt arvot, systeemi on määrättyssä yksikäsitteisessä tilassa.

Oletetaan systeemin koostuvan  $P$ :stä faasista,  $S$ :stä osalajista ja oletetaan sen olevan vakio­lämpötilassa ja –paineessa, joita ei tunneta. Systeemi on myös faasitasapainotilassa. Oletetaan lisäksi, että systeemissä ei tapahdu reaktiota ja että jokainen osalaji on läsnä jokaisessa faasissa. Systeemin tila on täydellisesti kuvattu, kun tunnetaan jokaisen komponentin mooliosuus jokaisessa faasissa sekä systeemin lämpötila ja paine. On siis ratkaistava  $PS + 2$  muuttujaa. Ne eivät kuitenkaan ole kaikki toisistaan riippumattomia. Jokaisessa faasissa  $\alpha$  on voimassa mooliosuuksia sitova kaava

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_S^\alpha = 1$$

joten kaikkiaan tällaisia kaavoja on  $P$  kappaletta. Koska systeemi on tasapainossa, osalajin  $i$  kemiallinen potentiaali on jokaisessa faasissa sama, mistä seuraavat alla olevat yhtälöt

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots$$

⋮

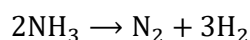
$$\mu_S^\alpha = \mu_S^\beta = \mu_S^\gamma = \dots$$

Näin ollen osalajille  $i$  on voimassa  $P - 1$  tällaista yhtälöä, joten  $S$ :lle osalajille yhtälöiden kokonaislukumäärä on  $S(P - 1)$ . Kaikkiaan riippumattomien muuttujien lukumäärää vähentäviä yhtälöitä on siis  $P + S(P - 1)$  kappaletta. Jokainen yhtälö tekee yhden muuttujan muista riippuvaksi. Näin ollen systeemin vapausasteiden lukumäärä eli riippumattomien muuttujien lukumäärä on

$$F = PS + 2 - [P + S(P - 1)] = S - P + 2 \quad (2.1)$$

Tehtyjä oletuksia voidaan löysätä: Jos osalajia  $i$  ei ole läsnä faasissa  $\delta$ , silloin  $x_i^\delta = 0$  ja aikaisempien tietojen nojalla tiedetään, että  $\mu_i^\delta > \mu_i^\alpha$  kaikilla  $\alpha$ . Vaikka muuttujien lukumäärä aleni yhdellä ( $x_i^\delta$ :lla), niin myös yhtälöiden lukumäärä väheni yhdellä (enää ei ole yhtälöä  $\mu_i^\delta = \mu_i^\alpha$ ). Näin ollen kaava (2.1) antaa edelleen vapausasteiden lukumäärän.

Jos osalajit osallistuvat reaktiotasapainoihin, muuttujien välille tulee lisärajoitteita. Valaistaan asiaa esimerkein: Oletetaan, että kaasufaasisysteemiin lisätään ammoniakkaa, muttei typpeä eikä vetyä. Seokseen lisätään myös reaktion



mahdollistava katalyytti. Tasapainotilan saavuttamisen jälkeen muuttujien välillä vallitsee kaksi uutta yhtälöä: tasapainoehto

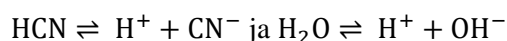
$$2\mu(\text{NH}_3) = \mu(\text{N}_2) = 3\mu(\text{H}_2)$$

ja stoikiometrinen rajoite

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{N}_2}$$

Reaktio siis reaktio lisäsi osalajien lukumäärää kahdella ( $\text{N}_2$  ja  $\text{H}_2$ ), mutta riippumattomien muuttujien lukumäärä ei lisääntynyt lainkaan kahden uuden yhtälön takia.

Tarkastellaan toisena esimerkkinä heikon hapon, syaanivetyhapon ( $\text{HCN}$ ), vesiliuosta. Se koostuu osalajeista  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}^+$  ja  $\text{OH}^-$ , joiden välillä vallitsevat reaktiotasapainot



Näistä tasapainotiloista seuraavat ehdot

$$\mu(\text{HCN}) = \mu(\text{H}^+) + \mu(\text{CN}^-)$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}^+) + \mu(\text{OH}^-)$$

Lisäksi elektroneutraalisuusehdosta aiheutuu rajoite  $x(\text{H}^+) = x(\text{OH}^-) + x(\text{CN}^-)$ . Oleellisesti tämän systeemin viidestä osasajista ovatkin vain kaksi riippumattomia johtuen mainituista kolmesta yhtälöstä. Nämä kaksi esimerkkiä houkuttelevat määrittelemään riippumattomien osasajien eli komponenttien lukumäärän  $C$  kaavalla

$$C = S - R - E \quad (2.2)$$

missä  $R$  on reaktioiden ja  $E$  muiden rajoitteiden (ehtojen) lukumäärä. Ottamalla kaavassa (2.1) huomioon reaktiotasapainoja sisältävän systeemin uudet yhtälöt, saadaan kaava

$$F = S - P + 2 - R - E \quad (2.3)$$

Yhdistämällä kaavat (2.2) ja (2.3) saadaan lopullinen faasisääntö

$$F = C - P + 2 \quad (2.4)$$

Tätä sääntöä kutsutaan Gibbsin faasisäännöksi.

#### Esimerkki 2.1

Sovella faasisääntöä systeemiin  $\text{CaCO}_3(\text{s}) - \text{CaO}(\text{s}) - \text{CO}_2(\text{g})$ , jossa  $\text{CaO}(\text{s})$  ja  $\text{CO}_2(\text{g})$  ovat muodostuneet tutkittavasta reaktiosta  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

Ratkaisu:

Nyt kaavassa (2.2)  $S = 3$  ja  $R = 1$ , joten  $C = 3 - 1 = 2$ . Kaavan (2.4) perusteella

$$F = 2 - 3 + 2 = 1$$



Tulos on yhtäpitävä esimerkin 1.10 lopputuloksen kanssa. Kun  $T$  kiinnitetään, hiilidioksidin tasapainopaine asettuu johonkin arvoon.

## 2.2 Yhden komponentin faasidiagrammi

Faasisäännön (2.4) mukaan yhden komponentin systeemissä vapausasteiden lukumäärä saadaan kaavasta

$$F = 3 - P \quad (2.5)$$

Systeemi on vapaimmillaan silloin, kun faaseja on yksi. Tällöin vapausasteita on kaksi, joten systeemin tila on esitettävissä yksikäsitteisesti kaksikulotteisessa diagrammissa. Näissä diagrammeissa lähes aina muuttujina ovat lämpötila ja paine. Kuvassa 2.1 on kaavamaisesti esitetty veden faasidiagrammi. Siinä viivojen erottamat alueet edustavat yksifaasitiloja. Viivat taas antavat kaksifaasitilat ja viivojen leikkauspiste edustaa kolmefaasitilaa.

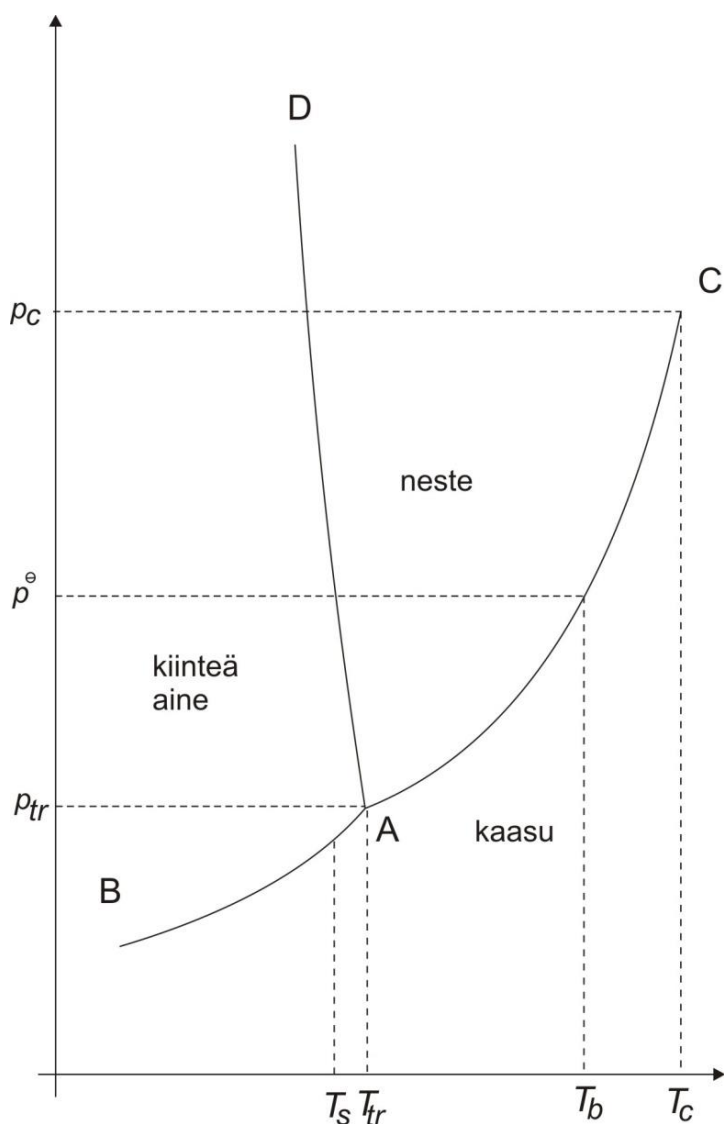
Viivalla AC ovat kaasumainen ja nestemäinen olomuoto tasapainossa keskenään. Viiva antaa nesteen höyrönpaineen riippuvuuden lämpötilasta. Viivalla AB ovat taas tasapainossa kaasumainen ja kiinteä olomuoto ja tämä viiva antaa kiinteän aineen höyrönpaineen riippuvuuden lämpötilasta. Lopulta viivalla AD vallitsee tasapaino  $s \rightleftharpoons l$ , joten siitä saadaan sulamispiste riippuvuus paineesta. Viivan kaltevuutta on runsaasti liioiteltu. Se on käytännössä lähes pystysuora viiva. Veden tapauksessa käyrä AD on likimain laskeva jyrkkä suora, kun taas useimmille muille aineille se on nouseva jyrkkä suora.

Standardipaineessa  $p^0$  ( $= 101,325 \text{ kPa}$ ) veden sulamispiste

$$T_s = 273,1524 \text{ K} \quad (t_s = 0,0024 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2.6)$$

Ero normaaliin jäätymispisteeseen ( $t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  eli  $T = 273,15 \text{ K}$ ) johtuu siitä, että jäätymispistettä määritettäessä vesi on ollut kylläinen ilman suhteen. Liuennut ilma alentaa jäätymispistettä. Tässä paineessa veden kiehumispiste

$$T_b = 373,125 \text{ K} \quad (t_b = 99,975 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2.7)$$



**Kuva 2.1** Kaavakuva veden faasidiagrammista.

$T_b$  on lähes sama kuin normaali höyrypiste. Piste C on veden kriittinen piste. Lämpötilaa  $T_c$  korkeammilla lämpötiloilla ei esiinny kaksifaasitiloja vaan vesi on fluiditilassa. Vedelle  $T_c \cong 647 \text{ K}$  ja  $p_c \cong 22 \text{ MPa}$ .

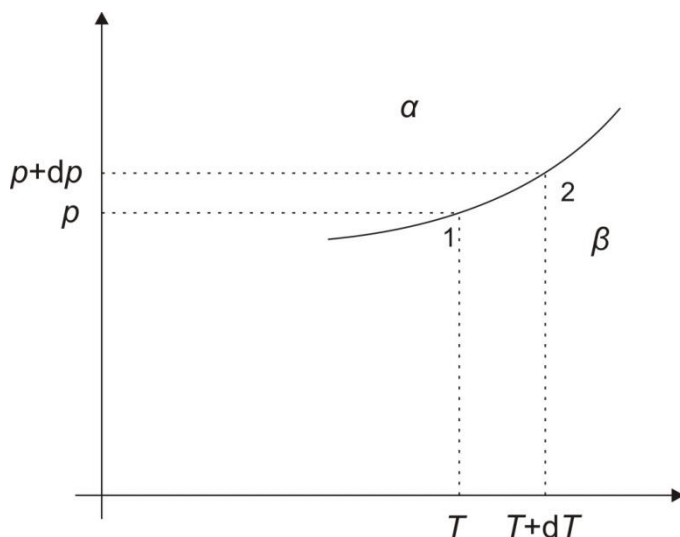
Pisteessä A ovat kaikki kolme olomuotoa tasapainossa keskenään. Sitä kutsutaan tästä syystä kolmoispisteeksi tai trippelpisteeksi. Vedelle kolmoispisteessä

$$T = T_{tr} = 273,16 \text{ K} (t_{tr} = 0,01 \text{ °C}) \text{ ja } p = p_{tr} = 613 \text{ Pa} (= 4,6 \text{ mmHg}) \quad (2.8)$$

Painetta  $p_{tr}$  alhaisemmilla paineilla aine sublimoituu, joten sillä ei tällöin ole pysyvää nestemäistä olomuotoa.

### 2.3 Clapeyronin yhtälö

Faasidiagrammin kaksifaasikäyrien yhtälöt voidaan ratkaista Clapeyronin yhtälöstä. Sen johtamiseksi tutkitaan faasien  $\alpha$  ja  $\beta$  välistä tasapainokäyrää, joka on esitetty kuvassa 2.2.



**Kuva 2.2** Faasien  $\alpha$  ja  $\beta$  välinen tasapainokäyrä yhden komponentin faasidiagrammissa.

Siirryttäessä tilasta yksi tilaan kaksi kemiallinen potentiaali molemmissa faaseissa muuttuu arvosta  $\mu$  arvoon  $\mu + d\mu$ . Koska tilat 1 ja 2 ovat tasapainotiloja  $\mu^\alpha(1) = \mu^\beta(1)$  ja

$$\mu^\alpha(2) = \mu^\alpha(1) + d\mu^\alpha = \mu^\beta(1) + d\mu^\beta = \mu^\beta(2)$$

Näistä kaavoista seuraa kaava

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad (2.9)$$

Kaavan (1.4) perusteella yhden komponentin systeemissä

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (2.10)$$

Koska nyt  $G_m = \mu$ , on voimassa myös kaava  $G = n\mu$ , josta seuraa differentiaali

$$dG = nd\mu + \mu dn \quad (2.11)$$

Yhdistämällä kaavat (2.10) ja (2.11) saadaan lauseke  $nd\mu = -SdT + Vdp$  eli

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2.12)$$

Sijoittamalla tulos (2.12) kaavaan (2.9) saadaan yhtälö

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

mistä edelleen voidaan ratkaista kaava

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (2.13)$$

Kaavassa (2.13)  $\Delta S_m(\alpha \rightarrow \beta)$  on faasimuutokseen  $\alpha \rightarrow \beta$  liittyvä moolientropian muutos ja  $\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)$  moolitilavuuden muutos. Tasapainotilassa faasimuutoksen moolientalpian  $\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta)$  muutos on yhteydessä entropiamuutokseen kaavalla

$$\Delta S_m(\alpha \rightarrow \beta) = \frac{\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta)}{T}$$

Näin ollen saadaan lopulliseksi Clapeyronin yhtälöksi kaava

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta)}{T \Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (2.14)$$

Integroimatta kaavaa (2.14) voidaan käyttää sellaisenaan faasidiagrammin tasapainokäyrille piirretyn tangentin kulmakertoimen arviointiin. Nesteen höyrystymisessä  $\alpha$  on nestefaasi ja  $\beta$  kaasufaasi. Koska tämä faasimuutos tarvitsee lämpöä, niin

$$\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H_{\text{vap}} > 0$$

Alaindeksi vap viittaa siis tästä eteenpäin moolisiin suureisiin kuten myös muut olomuodon muutoksiin liittyvät alaindeksit. Tilavuuden muutokselle on höyrystymistasapainossa on voimassa

$$\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta V_{\text{vap}} = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l}) > 0$$

Täten kaavan (2.14) perusteella neste-höyrykäyrän tangentin kulmakerroin on aina positiivinen. Täsmälleen samanlainen tarkastelu soveltuu faasidiagrammin sublimoitumistasapainoon, mutta sulamistasapaino vaatii erilaista tarkastelua. Myös kiinteän aineen sulaminen vaatii lämpöä, joten

$$\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H_{\text{fus}} > 0$$

mutta

$$\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta V_{\text{fus}} = V_m(\text{l}) - V_m(\text{s})$$

voi olla joko positiivinen tai negatiivinen. Valtaosalle aineista  $\Delta V_{\text{fus}}$  on positiivinen, mutta esimerkiksi vedelle se on negatiivinen. Tämä johtuu siitä, että nestemäisen olomuodon tiheys vedelle on suurempi kuin jään eli kiinteän olomuodon. Niinpä useimpien aineiden faasidiagrammista poiketen sulamistasapainoa esittävälle käyrälle piirretyn tangentin kulmakerroin on veden diagrammissa poikkeavasti negatiivinen.

Kaavan (2.14) integrointi antaa tasapainokäyrää varten paineen ja lämpötilan välisen yhtälön. Tarkastellaan integrointia aluksi siinä tilanteessa, kun toisena tasapainotilaan osallistuvana faasina on kaasufaasi. Tällöin tässä kaavassa

$$\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H_x \tag{2.15}$$

ja

$$\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta V_x = V_m(\text{g}) - V_m(\text{c}) \cong V_m(\text{g}) \cong \frac{RT}{p} \tag{2.16}$$

joissa  $x$  on vap tai sub (viittaa sublimoitumiseen) ja  $c$  (viittaa kondensoituneeseen faasiin) on l tai s. Sijoittamalla tulokset (2.15) ja (2.16) kaavaan (2.14) saadaan yhtälö

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H_x}{RT^2} \tag{2.17}$$

Yleensä  $\Delta H_x = H_m(\text{g}) - H_m(\text{c}) = \Delta H_x(p, T)$  eli se on lämpötilan ja paineen funktio. Ideaalikaasulle  $H_m = H_m(T)$ . Myös reaalikaasulle pienillä paineen muutoksilla tämä kaava on hyvä

approksimaatio. Kondensoitujen faaseille entalpian riippuvuus paineesta saadaan luentomonisteen osan 1 yleisestä kaavasta (4.81) ja on muotoa

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = -\alpha TV_m + V_m$$

Koska kondensoitujen faasien moolitilavuus ja lämpötilakerroin ovat melko pieniä, niin vähäisillä paineen muutoksilla näidenkin faasien moolientalpia on paineesta lähes riippumaton. Näin ollen kaava (2.17) tulee muotoon

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_x(T)}{RT^2} dT \quad (2.18)$$

Koska  $\Delta H_x$  ei merkittävästi riipu paineesta, se voidaan arvioida missä paineessa tahansa. Helpointa sen arviointi on halutussa lämpötilassa silloin, kun ollaan tasapainokäyrällä eli aineen höyrynpaineessa. Integroimalla tasapainotilasta 1 tasapainotilaan 2 saadaan kaava

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_x(T)}{T^2} dT \quad (2.19)$$

Jos tarkastellaan kiehumista ja aineen kiehumispiste tunnetaan standardipaineessa (on  $T_b$ ) ja  $\Delta H_{\text{vap}}$  ei riipu lämpötilasta, kaavasta (2.19) seuraa esimerkiksi 1.12 tuttu Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälö

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right) \quad (2.20)$$

Kaavassa (2.20) siis nesteen höyrynpaine lämpötilassa  $T$  on  $p$ .

## Esimerkki 2.2

Nestemäisen veden höyrynpaine riippuu lämpötilasta alla olevan taulukon mukaan

$t / ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	120
$p / \text{kPa}$	0,613	2,33	7,37	18,2	47,3	101	199

Mikä on veden keskimääräinen höyrystymisentalpia lämpötilavälillä 0 – 120 °C?

Ratkaisu:

Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöstä saadaan keskimääräinen höyrystymisentalpia. Yhtälön perusteella

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T_b}$$

Tämä kaava on oleellisesti suoran muotoa

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{1}{T} + C \quad (2.21)$$

missä siis  $C$  ei riipu lämpötilasta. Kun piirretään suure  $\ln(p/p^0)$  suureen  $1/T$  funktiona saadaan suora, jos  $\Delta H_{\text{vap}}$  ei riipu lämpötilasta. Tämän suoran kulmakertoimesta ratkaistaan  $\Delta H_{\text{vap}}$ . Suoran pisteistö on esitetty alla olevasta taulukosta.

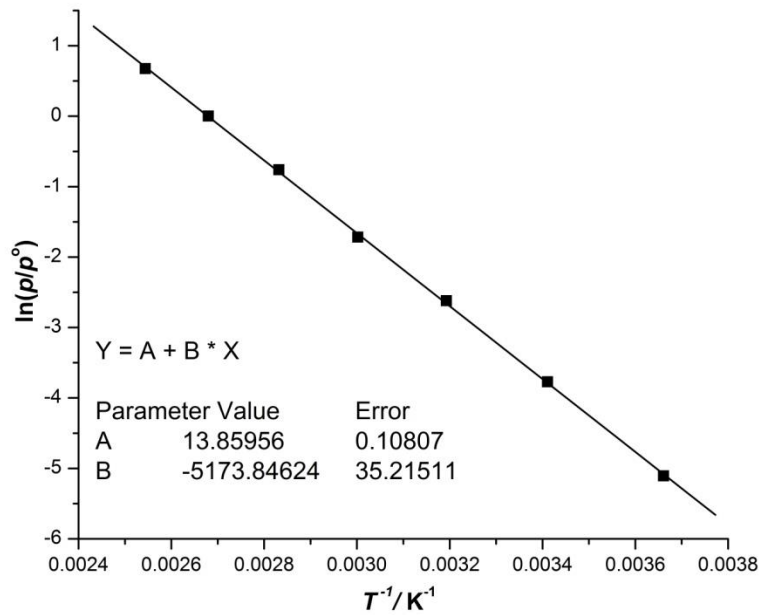
$t / ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	120
$T / \text{K}$	273	293	313	333	353	373	393
$10^3(T^{-1}/\text{K}^{-1})$	3,66	3,41	3,19	3,00	2,83	2,68	2,54
$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$	-5,108	-3,772	-2,621	-1,717	-0,762	0	0,675

Kuvan 2.3 ja kaavan (2.21) perusteella

$$-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} = -5176 \text{ K}$$

joten

$$\Delta H_{\text{vap}} = 5176 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 43 \text{ kJ mol}^{-1}$$



**Kuva 2.3.** Tehtävään 2.2 liittyvä Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälön suora.

### Esimerkki 2.3

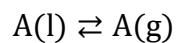
Nesteiden höyrynpaineen lämpötilariippuvuus usein esitetään kaavalla

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{a}{T} + b \ln\frac{T}{K} + c$$

missä  $a$ ,  $b$  ja  $c$  ovat ainekohtaisia vakioita. Esitä teoreettinen tulkinta näille vakioille.

Ratkaisu:

Koska useimmiten  $\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}(T)$ , höyrystymisreaktion



moolientalpian muutoksen lämpötilariippuvuus saadaan luontomonisteen osassa 1 esitetystä Kirchhoffin laista (3.22). Näin ollen

$$\Delta H_{\text{vap}}(T) = \Delta H_{\text{vap}}(T_b) + \int_{T_b}^T \Delta C_{p,m} dT$$

missä  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)$  ja missä  $T_b$  on aineen normaalikiehumispiste. Jos lämpökapasiteetit eivät riipu lämpötilasta, saadaan tästä yhtälöstä kaava



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{vap}}(T) &= \Delta H_{\text{vap}}(T_b) + \Delta C_{p,m}(T - T_b) \\ &= [\Delta H_{\text{vap}}(T_b) - \Delta C_{p,m}T_b] + \Delta C_{p,m}T = s_1 + s_2T\end{aligned}$$

missä  $s_1$  ja  $s_2$  eivät riipu lämpötilasta. Sijoittamalla saatu tulos Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöön eli yhtälöön (2.19), jossa  $p_2 = p$  ja  $p_1 = p^\circ$ , löydetään kaava

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) &= \frac{1}{R} \int_{T_b}^T \frac{s_1 + s_2T}{T^2} dT = \frac{1}{R} \left[ -s_1 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) + s_2 \ln \frac{T}{T_b} \right] \\ &= -\frac{s_1}{R} \frac{1}{T} + \frac{s_2}{R} \ln \frac{T}{K} + \frac{s_1}{RT_b} - \frac{s_2}{R} \ln \frac{T_b}{K} = \frac{a}{T} + b \ln \frac{T}{K} + c\end{aligned}$$

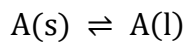
jossa

$$a = -\frac{s_1}{R} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_b) - \Delta C_{p,m}T_b}{R}$$

$$b = \frac{s_2}{R} = \frac{\Delta C_{p,m}}{R}$$

$$c = \frac{s_1}{RT_b} - \frac{s_2}{R} \ln \frac{T_b}{K} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}(T_b)}{RT_b} - \frac{\Delta C_{p,m}}{R} - \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \ln \frac{T_b}{K}$$

Tutkitaan sitten kaavan (2.14) integrointia tasapainotilassa



Tällöin saadaan lopulta sulamispisteen riippuvuus paineesta. Nyt  $\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H_{\text{fus}} = H_m(l) - H_m(s)$  ja  $\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta V_{\text{fus}} = V_m(l) - V_m(s)$ . Aiemmin on todettu, että pienillä paineenmuutoksilla kondensoituneiden faasien  $H_m$  ja  $V_m$  ovat pelkästään lämpötilan funktioita. Esimerkiksi veden oikeasta faasidiagrammista käy ilmi, että pienet paineen muutokset eivät muuta paljon aineen sulamispistettä. On luultavaa, että tämän pienen lämpötilavälin ajan faasien moolientalpiat ja moolitilavuudet pysyvät lähes vakioina. Siirryttäessä tasapainotilasta 1 tasapainotilaan 2 saadaan kaavasta (2.14) lauseke

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.22)$$

josta ratkeaa heti etsitty kaava

$$T_2 = T_1 \exp \left[ \frac{\Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} (p_2 - p_1) \right] \quad (2.23)$$

#### Esimerkki 2.4

Elohopean moolinen sulamisentalpia on  $237 \text{ kJ mol}^{-1}$  sen normaalissa sulamispisteessä  $234,3 \text{ K}$  ( $-38,85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lämpötilassa. Tällöin nesteen tiheys on  $13,690 \text{ g cm}^{-3}$  ja kiinteän faasin  $14,193 \text{ g cm}^{-3}$ . Missä lämpötilassa Hg sulaa  $10 \text{ MPa}$  paineessa?

Ratkaisu:

Koska  $V_m = M/\rho$ , niin

$$V_m(l) = \frac{M}{\rho_l} = \frac{200,6 \text{ g mol}^{-1}}{13,69 \text{ g cm}^{-3}} = 14,653 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

ja

$$V_m(s) = \frac{M}{\rho_s} = \frac{200,6 \text{ g mol}^{-1}}{14,193 \text{ g cm}^{-3}} = 14,134 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Näin ollen

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_m(l) - V_m(s) = (14,653 - 14,134) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,519 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Kaavasta (2.23) seuraa yhtälö

$$T_2 = T_1 \exp \left( \frac{\Delta V_{\text{fus}}(p_2 - p_1)}{\Delta H_{\text{fus}}} \right) = T_1 e^a$$

Nyt

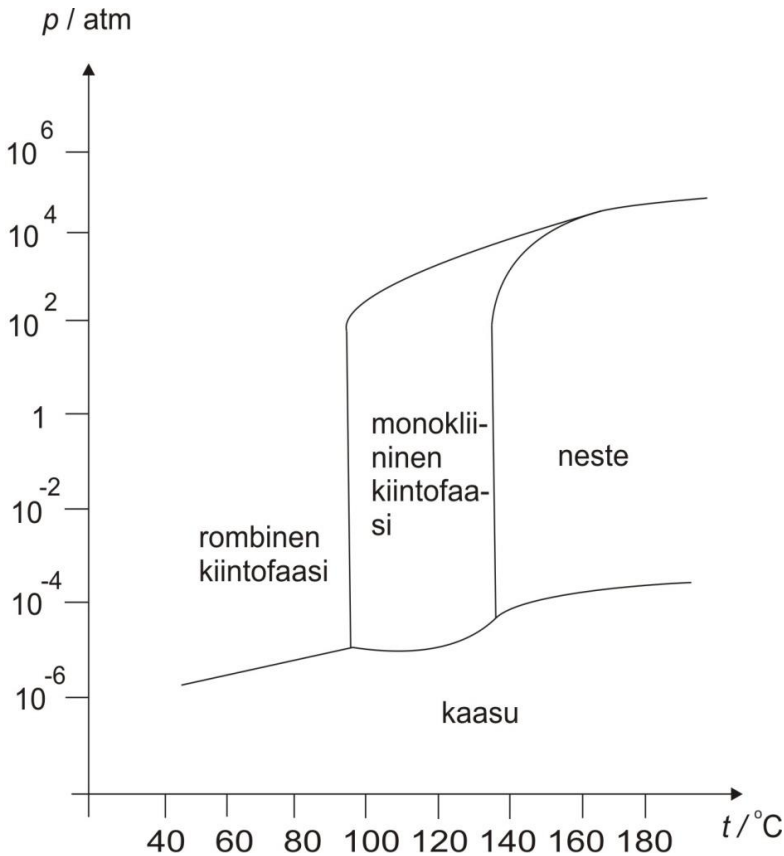
$$a = \frac{0,519 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} (100 - 1) 10^5 \text{ N m}^{-2}}{2370 \text{ N m mol}^{-1}} = 2,169 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{joten } T_2 = 234,3 \text{ K} \cdot e^{2,169 \cdot 10^{-3}} = 234,8 \text{ K}$$

Paineen nostaminen satakertaiseksi, nosti sulamispistettä vain  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.4 Polymorfismi ja allotropia

Monilla aineilla on useita kiinteitä olomuotoja, jotka ovat jossain olosuhteissa pysyviä. Tätä ilmiötä kutsutaan polymorfismiksi tai alkuaineilla allotropiaksi. Tällaisten aineiden faasidiagrammi on monimutkaisempi kuin esimerkiksi esitetty veden faasidiagrammi. Tosin laajemmalla paine- ja lämpötila-asteikolla vedelläkin on monia polymorfisia muotoja. Esimerkkinä polymorfiasta on rikin allotropiaa kuvaava faasidiagrammi, joka on esitetty kuvassa 2.4.



**Kuva 6.4** Rikin faasidiagrammi.

Rikillä on kaksi rakenteeltaan erilaista kiinteää olomuotoa: rombinen (ro) ja monokliininen (mo). Jos rikkiä kuumennetaan hitaasti 101 kPa paineessa, se muuttuu 95 °C lämpötilassa rombisesta muodosta monokliiniseksi. Jos kuumentamista edelleen jatketaan samassa paineessa, monokliininen muoto sulaa 119 °C lämpötilassa. Rikin faasidiagrammissa on kolme kolmoispistettä, jotka on esitetty alla olevassa taulukossa.

tasapainoon osallistuvat faasit	$t / ^\circ\text{C}$	$p / 101 \text{ kPa}$
$\text{ro} \rightleftharpoons \text{mo} \rightleftharpoons \text{g}$	95	$10^{-5}$
$\text{mo} \rightleftharpoons \text{l} \rightleftharpoons \text{g}$	119	$3 \cdot 10^{-5}$
$\text{ro} \rightleftharpoons \text{mo} \rightleftharpoons \text{l}$	151	$10^3$

## Esimerkki 2.5

Hiilen allotrooppisten muotojen timantin ja grafiitin tiheydet ovat  $3,52$  ja  $2,25 \text{ g cm}^{-3}$ . Laske pienin paine, jossa lämpötilassa  $298 \text{ K}$  grafiitti voi muuttua korkeissa paineissa pysyvämmäksi olomuodoksi eli timantiksi. Timantin  $\Delta G_f^\circ(298 \text{ K}) = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ratkaisu:

Merkitään grafiittia gr:llä ja timantia ti:llä. Standardipaineessa  $p^\circ = 101 \text{ kPa}$  ja lämpötilassa  $298 \text{ K}$  grafiitti ei voi muuttua timantiksi, koska  $\mu_{\text{ti}}^\circ > \mu_{\text{gr}}^\circ$ . Tämä tulos saadaan siitä, että reaktion  $\text{gr} \rightarrow \text{ti}$  Gibbsin energia on

$$\Delta G_m^\circ(298 \text{ K}) = \mu_{\text{ti}}^\circ - \mu_{\text{gr}}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{ti}) = 3 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

Vakiolämpötilassa kondensoituneiden faasien kemialliselle potentiaalille on luentomonisteen osan 1 kaavan (4.101) perusteella voimassa lauseke

$$\mu(p) = \mu^\circ + V_m(p - p^\circ)$$

Oletetaan, että paineessa  $p$ , grafiitti ja timantti ovat tasapainotilassa. Tällöin

$$\mu_{\text{gr}}^\circ(p) = \mu_{\text{ti}}^\circ(p)$$

joten kemiallisen potentiaalikaavan perusteella

$$\mu_{\text{gr}}^\circ + V_m(\text{gr})(p - p^\circ) = \mu_{\text{ti}}^\circ + V_m(\text{ti})(p - p^\circ)$$

Tästä yhtälöstä seuraa kaava

$$p = \frac{\Delta G_m^\circ}{[V_m(\text{gr}) - V_m(\text{ti})]} + p^\circ$$

Lasketaan moolitilavuudet:

$$V_m(\text{gr}) = \frac{M}{\rho_{\text{gr}}} = \frac{12,01 \text{ g mol}^{-1}}{2,25 \text{ g cm}^{-3}} = 5,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Samalla tavalla  $V_m(\text{ti}) = 3,41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Näin ollen

$$\begin{aligned} p &= \frac{3000 \text{ N m mol}^{-1}}{(5,34 - 3,41) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} + 101000 \text{ Pa} \\ &= 1,6 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 16000 \text{ bar} \end{aligned}$$

### 3. Liuokset

Liuos on homogeeninen seos eli yksifaasisysteemi, jossa on useita komponentteja. Seuraavaksi tarkastellaan etupäässä nesteliuoksia, mutta toisinaan liuottimena voi toimia myös kiintoaine. Esimerkiksi metallit voivat liuottaa toisiaan. Liuosten termodynamiikassa keskeinen käsite on partiaallinen moolisuure, johon aluksi perehdytään.

#### 3.1 Partiaallinen moolitilavuus

Partiaalisista moolisuureista kouriintuntuvin on partiaallinen moolitilavuus, jota siksi käytetään mallina tarkasteluissa. Oletetaan, että liuos muodostetaan sekoittamalla vakioämpötilassa ja – paineessa ainemäärät  $n_1, n_2, \dots, n_k$  komponentteja 1,2,... ja  $k$ . Sekoittumattomien komponenttien tilavuus on

$$V_{\text{unmix}} = \sum_{i=1}^k n_i V_m^*(i) \quad (3.1)$$

missä  $V_m^*(i)$  on puhtaan komponentin  $i$  moolitilavuus. Liuoksen muodostumisen eli sekoittumisen jälkeen systeemin tilavuus  $V$  on yleensä eri suuri kuin  $V_{\text{unmix}}$ . Yleisesti  $V = V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ . Jos näin on, tilavuuden kokonaisdifferentiaali on muotoa

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.2)$$

Aineen  $i$  partiaallinen moolitilavuus  $V_{m,i}$  määritellään kaavalla

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (3.3)$$

Kaavoista (3.2) ja (3.3) seuraa yhtälö

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i \quad (3.4)$$

Komponentin  $i$  partiaalin moolitilavuus voidaan määrittää lisäämällä liuokseen hyvin pieni ainemäärä  $\Delta n_i$   $i$ :tä vakio-tilassa,  $-$ paineessa ja  $-$ koostumuksessa. Tällöin kaavan (3.4) perusteella

$$\Delta V \cong dV = V_{m,i} dn_i \cong V_{m,i} \Delta n_i$$

joten mitatusta tilavuuden muutoksesta  $\Delta V$ ,  $i$ :n partiaalin moolitilavuus voidaan laskea kaavasta

$$V_{m,i} = \frac{\Delta V}{\Delta n_i}$$

Näin voidaan määrittää partiaalisia moolitilavuuksia eri koostumuksissa. Näiden mittaustulosten perusteella sitten usein etsitään mahdollisimman yksinkertaisia funktionaalisia riippuvuuksia sille, miten  $V_{m,i}$  selittyy liuoksen koostumusmuuttujilla.

Määritelmä (3.3) soveltuu myös kaasuseoksiin. Ideaalikaasuseoksessa

$$V_{m,i} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{i=1}^k \frac{n_i RT}{p} \right) \right]_{T,p,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{p} = V_m^*(i)$$

Partiaalin moolitilavuus on nyt kaasusta riippumaton vakio (ideaalikaasun moolitilavuus). Syynä tähän on se, etteivät ideaalikaasussa molekyylit eivät vuorovaikuta toistensa kanssa.

Selvitetään seuraavaksi, millä tavoin liuoksen tilavuus saadaan komponenttien partiaalisista moolitilavuuksista. Koska tilavuus on ekstensiivinen suure, vakio-tilassa, vakio- $-$ paineessa ja vakio- $-$ koostumuksessa tilavuus on suoraan verrannollinen kokonaisainemäärään, joten  $V = nV_m$ . Suure  $V_m$  on systeemin tilavuus kokonaisainemäärä kohti. Koska  $V_m$  riippuu liuoksen koostumuksesta,  $V_m = V_m(T, p, x_1, x_2, \dots, x_k)$ . Näissä vakio-olosuhteissa on voimassa

$$dV = V_m dn \tag{3.5}$$

Jos koostumus muuttuu ja lämpötila ja paine ovat vakioita, seuraa kaavasta (3.4) yhtälö

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i \tag{3.6}$$

jossa  $dn_i = x_i dn + n dx_i$ . Jos lisäksi koostumus on vakio, jokainen  $dx_i = 0$ , joten kaavata (3.6) seuraa lauseke

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} x_i dn \quad (3.7)$$

Nyt kaavojen (3.5) ja (3.7) olosuhteet ovat samat, joten

$$V_m dn = \sum_{i=1}^k V_{m,i} x_i dn$$

eli

$$V_m = \sum_{i=1}^k V_{m,i} x_i \quad (3.8)$$

Jos kaavassa (3.8) molemmat puolet kerrotaan kokonaisainemäärällä, saadaan lopullinen kaava

$$V = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i \quad (3.9)$$

Nyt kaavoista (3.1) ja (3.9) voidaan ratkaista sekoittumiseen liittyvä tilavuuden muutos

$$\Delta V_{\text{mixg}} = V - V_{\text{unmix}} = \sum_{i=1}^k n_i (V_{m,i} - V_m^*(i)) \quad (3.10)$$

### Esimerkki 3.1

Metanolin ja veden seoksen tiheys on  $0,97942 \text{ g cm}^{-3}$ , jos metanolin paino-osuus siinä on  $0,1200$  ja  $0,97799 \text{ g cm}^{-3}$  jos taas tämä osuus on  $0,1300$ ; kun lämpötila on  $288 \text{ K}$  ja paine  $101 \text{ kPa}$ . Arvioi näissä oloissa metanolin ja veden partiaaliset moolitilavuudet seoksessa, jossa metanolin paino-osuus on  $0,125$ . Mikä on tämän liuoksen tiheys?

Ratkaisu:

Merkitään vettä A:lla ja metanolia B:llä. Ajatellaan, että  $12$  painoprosenttiseen liuokseen (liuos 1) lisätään metanolia niin paljon, että siitä tulee  $13$  painoprosenttinen liuos (liuos 2). Lisäyksen aikana lämpötila, paine ja veden ainemäärä ovat vakioita.

On tärkeää, että toisen komponentin partiaalista moolitilavuutta laskettaessa toisen komponentin ainemäärä ajatellaan vakioksi. Kaavalla (3.3)

$$V_{m,B} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$$

saatu keskimääräinen partiaallinen moolitilavuus on likimain 12,5 painoprosenttisen liuoksen arvo. Oletetaan, että liuosta 1 on massa  $a$  kg. Tällöin

$$n_B = \frac{0,12 a \text{ kg}}{M_B}$$

ja

$$n_A = \frac{0,88 a \text{ kg}}{M_A}$$

sekä

$$V(1) = \frac{a \text{ kg}}{\rho_1}$$

Lisäyksen aikana  $n_A$  on vakio, joten

$$n_A(2) = n_A(1) = \frac{0,88 a \text{ kg}}{M_A}$$

Liuksen 2 massalle  $w(2)$  on voimassa kaava

$$w(2) = \frac{0,88 a \text{ kg}}{0,87}$$

joten

$$n_B(2) = \frac{0,13 w(2)}{M_B} = 0,13 \cdot \frac{0,88 a \text{ kg}}{0,87 M_B}$$

ja

$$V(2) = \frac{0,88 a \text{ kg}}{0,87 \rho_2}$$



Näin ollen

$$V_{m,B} = \frac{V(2) - V(1)}{n_B(2) - n_B(1)}$$

$$= \frac{\left(\frac{0,88}{0,87} \cdot \frac{1}{0,97799} - \frac{1}{0,97942}\right) \text{ cm}^3}{\left(0,13 \cdot \frac{0,88}{0,87} - 0,12\right) \cdot \frac{1}{32,042} \text{ mol}} = 36,925 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Veden partiaalin moolitilavuus saadaan samalla tavalla. Ajatellaan, että veden suhteen 87 painoprosenttiseen liuokseen 2 lisätään vettä niin paljon, että siitä tulee 88 painoprosenttinen liuos 1. Lisäyksen aikana metanolin ainemäärä on vakio. Tällöin kysytty suure saadaan kaavasta

$$V_{m,A} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta n_A}\right)_{T,p,n_B}$$

Oletetaan, että liuosta 2 on massa  $b$  kg. Tällöin

$$n_A(2) = \frac{0,87 b \text{ kg}}{M_A}$$

$$n_B(2) = \frac{0,13 b \text{ kg}}{M_B} = n_B(1)$$

$$V(2) = \frac{b \text{ kg}}{\rho_2}$$

$$n_A(1) = 0,88 \cdot \frac{0,13 b \text{ kg}}{0,12 M_A}$$

$$V(1) = \frac{0,13 b \text{ kg}}{0,12 \rho_1}$$

joten

$$V_{m,A} = \frac{V(1) - V(2)}{n_A(1) - n_A(2)} = \frac{\left(\frac{0,13}{0,12} \cdot \frac{1}{0,97942} - \frac{1}{0,97799}\right) \text{ cm}^3}{\left(0,88 \cdot \frac{0,13}{0,12} - 0,87\right) \cdot \frac{1}{18,015} \text{ mol}}$$

$$= 18,071 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Oletetaan, että 12,5 painoprosenttista liuosta on massa  $c$  kg. Tällöin

$$n_A = \frac{0,875 c \text{ kg}}{M_A}$$

$$n_B = \frac{0,125 c \text{ kg}}{M_B}$$

Kaavan (3.10) perusteella

$$\begin{aligned} V &= n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B} \\ &= \left( 0,875 \cdot \frac{18,071}{0,018015} + 0,125 \cdot \frac{36,925}{0,032042} \right) c \cdot \text{cm}^3 = 1021,77 c \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

joten

$$\rho = \frac{w}{V} = \frac{1000 c \text{ g}}{1021,77 c \text{ cm}^3} = 0,97869 \text{ g cm}^{-3}$$

Kuvassa 7.1 on esitetty etanolin ja veden seokseen sekoittumiseen liittyvä tilavuuden muutos ja komponenttien partiaaliset moolitilavuudet liuoksen koostumuksen funktiona. Ensimmäisestä kuvasta käy ilmi, että liuoksen tilavuus on aina pienempi kuin puhtaiden lähtöaineiden tilavuuksien summa.

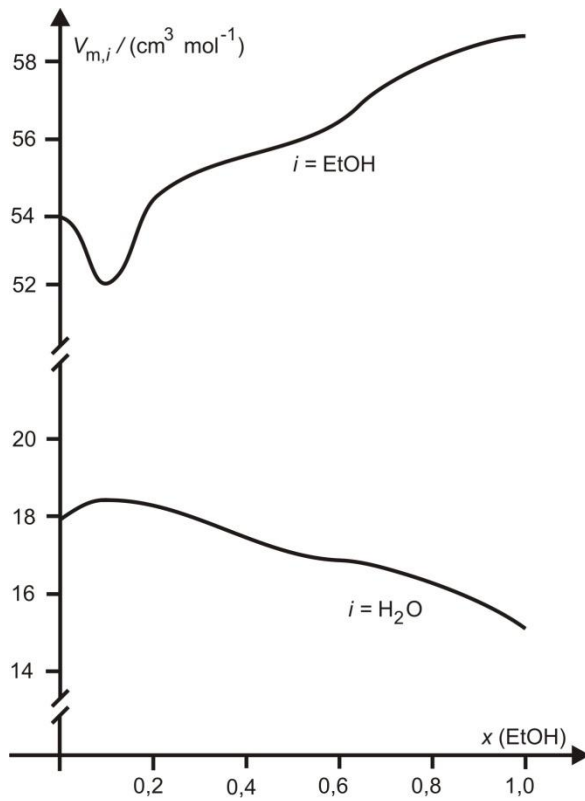
### 3.2 Muut partiaaliset moolisuureet

Analogisesti kaavan (3.3) kanssa voidaan komponentin  $i$  partiaalinen moolisuure  $Y_{m,i}$  liuoksessa määrittellä kaavalla

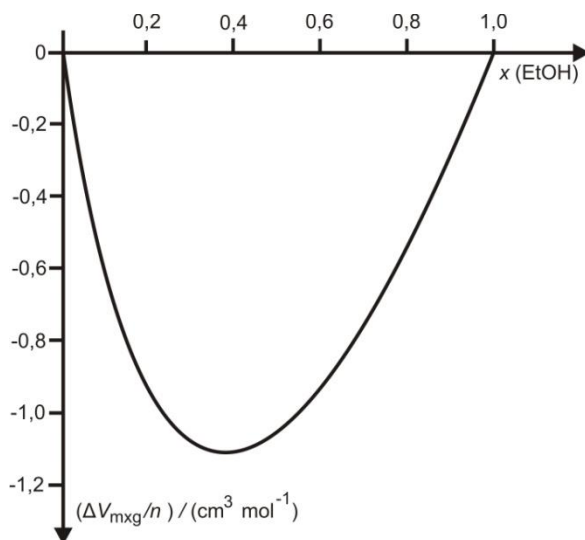
$$Y_{m,i} = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (3.11)$$

Esimerkiksi partiaalinen moolientropia saadaan kaavasta

$$S_{m,i} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (3.12)$$



**Kuva 3.1** Etanolin ja veden seoksessa partiaaliset moolitilavuudet etanolin mooliosuuden funktiona.



**Kuva 3.2** Etanoli-vesiseoksen sekoittumiseen liittyvä tilavuuden muutos kokonaisainemäärää kohti  $[\Delta V_{\text{m}x\text{g}}/n]$  etanolin mooliosuuden funktiona.

ja partiaallinen moolinen Gibbsin energia kaavasta

$$G_{m,i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (3.13)$$

Vertaamalla kaava (3.13) kaavaan (1.3) voidaan tehdä samaistus

$$G_{m,i} = \mu_i \quad (3.14)$$

Samalla tavalla kuin tilavuudelle saatiin kaava (3.9), voidaan suureen  $Y$  ekstensiivisyyttä käyttäen johtaa tulos

$$Y = \sum_i n_i Y_{m,i} \quad (3.15)$$

Niinpä esimerkiksi Gibbsin energialle saadaan kaava

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.16)$$

Partiaalisten moolisuureiden välillä vallitsee usein samanlaisia yhtälöitä kuin vastaavien moolisuureiden välillä. Esimerkiksi määritelmästä  $G = H - TS$  seuraa, että

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

joten

$$\mu_i = H_{m,i} - TS_{m,i} \quad (3.17)$$

Koska edelleen

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} = -S$$

niin

$$S_{m,i} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} \right] \right\}_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$= - \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \right] \right\}_{p,n_i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i}$$

joten

$$S_{m,i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i} \quad (3.18)$$

Samalla tavalla voidaan osoittaa, että

$$V_{m,i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i} \quad (3.19)$$

Esimerkki 3.2

Tietyissä liuksissa komponentin  $i$  kemiallinen potentiaali on muotoa

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + T f_i(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3.20)$$

missä  $f_i$  on joku komponentista  $i$  riippuva funktio, joka ei riipu lämpötilasta eikä paineesta. Yhtälössä (3.20) tähti viittaa puhtaaseen aineeseen. Johda lausekkeet sekoittumiseen liittyville suureille  $\Delta G_{\text{mxxg}}$ ,  $\Delta S_{\text{mxxg}}$ ,  $\Delta H_{\text{mxxg}}$  ja  $\Delta V_{\text{mxxg}}$ ?

Ratkaisu:

Analogisesti kaavan (3.10) kanssa määritellään  $\Delta G_{\text{mxxg}}$  kaavalla

$$\Delta G_{\text{mxxg}} = G - G_{\text{unmix}} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

missä  $i$  käy läpi kaikki liuksen komponentit. Näin ollen

$$\Delta G_{\text{mxg}} = \sum_i n_i (\mu_i^* + T f_i - \mu_i^*) = T \sum_i n_i f_i$$

Samalla tavalla

$$\Delta S_{\text{mxg}} = \sum_i n_i [S_{m,i} - S_m^*(i)]$$

Kaavasta (3.18) seuraa lauseke

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mxg}} &= \sum_i n_i \left[ - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i} - \left( - \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_{p,n_i} \right] = - \sum_i n_i \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\mu_i - \mu_i^*) \right]_{p,n_i} \\ &= - \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) \right] \right\}_{p,n_i} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_{\text{mxg}}) \right]_{p,n_i} \end{aligned}$$

joten

$$\Delta S_{\text{mxg}} = - \sum_i n_i f_i$$

Samoin voidaan osoittaa, että

$$\Delta V_{\text{mxg}} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\Delta G_{\text{mxg}}) \right]_{T,n_i} = \left[ \frac{\partial (T \sum_i n_i f_i)}{\partial p} \right]_{T,n_i} = 0$$

Lopuksi tarkastellaan entalpian muutosta:

$$\Delta H_{\text{mxg}} = \sum_i n_i [H_{m,i} - H_m^*(i)]$$

Kaavan (3.17) ja yleisen kaavan  $H_m^*(i) = \mu_i^* + TS_m^*(i)$  perusteella

$$\Delta H_{\text{mxg}} = \sum_i n_i [\mu_i + TS_{m,i} - \mu_i^* - TS_m^*(i)]$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) + T \sum_i n_i[S_{m,i} - S_m^*(i)] \\
&= \Delta G_{\text{mxg}} + T\Delta S_{\text{mxg}} = T \sum_i n_i f_i - T \sum_i n_i f_i = 0
\end{aligned}$$

Esimerkiksi ideaalikaasuseoksessa kaava (3.20) on voimassa. Tällöin  $f_i = R \ln x_i$ , joten saadut tulokset ovat voimassa, kuten luentomonisteen osan 1 luvussa 4.7 ilmenee.

### 3.3 Gibbsin ja Duhemin yhtälö

Kaavasta (3.16) voidaan muodostaa Gibbsin energian differentiaali

$$dG = d\left(\sum_i n_i \mu_i\right) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Vertaamalla  $G$ :n differentiaalia kaavaan (1.4) saadaan lauseke

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

joten vakiolämpötilassa ja –paineessa

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \tag{3.21}$$

Tätä yhtälöä kutsutaan Gibbsin ja Duhemin yhtälöksi. Sen mukaan liuoksen komponenttien kemialliset potentiaalit eivät ole toisistaan riippumattomia, vaan joku niistä voidaan ratkaista muista kaavasta (3.21) saadusta lausekkeesta integroimalla. Yleiselle partiaaliselle moolisuurelle  $Y$  on niin ikään voimassa seuraava Gibbsin ja Duhemin yhtälö

$$\sum_i n_i dY_{m,i} = 0 \tag{3.22}$$

Tämä yhtälö saadaan kaavasta (3.16) ja kokonaisdifferentiaalista

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_i Y_{m,i} dn_i$$

Tilavuuden  $V$  tapauksessa kaavasta (3.22) seuraa kahden komponentin A ja B liuoksessa yhtälö

$$n_A dV_{m,A} + n_B dV_{m,B} = 0$$

Jakamalla kokonaisainemäärällä ja uudelleen järjestelemällä päästään kaavaan

$$dV_{m,A} = -\left(\frac{x_B}{x_A}\right) dV_{m,B}$$

Kuva 3.1 osaltaan vahvistaa tämän yhtälön tuloksen: kun veden partiaalisen moolitilavuuden kulmakerroin on positiivinen, etanolin vastaava kulmakerroin on negatiivinen.

### 3.4 Liukenemisentalpiat

#### Differentiaalinen liukenemisentalpia

Liuoksen syntyessä vakio­lämpötilassa ja –paineessa joko vapautuu tai sitoutuu lämpöä, jolle on voimassa kaava

$$q = \Delta H_{\text{m}xg} = H - H_{\text{unmix}} = \sum_i n_i H_{m,i} - \sum_i n_i H_m^*(i) = \sum_i n_i [H_{m,i} - H_m^*(i)]$$

Lämpö  $q$  voidaan mitata kalorimetrillä. Kahden komponentin A ja B liuoksessa tämä kaava tulee muotoon

$$\Delta H_{\text{m}xg} = n_A [H_{m,A} - H_m^*(A)] + n_B [H_{m,B} - H_m^*(B)] \quad (3.23)$$

Käsitteeseen differentiaalinen liukenemisentalpia päädytään seuraavalla tarkastelulla: Oletetaan, että liuoksessa on ainemäärä  $n_A$  komponenttia A ja ainemäärä  $n_B$  komponenttia B. Tällöin



$$H = n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B}$$

Lisätään liuokseen infinitesimaalinen ainemäärä ainetta B. Ennen sekoittumista liuoksen entalpia on tällöin

$$H_i = H + H_m^*(B)dn_B \quad (3.24)$$

missä i viittaa alkutilaan. Liuoksen muodostumisen jälkeen entalpia on

$$\begin{aligned} H_f &= (H_{m,A} + dH_{m,A})n_A + (H_{m,B} + dH_{m,B})(n_B + dn_B) \\ &\cong n_A H_{m,A} + n_A dH_{m,A} + n_B H_{m,B} + H_{m,B} dn_B + n_B dH_{m,B} \end{aligned}$$

missä f viittaa lopputilaan. Yhtälössä kaksi differentiaalia sisältävä termi on jätetty merkityksettömänä pois.  $H_f$ :n lauseke sievenee vielä, jos otetaan huomioon Gibbssin ja Duhemin yhtälö (3.22). Sen mukaan

$$n_A dH_{m,A} + n_B dH_{m,B} = 0$$

joten

$$H_f = n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B} + H_{m,B} dn_B = H + H_{m,B} dn_B \quad (3.25)$$

Määritellään B:n differentiaalinen liukenemisentalpia  $\Delta H_{\text{diff}}(B)$  kaavalla

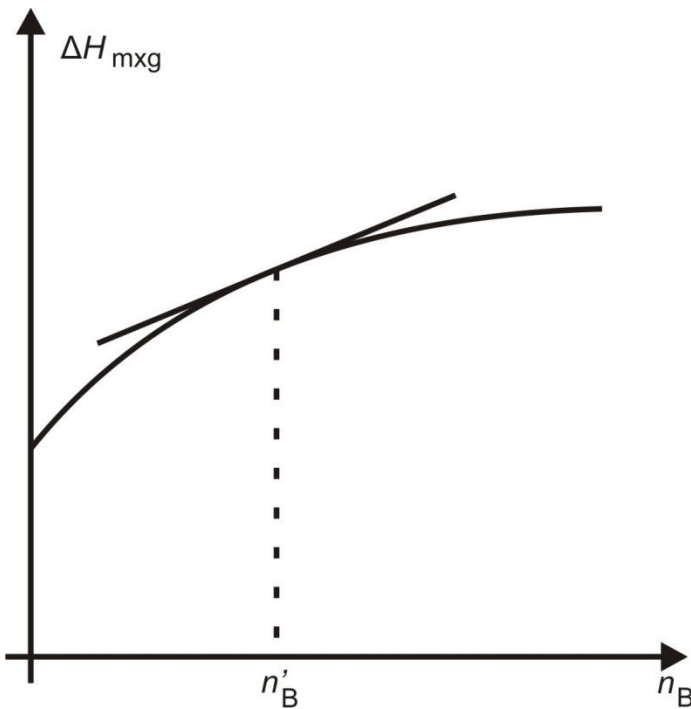
$$\Delta H_{\text{diff}}(B)dn_B = H_f - H_i$$

Tällöin kaavoista (3.24) ja (3.25) seuraa lopullinen kaava

$$\Delta H_{\text{diff}}(B) = H_{m,B} - H_m^*(B) \quad (3.26)$$

$\Delta H_{\text{diff}}$  riippuu lämpötilasta, paineesta ja liuoksen koostumuksesta. Se voidaan määrittää kuvaajasta, jossa  $\Delta H_{\text{mixg}}$  on esitetty  $n_B$ :n funktiona ja jota mitattaessa  $T$ ,  $p$  ja  $n_A$  ovat olleet vakioita. Kuva 3.3 selvittää määrittäytapaa. Siinä sekoittumisentalpia on esitetty ainemäärän  $n_B$  funktiona. Differentiaalinen liukenemisentalpia ainemäärällä  $n'_B$  on kuvassa tämän ainemäärän kohtaan piirretyn tangentin kulmakerroin (kk). Tämä tulos voidaan osoittaa seuraavasti:

$$\text{kk} = \left[ \frac{\partial(\Delta H_{\text{mixg}})}{\partial n_B} \right]_{T,p,n_A} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} - \left( \frac{\partial H_{\text{unmix}}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$$



**Kuva 3.3** Differentiaalisen liukenemisentalpian määrittäminen komponentille B sekoittumisentalpian riippuvuudesta B:n ainemäärästä komponenttien A ja B liuoksessa.

missä  $H_{\text{unmix}} = n_A H_m^*(A) + n_B H_m^*(B)$ . Partiaalisen moolientalpian määritelmän nojalla kulmakertoimelle on voimassa

$$k_k = H_{m,B} - H_m^*(B) \quad (3.27)$$

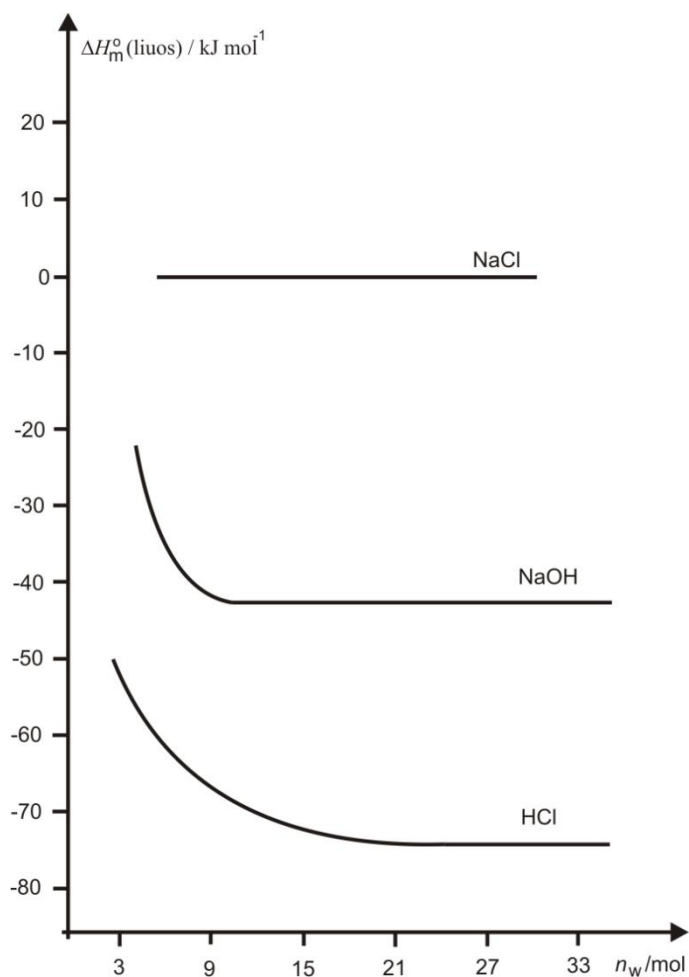
Vertaamalla kaavoja (3.26) ja (3.27) nähdään väitteen paikkansa pitävyys.

### Integraalinen liukenemisentalpia

Integraalinen liukenemisentalpia on sellaiseen prosessiin liittyvä entalpian muutos, jossa tietty ainemäärä liukenevaa ainetta lisätään tiettyyn määrään liuotinta, kun lämpötila ja paine ovat vakioita. Jos paine on 101,325 kPa ja liukenevaa ainetta on yksi mooli, puhutaan integraalisesta standardiliukenemisentalpiasta.

Kuvassa 3.4 on esitetty eri aineille standardiliukenemisentalpioita vedessä. Siitä nähdään, että tietyn liuotinmäärän jälkeen liuottimen lisäys ei enää vaikuta liukenemisentalpiaan. Tätä raja-arvoa sanotaan liukenemisentalpiaksi äärettömän laimeassa liuoksessa. Kuvan perusteella esimerkiksi

$$\Delta H_m^0(\text{liuos, HCl} \cdot \infty \text{H}_2\text{O}) = \Delta H_m^0(\text{liuos, HCl, aq}) = -75,14 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.28)$$



**Kuva 3.4** Natriumkloridin, natriumhydroksidin ja suolahapon integraalinen standardiliukenemisentapia veden ainemäärän ( $n_w$ ) funktiona vesiliuksissa

### Esimerkki 3.3

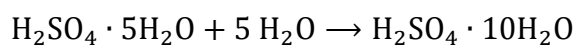
Rikkihapon integraalinen standardiliukenemisentapia riippuu 298 K lämpötilassa veden ainemäärästä  $n$  kaavan

$$\Delta H_m^o(\text{liuos, H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \Delta H(n) = -\frac{75,605 (n/\text{mol})}{(n/\text{mol}) + 1,798} \cdot \text{kJ mol}^{-1}$$

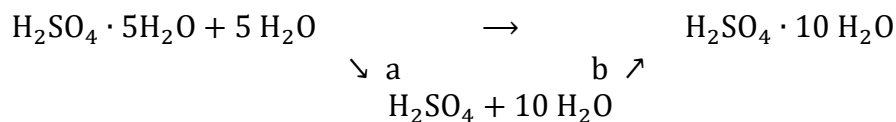
mukaan. Laske entalpian muutos, kun liuokseen, jossa on viisi moolia vettä ja yksi mooli rikkihappoa lisätään viisi moolia vettä.

Ratkaisu:

Tutkitaan laimenemisprosessia



Sen voidaan ajatella tapahtuvan reittiä a+b pitkin.



Nyt

$$\Delta H_{\text{m,a}} = -\Delta H(5 \text{ mol}) = \frac{75,605 \cdot 5}{5 + 1,798} \cdot \text{kJ mol}^{-1} = 55,608 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ja

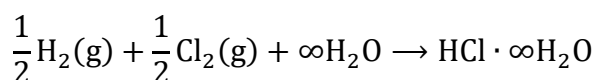
$$\Delta H_{\text{m,b}} = \Delta H(10 \text{ mol}) = -\frac{75,605 \cdot 10}{10 + 1,798} \cdot \text{kJ mol}^{-1} = -64,083 \text{ kJ mol}^{-1}$$

joten

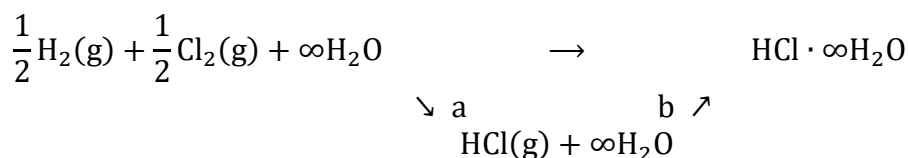
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}}^{\circ}(\text{laimeneminen}) &= \Delta H_{\text{m,a}} + \Delta H_{\text{m,b}} \\ &= (55,608 - 64,083) \text{ kJ mol}^{-1} = -8,48 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

### **Liuoksen muodostumisentalpia**

Liuoksen standardimuodostumisentalpia on sellaisen prosessin entalpiian muutos, jossa yhden moolin ainemäärä liuennutta ainetta sisältävä liuos syntyy paineessa 101,325 kPa liuottimesta ja liuenneen aineen standarditilassa olevista alkuaineista. Lasketaan HCl:n liuoksen standardimuodostumisentalpia äärettömän laimeassa vesiliuoksessa [ $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{liuos, HCl, aq})$ ], kun  $T$  on 298,15 K. Se on prosessin



moolientalpiian muutos. Tämän prosessin voidaan ajatella tapahtuvan kahdessa vaiheessa seuraavasti



Vaihe a vetykloridin muodostumisreaktio, joten

$$\Delta H_{\text{m,a}} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{HCl, g, 298 K}) = -92,31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vaiheen b entalpian muutos on suolahapon integraalinen standardiliukenemisentapia äärettömän laimeassa liuoksessa, jolle saatiin (3.28)

$$\Delta H_{m,b} = \Delta H_m^{\circ}(\text{liuos, HCl, aq}) = -75,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

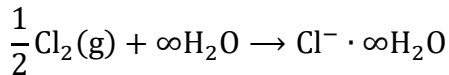
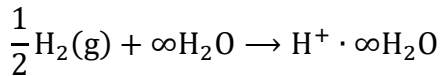
joten

$$\begin{aligned} \Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, HCl, aq}) &= \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b} = [-92,31 - 75,14] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -167,45 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3.29)$$

On huomattava, että liuoksen muodostumisentalpioita laskettaessa ajatellaan, että

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{liuotin}) = 0$$

Koska vahvojen elektrolyyttien, kuten HCl:n vesiliuos koostuu erillisistä ioneista, voidaan ajatella, että se syntyy kahden prosessin tuloksena. HCl:n tapauksessa nämä prosessit ovat



Koska näin on, niin ilmeisesti  $\Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, HCl, aq})$ -arvokin koostuu kahdesta eri termistä kaavan

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, HCl, aq}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, Cl}^-, \text{aq}) \quad (3.30)$$

mukaisesti. Tämä tarkastelu sisältää myös sen, että esimerkiksi typpihapolle ( $\text{HNO}_3$ ), jolle

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, HNO}_3, \text{aq}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, NO}_3^-, \text{aq})$$

arvo  $\Delta H_f^{\circ}(\text{liuos, H}^+, \text{aq})$  on sama kuin HCl:lle. Eri ioneille voidaan määritellä suhteellisia muodostumisentalpioita, kun sovitaan jollekin ionille jokin arvo. Yleisesti hyväksytyyn sopimuksen mukaan 298 K lämpötilassa

$$\Delta H_f^\circ(\text{liuos}, \text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (3.31)$$

Tällöin esimerkiksi kaavan (3.30) ja tuloksen (3.29) mukaan

$$\Delta H_f^\circ(\text{liuos}, \text{Cl}^-, \text{aq}) = -167,45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sopimukseen (3.31) perustuen on taulukoitu ioneille muodostumisentalpioita liuoksissa, joita sitten voidaan käyttää elektrolyyttiliuosten lämpöjä laskettaessa.

#### Esimerkki 3.4

Kun yksi mooli rikkihappoa 101 kPa paineessa ja 298 K lämpötilassa sekoitetaan ainemäärään  $n_A$  vettä, lämpöä vapautuu seuraavasta taulukosta ilmenevällä tavalla

$n_A / \text{mol}$	0	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00
$-q / \text{kJ}$	0	15,73	28,73	41,92	58,03	67,03	71,50

Laske integraalinen standardiliukenemisentalpia ja molempien komponenttien differentiaaliset liukenemisentalpiat liuokselle, jossa rikkihapon mooliosuus on 0,20.

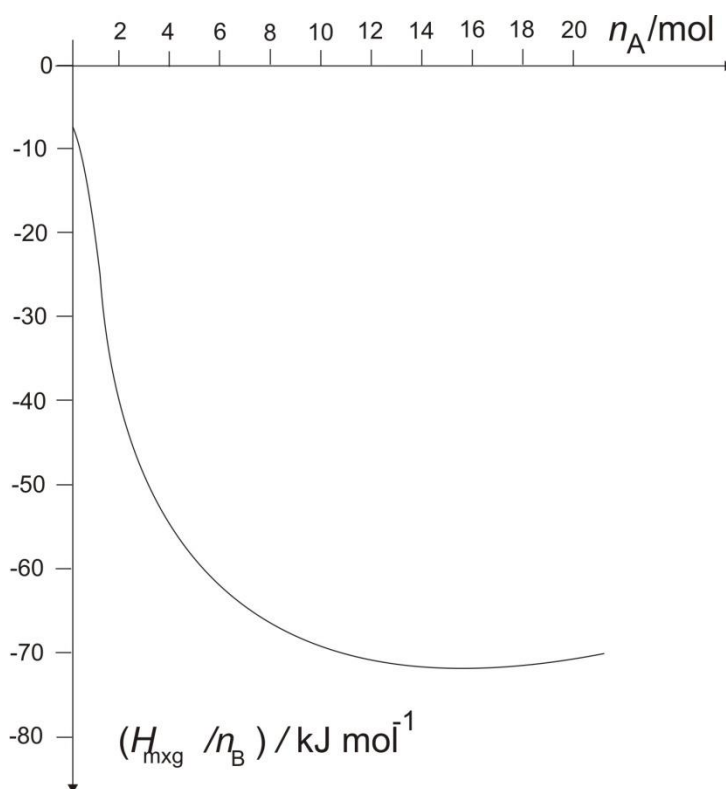
Ratkaisu:

Merkitään, että rikkihappo on komponentti B. Piirretään suure  $\Delta H_{\text{mxg}} (= q)$  veden ainemäärän ( $n_A$ ) funktiona. Tulos on esitetty kuvassa 3.5. Kun  $x_B = 0,2$ , joten  $n_A = 4 \text{ mol}$ . Integraalinen liukenemisentalpia saadaan suoraan kuvaajasta kohdasta, jossa  $n_A = 4 \text{ mol}$ , joten

$$\Delta H_m^\circ(\text{liuos}, \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}) = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Laatuun tulee  $\text{mol}^{-1}$ , koska liuennutta ainetta on 1 mol. Piirretyn tangentin kulmakerto on  $-5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , joten  $\Delta H_{\text{diff}}(\text{A}) = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Kaavoista (3.23) ja (3.26) seuraa lauseke

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{diff}}(\text{B}) &= H_{\text{m,B}} - H_{\text{m}}^*(\text{B}) = \frac{1}{n_B} \{ \Delta H_{\text{mxg}} - n_A [H_{\text{m,A}} - H_{\text{m}}^*(\text{A})] \} \\ &= \frac{\Delta H_{\text{mxg}}}{n_B} - \frac{n_A}{n_B} \Delta H_{\text{diff}}(\text{A}) \end{aligned}$$



**Kuva 3.5** Rikkihapon integraalinen standardientalpia veden ainemäärä funktiona lämpötilassa 298 K

Kuvaajasta nähtiin, että nyt  $\Delta H_{\text{mxdg}} = -54 \text{ kJ}$ , joten

$$\Delta H_{\text{diff}}(\text{B}) = \frac{-54 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} - \frac{4}{1} \cdot (-5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 3.5 Ideaalinen liuos

Termodynaamisesti helpoimmin hallittavia liuossysteemejä ovat ideaaliset liuokset. Tällaisissa liuoksissa kaikki molekyylien väliset vuorovaikutukset ovat samanlaisia. Komponentit, jotka ovat rakenteeltaan hyvin lähellä toisiaan, muodostavat yleensä liuoksia, joita voidaan pitää lähes ideaalisina. Esimerkkejä tällaisista systeemeistä ovat samanlaisten hiilivetyjen seokset, kuten bentseeni ja tolueni, etyylikloridi ja etyylibromidi sekä metyyliasetaatti ja etyyliasetaatti. Ideaalisessa liuoksessa komponentin  $i$  höyrynpaineelle on voimassa yksinkertainen kaava, Raoultin laki

$$p_i = x_i p_i^* \quad (3.32)$$

missä  $x_i$  on  $i$ :n mooliosuus nestefaasissa ja  $p_i^*$  sen höyrynpaine puhtaana liuoksen lämpötilassa. Seuraavalla kineettisellä tarkastelulla osoitetaan, että Raoultin laki on voimassa ideaalisessa liuoksessa:

Tarkastellaan ensin puhdasta komponenttia  $i$  lämpötilassa  $T$  tasapainossa höyrynsä kanssa. Tällöin höyryn kondensoitumisnopeus  $r_{\text{con}}^*$  (yksikkö  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) on sama kuin nesteen höyrystymisnopeus  $r_{\text{vap}}^*$  joka kohdassa nestepintaa. Siis

$$r_{\text{con}}^* = r_{\text{vap}}^*$$

Toisaalta  $r_{\text{con}}^*$  on varmasti verrannollinen höyrynpaineeseen

$$r_{\text{con}}^* = bp_i^*$$

missä  $b$  on verrannollisuuskerroin. Tarkastellaan sitten samassa lämpötilassa olevaa ideaalista liuosta, jossa komponentin  $i$  mooliosuus on  $x_i$ . Ideaalisessa liuoksessa  $i$ :n höyrynpaine on  $p_i$ . Liuoksen toinen komponentti on  $j$ . Myös tällöin

$$r_{\text{con}} = bp_i$$

Verrannollisuuskerroin  $b$  on sama kuin puhtaan  $i$ :n tapauksessa, koska kaasufaasi on ideaalinen ja koska nesteessä on molekyylien välillä vain samanlaisia voimia kuin puhtaan  $i$ :n tapauksessa. Näin ollen  $i$  kokee sekä kaasu- että nestefaasissa vain yhtä suuria vuorovaikutuksia kuin puhtaana ollessaan. Tasapainotilassa on voimassa

$$r_{\text{con}} = r_{\text{vap}}$$

Höyrystymisnopeus on ideaalisessa liuoksessa pienentynyt osaan  $x_i$  puhtaan aineen höyrystymisnopeudesta, koska pinnasta vain osuus  $x_i$  on miehitetty komponentilla  $i$ , siis

$$r_{\text{vap}} = x_i r_{\text{vap}}^*$$

Mainituista kaavoista voidaan Raoultin laki päätellä:



$$r_{\text{con}} = r_{\text{vap}} \Rightarrow r_{\text{vap}} = bp_i \Rightarrow bp_i = r_{\text{vap}} = x_i r_{\text{vap}}^* = x_i r_{\text{con}}^* = x_i bp_i^*$$

joten  $p_i = x_i p_i^*$ . Saatu tulos on voimassa ideaalisessa liuoksessa sen kaikille komponenteille, joita voi olla useampikin kuin kaksi. Etsitään seuraavaksi, mitä muotoa ovat komponenttien kemialliset potentiaalit ideaalisessa liuoksessa.

Oletetaan, että liuoksen lämpötila on  $T$  ja paine  $p$ . Kun vallitsee tasapaino,  $i$ :n kemiallinen potentiaali on sama sekä neste- että kaasufaasissa

$$\mu_i(T, p) = \mu_{l,i}(T, p) = \mu_{g,i}(T, p) = \mu_{g,i} \quad (3.33)$$

Kaasuna  $i$  on ideaalikaasu:

$$\mu_{g,i} = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^{\circ}} \right) \quad (3.34)$$

Ottamalla huomioon Raoultin laki saadaan

$$\mu_{g,i} = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i \quad (3.35)$$

Jos puhdas  $i$  on tasapainossa höyrynsä kanssa, niin on myös voimassa

$$\mu_{l,i}^*(T, p_i^*) = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^{\circ}} \right) \quad (3.36)$$

Havaitaan, että

$$\mu_i(T, p) = \mu_{l,i}^*(T, p_i^*) + RT \ln x_i \quad (3.37)$$

Koska nesteiden ja kiinteiden aineiden Gibbsin energia ei riipu paljon paineesta (katso luentomonisteen osan 1 laskuesimerkki 4.13)

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^*(T, p_i^*) \quad (3.38)$$

Lopputuloksena  $i$ :n kemialliselle potentiaalille ideaalisessa liuoksessa on kaava

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.39)$$

jossa puhtaan  $i$ :n kemiallinen potentiaali liuoksen paineessa ja lämpötilassa ei tietenkään riipu liuoksen koostumuksesta. Saatu kemiallisen potentiaalin kaava on myöhemmin yleisesti käytettyä muotoa

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.40)$$

missä  $\mu_i^\theta(T, p)$  on kemiallisen potentiaalin standardiarvo, joka ei riipu liuoksen koostumuksesta. Siinä yläindeksi  $\theta$  viittaa yleisesti liuoksen standarditilaan. Nyt siis *ideaalisessa liuoksessa*

$$\mu_i^\theta(T, p) = \mu_i^*(T, p) \quad (3.41)$$

### Esimerkki 3.5

Bentseeni ja tolueni muodostavat lähes ideaalisia seoksia. 20 °C lämpötilassa bentseenin (= be) höyrynpaine on 10 kPa ja toluenin (= to) 3 kPa. Piirrä diagrammi, jossa molempien komponenttien höyrynpaineet ja kokonaispaine on esitetty bentseenin nestefaasin mooliosuuden  $x_{be}$  funktiona.

Ratkaisu:

Raoultin lain mukaan

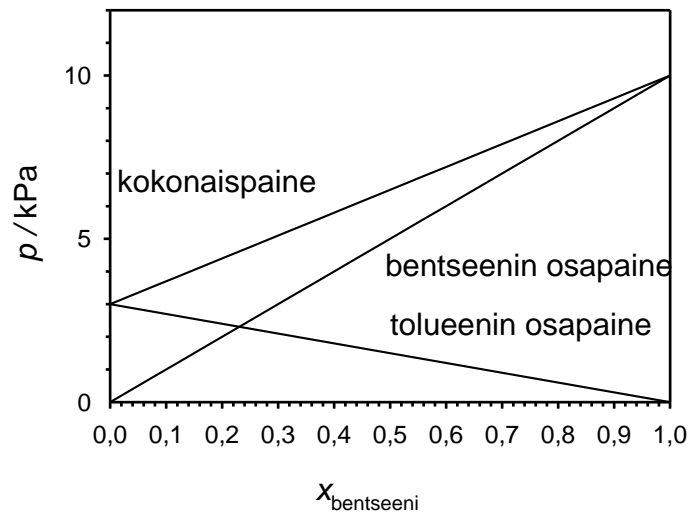
$$p_i = x_i p_i^* \Rightarrow p_{be} = 10 x_{be} \text{ kPa} \quad \text{ja}$$

$$p_{to} = 3 x_{to} \text{ kPa} = 3(1 - x_{be}) \text{ kPa} = (3 - 3x_{be}) \text{ kPa}$$

joten kokonaispaine

$$p = p_{be} + p_{to} = (3 + 7x_{be}) \text{ kPa}$$

Kokonaispaine ja osapaineet on esitetty kuvassa 3.6.



**Kuva 3.6** Höyrynpaineet bentseenin ja tolueenin seoksessa, kun  $t = 20\text{ °C}$

Etsitään seuraavaksi lausekkeet sekoittumiseen liittyvät suureet  $\Delta G_{\text{mxg}}$ ,  $\Delta S_{\text{mxg}}$ ,  $\Delta H_{\text{mxg}}$  ja  $\Delta V_{\text{mxg}}$ . Nämä muutokset koskevat tilannetta, jossa ideaalinen liuos muodostuu puhtaista komponenteista. Ensin  $\Delta G_{\text{mxg}}$ :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) = \sum_i n_i \mu_i^* + RT \sum_i n_i \ln x_i$$

Toisaalta

$$G_{\text{unmix}} = \sum_i n_i \mu_i^*$$

joten

$$\Delta G_{\text{mxg}} = G - G_{\text{unmix}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (3.42)$$

Tulos (3.42) on sama kuin luentomonisteen osan 1 kaavan (4.96) tulos ideaalikaasuseokselle. Koska  $\mu_i$  on muotoa

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i = \mu_i^0 + T \cdot f_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

missä  $f_i = R \ln x_i$ , niin esimerkin 3.2 perusteella

$$\Delta H_{\text{mxg}} = 0, \Delta V_{\text{mxg}} = 0 \text{ \& } \Delta S_{\text{mxg}} = - \sum_i n_i f_i = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

Johdetaan vielä lopuksi ideaalisessa liuoksessa lausekkeet muille partiaalisille moolisuureille kuin kemialliselle potentiaalille.

$$S_{m,i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i} = - \left( \frac{\partial (\mu_i^* + RT \ln x_i)}{\partial T} \right)_{p,n_i}$$

joten

$$S_{m,i} = - \left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_{p,n_i} - R \ln x_i = S_m^*(i) - R \ln x_i \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} H_{m,i} &= \mu_i + TS_{m,i} = \mu_i^* + RT \ln x_i + TS_m^*(i) - RT \ln x_i \\ &= \mu_i^* + TS_m^*(i) = H_m^*(i) \end{aligned} \quad (3.44)$$

ja

$$V_{m,i} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i} = \left( \frac{\partial (\mu_i^* + RT \ln x_i)}{\partial p} \right)_{T,n_i} = \left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_{T,n_i} + 0 = V_m^*(i) \quad (3.45)$$

Siis ideaalisessa liuoksessa komponentin  $i$  partiaalinen moolientalpia ja –tilavuus ovat täsmälleen samoja kuin puhtaan komponentin moolientalpia ja –tilavuus. Nämä tulokset sopivat hyvin yhteen sen fysikaalisen kuvan kanssa, joka aiemmin annettiin vuorovaikutuksista näistä liuoksista.

### 3.6 Ideaalisen laimea liuos

Todelliset liuokset ovat usein sellaisia, että niissä on selvästi yksi valtakomponentti, jota on huomattavasti enemmän kuin muita komponentteja. Tätä valtakomponenttia kutsutaan yleisesti liuottimeksi ja muita liuenneiksi aineiksi. Ideaalisen laimea liuos on erikoistapaus tällaisista todellisista liuoksista. Ideaalisen laimeassa liuoksessa liuenneen aineen molekyylit vuorovaikuttavat pelkästään liuotinmolekyyliden kanssa. Kaikki todelliset liuokset riittävästi laimennettuina lähestyvät käyttäytymiseltään ideaalisen laimeaa liuosta. Ideaalisen laimeassa liuoksessa liuottimen A höyrönpaine noudattaa Raoultin lakia eli

$$p_A = x_A p_A^* \quad (3.46)$$

Liuenneen aineen  $i$  höyrynpaine tällaisessa liuoksessa noudattaa taas Henryn lakia, eli on voimassa kaava

$$p_i = K_i(A)x_i \quad (3.47)$$

missä  $K_i(A)$  on liuenneen aineen  $i$  Henryn lain vakio liuottimessa A. Se riippuu liuottimesta, lämpötilasta ja paineesta, mutta on riippumaton liuoksen koostumuksesta. Henryn lain oikeutus selviää seuraavalla kineettisellä tarkastelulla. Käytetään samoja merkintöjä, kuin Raoultin lain perustelussa sivuilla 69 ja 70. Kun liuennut aine puhtaana on tasapainossa höyrensä kanssa, on voimassa kaava

$$r_{\text{con}}^*(i) = r_{\text{vap}}^*(i)$$

Edelleen

$$r_{\text{con}}^*(i) = b p_i^*$$

missä  $b$  on verrannollisuuskerroin. Ideaalisen laimean liuoksen tapauksessa on tasapainotilanteessa voimassa vastaava kaava kuin ideaalisessa liuoksessa

$$r_{\text{con}}(i) = r_{\text{vap}}(i)$$

Kondensoitumisnopeudelle on taas voimassa

$$r_{\text{con}}(i) = c p_i$$

missä vakio  $c$  on eri kuin vakio  $b$ , koska liuoksessa  $i$ -molekyylit vuorovaikuttavat vain liuotinmolekyylien A kanssa ja puhtaan aineen tapauksessa vain toisten  $i$ -molekyylien kanssa. Höyrystymisnopeus on verrannollinen puhtaan aineen höyrystymisnopeuteen, mutta verrannollisuuskerroin ei tässä tapauksessa ole suoraan mooliosuus  $x_i$  kuten kaavassa ideaalisen liuoksen tapauksessa. Vahvasti yksinkertaistaen se sisältää lisäksi pelkästään tekijän  $f$ , joka ottaa huomioon molekyylien kokoerot ja erilaiset vuorovaikutukset. Siis

$$r_{\text{vap}}(i) = f x_i r_{\text{vap}}^*(i)$$

Näin ollen Henryn laki voidaan päätellä seuraavasti:

$$r_{\text{con}}(i) = r_{\text{vap}}(i) \Rightarrow c p_i = f x_i r_{\text{vap}}^*(i) = f x_i b p_i^* \Leftrightarrow p_i = \frac{f b p_i^*}{c} \cdot x_i = \text{vakio} \cdot x_i = K_i(A)x_i$$

Viimeisellä rivillä vakioyhdistelmä  $f b p_i^*/c$  on määritelty Henryn lain vakioksi  $K_i(A)$ .

Tutkitaan seuraavaksi, mitä muotoa on liuenneen aineen kemiallinen potentiaali ideaalisen laimeassa liuoksessa. Kun liennut aine  $i$  on tasapainossa höyrensä kanssa, niin

$$\mu_i(T, p) = \mu_{l,i}(T, p) = \mu_{g,i}(T, p) = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^{\circ}} \right) \quad (3.48)$$

Henryn lain mukaan  $p_i = K_i(A)x_i$  joten

$$\mu_i(T, p) = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i \quad (3.49)$$

Määritellään nyt kemiallisen potentiaalın standardiarvo *ideaalisen laimeassa liuoksessa* kaavalla

$$\mu_i^{\theta}(T, p) = \mu_{g,i}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right) \quad (3.50)$$

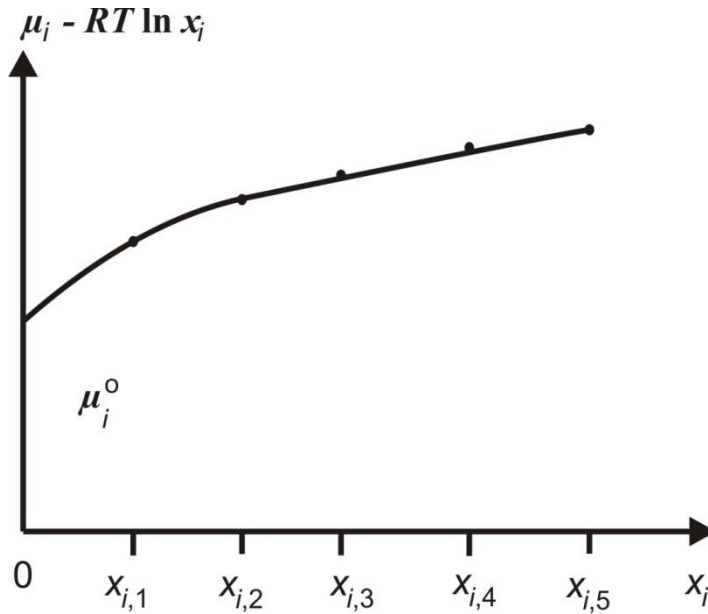
missä yläindeksi  $\theta$  viittaa taas liuoksen standarditilaan. Näin määriteltynä  $\mu_i^{\theta}$  ei riipu liuoksen koostumuksesta. Kaavoista (3.49) ja (3.50) seuraa  $i$ :n kemialliselle potentiaalille lauseke

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^{\theta}(T, p) + RT \ln x_i \quad (3.51)$$

joka on samaa muotoa kuin vastaava kaava ideaalisessa liuoksessa (3.40). Kuitenkin näissä kaavoissa siis kemiallisen potentiaalın standardiarvo on erilainen. Tämä standardiarvo voidaan liuennelle aineelle määrittää perustuen siihen tosiasiaan, että jokainen todellinen liuos lähestyy riittävästi laimennettaessa ideaalisen laimeaa liuosta. Jos liuenneen aineen  $\mu_i$ -arvoja on määritetty eri mooliosuuksissa, niin näistä arvoista saadaan mooliosuuteen nolla seuraavalla tavalla ekstrapoloimalla kemiallisen standardiarvo: Siis

$$\mu_i^{\theta} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (3.52)$$

Ekstrapolointi on esitetty kuvassa 3.7.



**Kuva 3.7** Komponentin  $i$  kemiallisen potentiaalin standardiarvon määrittäminen liuoksissa

Tutkitaan sitten, mitä muotoa liuottimen  $A$  kemiallinen potentiaali on ideaalisen laimeassa liuoksessa. Gibbsin ja Duhemin yhtälön (3.21) perusteella  $n_A d\mu_A + n_i d\mu_i = 0$ . Jaetaan kumpikin puoli kokonaisainemäärällä  $n$

$$x_A d\mu_A + x_i d\mu_i = 0 \quad (3.52)$$

Kaavan (3.51) perusteella

$$d\mu_i = d(\mu_i^\theta + RT \ln x_i) = RT d \ln x_i = RT \frac{dx_i}{x_i}$$

joten kaava (3.52) tulee muotoon  $x_A d\mu_A + RT dx_i = 0$ . Edelleen  $x_A + x_i = 1 \Rightarrow dx_A = -dx_i \Rightarrow x_A d\mu_A - RT dx_A = 0 \Leftrightarrow d\mu_A = RT dx_A/x_A$ . Integroidaan viimeksi saatu kaava siten, että alarajalla on puhdas liuotin ja ylärajalla liuos, jossa  $A$ :n mooliosuus on  $x_A$  ja kemiallinen potentiaali  $\mu_A$ :

$$\int_{\mu_A^*}^{\mu_A} d\mu_A = RT \int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} \Leftrightarrow \mu_A - \mu_A^* = RT \ln x_A$$

Siis

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (3.53)$$

Tämän kaavan perusteella liuottimen kemiallinen potentiaali ideaalisen laimeassa liuoksessa on sama kuin ideaalisessa liuoksessa.

Partiaalisille moolisuureille ideaalisen laimeassa liuoksessa voidaan esittää seuraavat tulokset: Liuotin ovat voimassa samat kaavat kuin ideaalisessa liuoksessa eli

$$S_{m,A} = S_m^*(A) - R \ln x_i, H_{m,A} = H_m^*(A) \text{ ja } V_{m,A} = V_m^*(A)$$

Liuennut aine vaatii enemmän tarkasteluja: Sen kemialliselle potentiaalille on voimassa

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i$$

missä

$$\mu_i^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) = (\mu_i - RT \ln x_i)^\infty$$

missä yläindeksi  $\infty$  viittaa suureen arvoon äärettömän laimeassa liuoksessa. Entropialle on taas voimassa

$$S_{m,i} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_i,n_A} = - \left( \frac{\partial \mu_i^\theta}{\partial T} \right)_{p,n_i,n_A} - R \ln x_i$$

missä

$$S_{m,i}^\theta = - \left( \frac{\partial \mu_i^\theta}{\partial T} \right)_{p,n_i,n_A} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (S_{m,i} + R \ln x_i) = (S_{m,i} + R \ln x_i)^\infty$$

Näin ollen

$$S_{m,i} = S_{m,i}^\theta - R \ln x_i \quad (3.54)$$

Seuraavaksi tarkastellaan partiaalista moolientalpiaa:

$$\begin{aligned} H_{m,i} &= \mu_i + TS_{m,i} = \mu_i^\theta + RT \ln x_i + TS_{m,i}^\theta - RT \ln x_i \\ &= \mu_i^\theta + TS_{m,i}^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) + T \lim_{x_i \rightarrow 0} (S_{m,i} + R \ln x_i) \\ \Rightarrow H_{m,i} &= \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i + TS_{m,i}) = \lim_{x_i \rightarrow 0} (H_{m,i}) = H_{m,i}^\infty \end{aligned} \quad (3.55)$$

$H_{m,i}^\infty$  on liuenneen aineen partiaalinen moolientalpia äärettömän laimeassa liuoksessa. Ratkaistaan lopuksi vielä yhtälö partiaaliselle moolitulavuudelle:



$$\begin{aligned}
V_{m,i} &= \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_A} = \left( \frac{\partial \mu_i^\theta}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_A} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \right]_{T,n_i,n_A} \\
\Rightarrow V_{m,i} &= \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_A} = \lim_{x_i \rightarrow 0} V_{m,i} = V_{m,i}^\infty
\end{aligned} \tag{3.56}$$

$V_{m,i}^\infty$  on liuenneen aineen partiaalinen moolitilavuus äärettömän laimeassa liuoksessa.

Partiaalisten moolisuureiden avulla voidaan sitten laskea, miten eri termodynaamiset suureet muuttuvat kun ideaalisen laimean liuos muodostuu puhtaista komponenteista.

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\text{mxg}} &= n_A \mu_A + n_i \mu_i - n_A \mu_A^* - n_i \mu_i^* \\
&= n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A - \mu_A^*) + n_i (\mu_i^\theta - \mu_i^* + RT \ln x_i) \\
\Delta G_{\text{mxg}} &= n_A RT \ln x_A + n_i (\mu_i^\theta - \mu_i^* + RT \ln x_i)
\end{aligned} \tag{3.57}$$

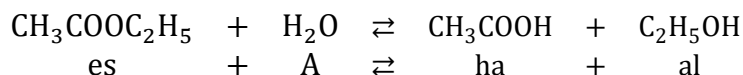
$$\begin{aligned}
\Delta S_{\text{mxg}} &= n_A S_{m,A} + n_i S_{m,i} - n_A S_m^*(A) - n_i S_m^*(i) \\
&= n_A (S_m^*(A) - R \ln x_A - S_m^*(A)) + n_i (S_{m,i}^\theta - S_m^*(i) - R \ln x_i) \\
\Delta S_{\text{mxg}} &= -n_A R \ln x_A + n_i (S_{m,i}^\theta - S_m^*(i) - R \ln x_i)
\end{aligned} \tag{3.58}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_{\text{mxg}} &= n_A H_{m,A} + n_i H_{m,i} - n_A H_m^*(A) - n_i H_m^*(i) \\
&= n_A (H_m^*(A) - H_m^*(A)) + n_i (H_m^\infty(i) - H_m^*(i)) \\
\Delta H_{\text{mxg}} &= n_i (H_m^\infty(i) - H_m^*(i))
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Samalla tavalla

$$\Delta V_{\text{mxg}} = n_i (V_m^\infty(i) - V_m^*(i)) \tag{3.60}$$

Jos kemiallinen reaktio tapahtuu ideaalisen laimeassa liuoksessa, saatuja kemiallisten potentiaalien kaavoja voidaan käyttää sellaisenaan tasapainotarkasteluissa. Tutkitaan esimerkkinä esterin hydrolysoitumisreaktiota vesiliuoksessa, jota voidaan pitää ideaalisen laimeana kaikkien liuenneiden aineiden suhteen. Tutkittava reaktio voi olla vaikka reaktio



Tasapainoehto  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  tulee muotoon  $\mu_{\text{al}} + \mu_{\text{ha}} - \mu_{\text{es}} - \mu_{\text{A}} = 0$ . Sijoitetaan tähän yhtälöön kemiallisten potentiaalien lausekkeet.

$$\mu_{\text{al}}^\theta + RT \ln x_{\text{al}} + \mu_{\text{ha}}^\theta + RT \ln x_{\text{ha}} - \mu_{\text{es}}^\theta - RT \ln x_{\text{es}} - \mu_{\text{A}}^* - RT \ln x_{\text{A}} = 0$$

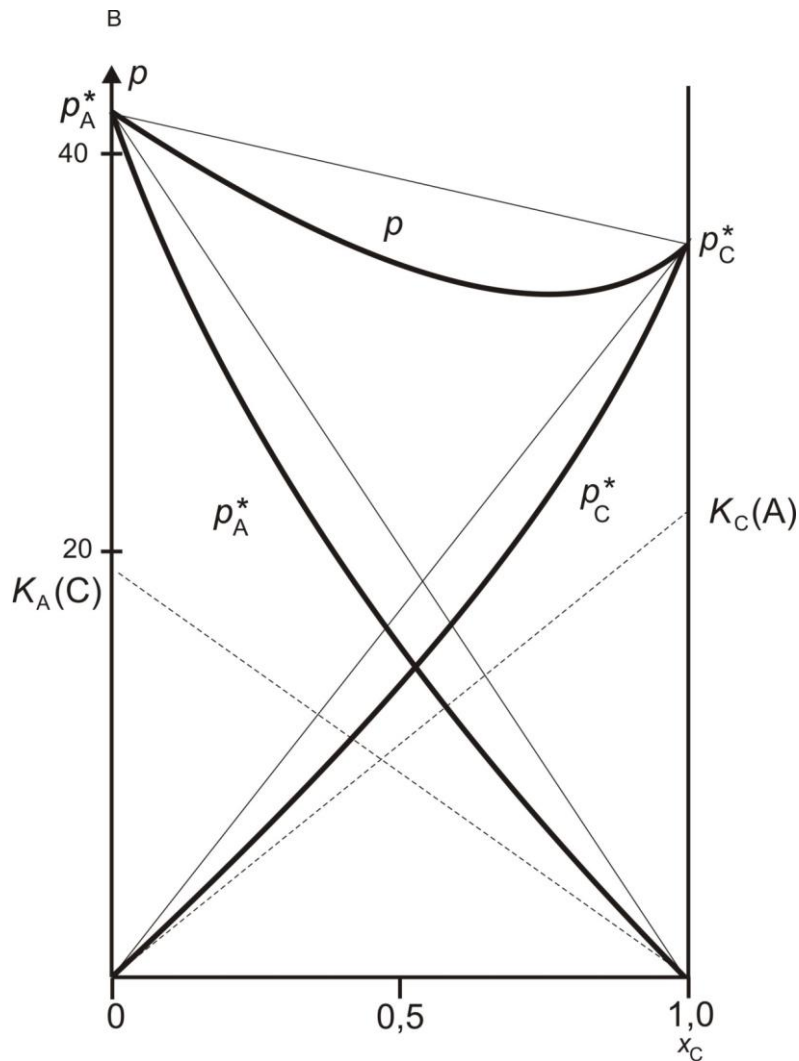
$$\Leftrightarrow \ln x_{\text{al}} + \ln x_{\text{ha}} - \ln x_{\text{es}} - \ln x_{\text{A}} = -\frac{\mu_{\text{al}}^\theta + \mu_{\text{ha}}^\theta - \mu_{\text{es}}^\theta - \mu_{\text{A}}^*}{RT}$$

$$\Leftrightarrow \frac{x_{\text{al}}x_{\text{ha}}}{x_{\text{es}}x_{\text{A}}} = K_x^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^\theta}{RT}\right) \quad (3.61)$$

missä mooliosuustasapainovakio  $K_x^\theta$  voidaan laskea, kun tunnetaan eri aineiden kemiallisten potentiaalien standardiarvot, eli kaavassa (3.61)  $\Delta G_m^\theta$ , joka on siis muotoa

$$\Delta G_m^\theta = \mu_{\text{al}}^\theta + \mu_{\text{ha}}^\theta - \mu_{\text{es}}^\theta - \mu_{\text{A}}^* \quad (3.62)$$

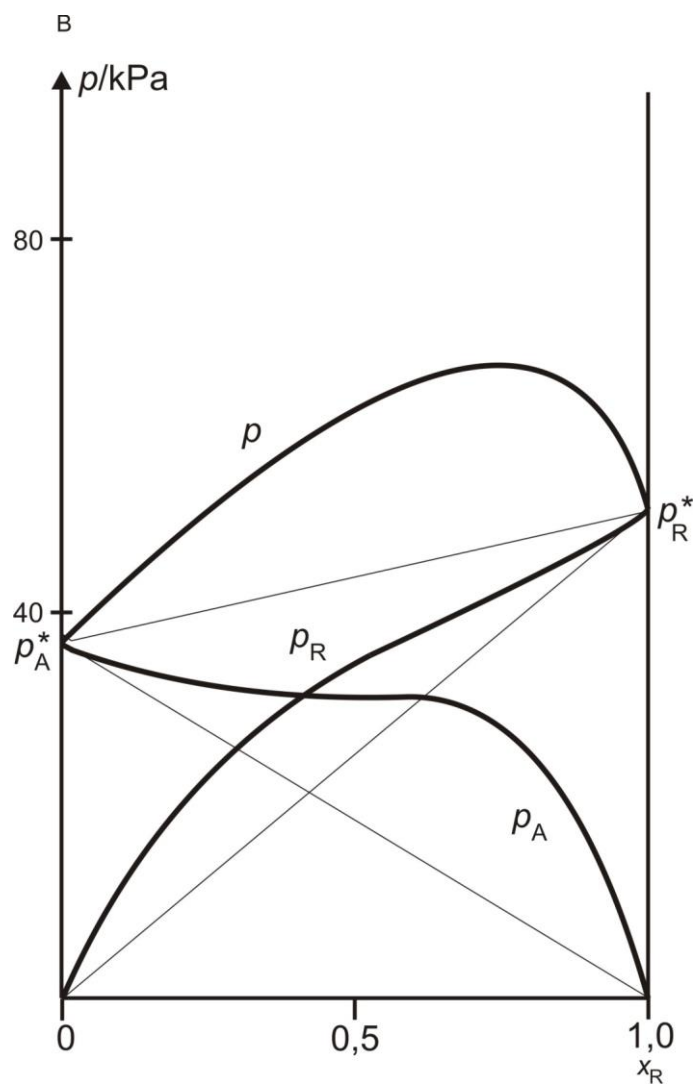
Käytännön kannalta on erittäin tärkeää tietää, miten lähellä todelliset liuokset ovat ideaalisia tai ideaalisen laimeita liuoksia. Jonkinlaisen käsityksen saamiseksi asiasta on seuraavien sivujen kuvissa esitetty kahden todellisen liuossysteemin höyrynpainediagrammit. Kuvassa 3.8 esitettyssä asetoni-kloroformisysteemissä todellinen höyrynpaine on aina Raoultin lain ennustaman höyrynpainesuoran alapuolella. Tällaisen systeemin sanotaan poikkeavan negatiivisesti Raoultin laista. Negatiivinen poikkeama johtuu siitä, että erilaisten molekyylien väliset vuorovaikutukset liuoksessa ovat voimakkaampia kuin samanlaisten. Tällöin kumpikin liuoksen komponentti haluaa pysyä liuoksessa ja höyrynpaine on siksi ideaalista tilannetta pienempi. Ideaalisen laimean systeemin Henryn lain suorat on myös piirretty kuvaan 3.8. Äärettömän laimeassa kloroformiliuoksessa Henryn lain vakio suora sivuaa kloroformin höyrynpainekuvaajaa ja suoran kulmakerroin eli Henryn lain vakio  $K_c(\text{a})$  on 19,6 kPa. Samalla tavalla asetonin Henryn lain vakion suorasta saadaan, että  $K_c(\text{c}) = 19,2$  kPa.



**Kuva 3.8** Asetonin (a) ja kloroformi (c) muodostaman systeemin höyrynpainediagrammi.

Kuvassa 3.9 on esitetty asetoni-rikkihiilisysteemin höyrynpainediagrammi. Nyt todellinen höyrynpaine on aina ideaalista höyrynpainetta suurempi. Asetoni-rikkihiilisysteemi poikkeaa siis positiivisesti Raoultin laista. Kummastakin kuvasta käy ilmi, ettei tutkittujen systeemien ominaisuuksia voida ollenkaan tarkasti ennustaa käyttämällä mallina joko ideaalista tai ideaalisen laimeaa liuosta. Ainoastaan hyvin laimeissa liuoksissa näiden systeemien voi katsoa noudattavan Henryn tai Raoultin lakia

Jotta todellisia systeemejä voitaisiin tarkastella termodynaamisesti, on otettava käyttöön uusia käsitteitä. Näistä keskeisiä ovat aktiivisuudet ja aktiivisuuskertoimet, joita seuraavaksi siirrytään.



**Kuva 3.9** Asetonin (a) ja rikkihiilen (r) muodostaman systeemin höyrynpainediagrammi

### 3.7 Aktiivisuus

Ideaalisessa ja ideaalisen laimeassa liuoksessa on voimassa jokaisen komponentin  $i$  kemialliselle potentiaalille kaava

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i \quad (3.63)$$

missä standardiarvo on tosin sovittu erilaiseksi ideaalisen laimeassa systeemissä liuottimelle ja liuennelle aineelle. Todellisissa liuoksissa kaava (3.63) ei useinkaan ole voimassa kuten edellisen luvun kuvista nähdään. Kaavan (3.63) esitysmuoto kemialliselle potentiaalille on kuitenkin osoittautunut erittäin käyttökelpoiseksi. Siksi se on hyväksytty myös todellisten liuosten

käsittelyyn. Tähän muotoon perustuen määritellään komponentin  $i$  aktiivisuus  $a_i$  siten, että seuraava yhtälö on voimassa:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i \quad (3.64)$$

Tämä kaava on siis aktiivisuuden määritelmä. Kemiallista potentiaalia ei voi laskea ellei aktiivisuutta voi jotenkin määrittää. Yleisesti menetellään termodynaamisessa formalismissa siten, että aktiivisuus jaetaan kahteen tekijään seuraavasti

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.65)$$

Tässä kaavassa  $x_i$  on komponentin  $i$  mooliosuus liuoksessa ja suuretta  $\gamma_i$  kutsutaan komponentin aktiivisuuskertoimeksi. Kun sijoitetaan määritelmä (3.64) määritelmään (3.65) saadaan tulos

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{id,i} + RT \ln \gamma_i \quad (3.66)$$

missä  $\mu_{id,i}$  on kemiallisen potentiaalin arvo ideaalisessa tai ideaalisen laimeassa liuoksessa, joka vastaa tutkittavaa todellista liuosta. Kaava (3.66) kertoo, että mikäli komponentin  $i$  aktiivisuuskertoimen tunnetaan, sen kemiallinen potentiaali voidaan laskea vastaavan ideaalisen tai ideaalisen laimean liuoksen kemiallisen potentiaalin avulla. Useimmissa tapauksissa termodynaamisessa tarkastelussa ollaankin kiinnostuneita juuri liuoksen komponenttien aktiivisuuskertoimista. Systeemissä, jossa komponentteja käsitellään yhdenvertaisina ja jonka idealisoitu malli on ideaalinen liuos, on eri aktiivisuuskertoimet kuin systeemissä, jossa yksi komponentti on selvästi liuotin ja jonka idealisoitu malli on ideaalisen laimea liuos. Tämä ero johtuu erilaisista kemiallisen potentiaalin standardisopimuksista. Näistä johtuvat seuraavaksi esitettävät aktiivisuuskeroinsopimukset.

### Ensimmäinen aktiivisuuskeroinsopimus

Systeemissä, jossa kaikkia komponentteja pidetään yhdenvertaisina, eli niin sanotussa rationaalisessa systeemissä, kaikkien komponenttien aktiivisuuskertoimille on voimassa sopimus.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (3.67)$$

Tutkitaan, onko tämä sopimus yhtäpitävä ideaalisen liuoksen kemiallisen potentiaalin kaavan (3.40) kanssa. Ideaalisessa liuoksessa

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Rationaalisen systeemin liuoksessa

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Kun  $x_i \rightarrow 1$ , liuos lähestyy puhdasta  $i$ :tä, joten  $\mu_i \rightarrow \mu_i^*$ . Toisaalta yllä olevan kaavan perusteella

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^\theta + RT \lim_{x_i \rightarrow 1} \ln x_i + RT \lim_{x_i \rightarrow 1} \ln \gamma_i = \mu_i^\theta$$

Näin ollen  $\mu_i^\theta = \mu_i^*$  aivan samalla tavalla kuin ideaalisessa liuoksessa. Systeemissä, joka noudattaa ensimmäistä aktiivisuuskeroinsopimusta, on kemialliselle potentiaalille voimassa kaava

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (3.68)$$

Tämän kaavan perusteella voidaan aktiivisuuskertoimia määrittää kokeellisesti, kuten seuraavassa esimerkissä osoitetaan.

Esimerkki 3.6

Alla olevassa taulukossa on esitetty asetonin (as) ja kloroformin (kl) seoksien höyrönpaineita ja –koostumuksia liuosfaasin koostumuksen funktiona lämpötilassa 308 K. Määritä kaikissa tutkituissa liuoksissa komponenttien ensimmäisen aktiivisuuskeroinsopimuksen mukaiset aktiivisuuskertoimet.

$x_{as}$	$y_{as}$	$p / \text{kPa}$
0,0000	0,0000	39,10
0,0821	0,0500	37,26
0,5061	0,5625	34,00
0,9397	0,9715	44,26
1,0000	1,0000	45,93

Taulukossa on annettu asetonin mooliosuus nestefaasissa ( $x_{as}$ ), höyryfaasissa ( $y_{as}$ ) ja kokonaishöyrönpaine ( $p$ ).

Ratkaisu:

Kun komponentti  $i$  liuoksessa on tasapainossa höyrönsä kanssa, niin

$$\mu_i = \mu_{l,i} = \mu_{g,i} = \mu_{g,i}^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

Koska höyryfaasi on ideaalikaasuseos, niin  $p_i = y_i p$ . Näin ollen

$$\mu_{l,i} = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{y_i p}{p^{\circ}} \right) \quad (3.69)$$

Kaavan (3.68) mukaan

$$\mu_{l,i} = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Kun puhdas komponentti on tasapainossa höyrynsä kanssa, on voimassa kaava

$$\mu_i^* = \mu_{g,i}^* = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^{\circ}} \right)$$

Sijoitetaan tämä tulos kaavaan 3.68 jolloin saadaan

$$\mu_{l,i} = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Tämän tuloksen ja yhtälön (3.69) avulla päästään kaavaan

$$\mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p_i^*}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{y_i p}{p^{\circ}} \right)$$

Ratkaistaan aktiivisuuskerroin  $\gamma_i$

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} = \frac{p_i}{p_i(\text{Raoult})} \quad (3.70)$$

missä  $p_i(\text{Raoult})$  on Raoultin lain ennustama höyrynpaine. Kaavan (3.70) perusteella  $i$ :n aktiivisuuskerroin on sen todellisen höyrynpaineen ja Raoultin lain ennusteen suhde. Lasketaan kaavasta (3.70) liuoksen, jossa  $x_{\text{as}} = 0,0821$ , aktiivisuuskertoimet:

$$\gamma_{\text{as}} = \frac{0,0500 \cdot 37,26}{0,0821 \cdot 45,93} = 0,494$$

$$\gamma_{\text{kl}} = \frac{0,9500 \cdot 37,26}{0,9179 \cdot 39,10} = 0,986$$

Samalla tavalla saadaan laskettua seuraava taulukko

$x_{as}$	$\gamma_{as}$	$\gamma_{kl}$
0,0821	0,494	0,986
0,5061	0,823	0,770
0,9397	0,996	0,535

## Toinen aktiivisuuskerronsopimus

Toisen aktiivisuuskerronsopimuksen määrittelevät seuraavat liuotinta A ja liuennutta ainetta  $i$  koskevat raja-arvot

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1 \quad (3.71)$$

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (3.72)$$

Liuennelle aineelle  $i$  yhtälö (3.72) voidaan myös esittää muodossa

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (3.73)$$

Liuotinta A koskeva toinen aktiivisuuskerronsopimus on täsmälleen sama kuin yleinen ensimmäinen aktiivisuuskerronsopimus. Tästä syystä liuottimen kemialliselle potentiaalille on voimassa kaava (3.68)

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (3.74)$$

Liuenneen aineen kemiallisen potentiaalın pitää lähestyä ideaalisen laimean liuoksen arvoa, kun liuosta laimennetaan. Katsotaan, tapahtuuko toisen sopimuksen valossa näin: Ideaalisen laimeassa liuoksessa on voimassa yhtälö (3.50):

$$\mu_i^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) = \mu_{g,i}^o + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^o} \right)$$

missä  $K_i(A)$  on siis  $i$ :n Henryn lain vakio liuottimessa A. Toisen sopimuksen mukaisessa systeemissä

$$\mu_i^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i - RT \ln \gamma_i)$$



$$\begin{aligned}
&= \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) - RT \lim_{x_i \rightarrow 0} \ln \gamma_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \\
&= \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right)
\end{aligned}$$

$\mu_i^{\theta}$  on siis sama molemmissa systeemeissä, kuten pitää ollakin, koska todelliset systeemit lähestyvät laimentaessa ideaalisen laimeita liuoksia. Toisen aktiivisuuserroinsopimuksen mukaan liuenneen aineen kemiallinen potentiaali on siis muotoa

$$\mu_i = \mu_i^{\theta} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (3.75)$$

missä

$$\mu_i^{\theta} = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right) \quad (3.76)$$

missä edelleen  $K_i(A)$  on liuenneen aineen  $i$  Henryn lain vakio liuottimessa A. Kaavojen (3.75) ja (3.76) perusteella voidaan koetuloksista ratkaista 2. sopimuksen mukaisia aktiivisuuskertoimia, kuten seuraavassa laskuesimerkissä osoitetaan.

### Esimerkki 3.7

$n$ -propanolin ( $i$ ) ja veden (A) seoksille 25 °C lämpötilassa on mitattu seuraavat höyrynpaineet:

$x_i$	0	0,02	0,05	0,10	0,20
$p_i$ / mmHg	0	5,05	10,8	13,2	13,6
$p_A$ / mmHg	23,76	23,5	23,2	22,7	21,8

Laske komponenttien toisen sopimuksen mukaiset aktiivisuuskertoimet kyseisissä liuoksissa.

Ratkaisu:

On selvää, että kannattaa valita vesi liuottimeksi ja  $n$ -propanoli liuenneksi aineeksi. Tällä valinnalla vedelle aktiivisuuskertoimet saadaan kaavasta (3.70).

$$\gamma_A = \frac{y_A p}{x_A p_A^*} = \frac{p_A}{p_A(\text{Raoult})}$$

$n$ -propanolille johdetaan uusi kaava. Kun  $i$  liuoksessa on tasapainossa höyrynsä kanssa, niin

$$\mu_i = \mu_{l,i} = \mu_{g,i} = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^{\circ}} \right)$$

Toisaalta kaavojen (3.75) ja (3.76) takia on voimassa kaava

$$\mu_i = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Yhdistämällä kaksi viimeksi kirjoitettua kaavaa saadaan yhtälö

$$\mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{K_i(A)}{p^{\circ}} \right) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_{g,i}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^{\circ}} \right)$$

josta saadaan aktiivisuuskertoimelle kaava

$$\gamma_i = \frac{p_i}{x_i K_i(A)} = \frac{p_i}{p_i(\text{Henry})} \quad (3.77)$$

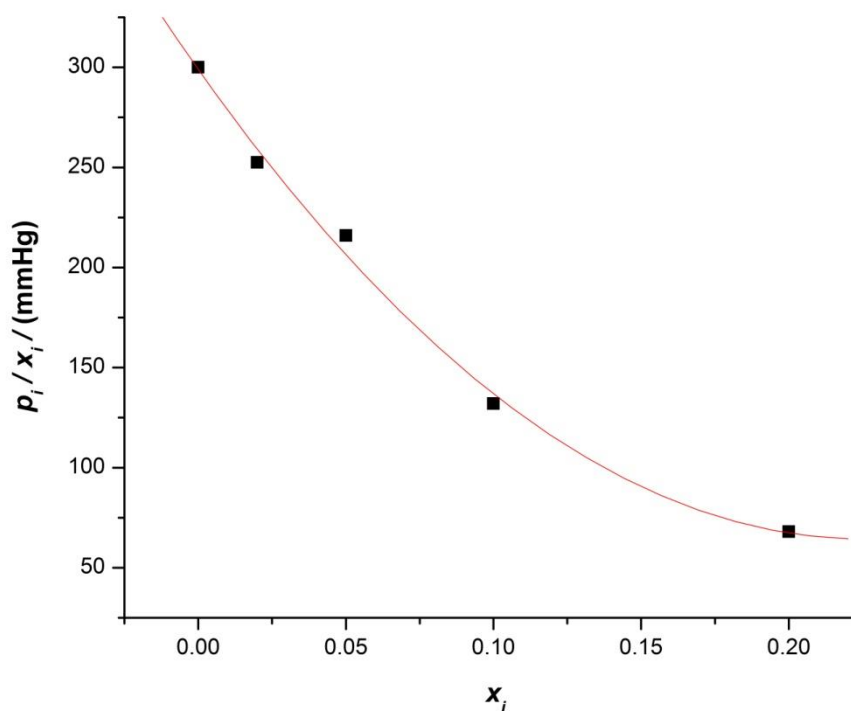
missä  $p_i(\text{Henry})$  on Henryn ennustama höyrynpaine. Liuenneen aineen aktiivisuuskerroin on siis  $i$ :n höyrynpaineen ja Henryn lain ennusteen suhde. Kaavaa (3.77) voidaan käyttää aktiivisuuskertoimien laskemiseen. Koska Henryn lain vakiota ei tunneta, myös se on arvioitava koetuloksista. Liuosta laimennettaessa todelliset liuokset alkavat muistuttaa ideaalisen laimeita liuoksia, joille on voimassa Henryn laki  $p_i = x_i K_i(A)$  tarkkana kaavana. Todellisille liuoksille tämä laki on siis rajalaki, eli niille on voimassa yhtälö

$$K_i(A) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i} \quad (3.78)$$

Tähän kaavaan perustuen voidaan  $K_i(A)$  ratkaista tässäkin tapauksessa. Piirretään suure  $p_i/x_i$   $i$ :n mooliosuuden funktiona ja ekstrapoloidaan saatu kuvaaja arvoon  $x_i = 0$ . Kuvaajan ja  $y$ -akselin leikkauskohta on  $K_i(A)$ .

$x_i$	0,02	0,05	0,10	0,20
$p_i x_i^{-1} / \text{mmHg}$	252,5	216	132	68

Ekstrapolointi on esitetty kuvassa 3.10. Sen perusteella Henryn lain vakioksi tulee arvo  $K_i(A) = 300 \text{ mmHg}$ .



**Kuva 3.10** *n*-propanolin Henryn lain vakion määrittäminen vesiliuoksissa

Lasketaan malliksi aktiivisuuskertoimet liuokselle, jossa  $x_i = 0,02$ :

$$x_A = \frac{p_A}{x_A p_A^*} = \frac{23,5}{0,98 \cdot 23,76} = 1,009$$

$$x_i = \frac{p_i}{x_i K_i(A)} = \frac{5,05}{0,02 \cdot 300} = 0,84$$

Samalla tavalla laskien saadaan seuraava taulukko.

$x_i$	$\gamma_A$	$\gamma_i$
0,02	1,009	0,84
0,05	1,028	0,72
0,10	1,062	0,44
0,20	1,147	0,23

Aina esimerkissä 3.7 kuvattavalla tavalla ei voida määrittää liuoksen aineen toisen sopimuksen mukaisia aktiivisuuskertoimia. Näin on asia varsinkin silloin, jos liuennut aine on kiinteä ja sillä on hyvin pieni höyrnpaine. Liuoksen aineen aktiivisuuskertoimet voidaan kuitenkin aina laskea liuottimen höyrnpaineesta Gibbsin ja Duhemin yhtälön avulla. Johdetaan seuraavaksi kaava, jota laskemisessa tarvitaan. Oletetaan kuitenkin ensin, että mitatuista liuoksen höyrnpaineista on laskettu liuottimelle A aktiivisuuskertoimet, kuten aiemmin on esitetty.

Gibbsin ja Duhemin yhtälön mukaan  $n_A d\mu_A + n_i d\mu_i = 0$ . Kun jaetaan kokonaisainemäärällä, niin seuraa kaava

$$x_A d\mu_A + x_i d\mu_i = 0$$

Differentioidaan kemiallisten potentiaalien lausekkeet (3.74) ja (3.75):

$$d\mu_A = RT d \ln \gamma_A + RT \frac{dx_A}{x_A}$$

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i + RT \frac{dx_i}{x_i}$$

Sijoitetaan ne Gibbsin ja Duhemin yhtälöön:

$$x_A d \ln \gamma_A + dx_A + x_i d \ln \gamma_i + dx_i = 0$$

Edelleen  $dx_A + dx_i = 0$ , koska  $x_i + x_A = 1$ , joten

$$d \ln \gamma_i = -\frac{x_A}{1-x_A} d \ln \gamma_A \quad (3.79)$$

Integroimalla pisteestä 1 pisteeseen 2 saadaan nyt kaava

$$\ln \gamma_i(2) - \ln \gamma_i(1) = - \int_{\ln \gamma_A(1)}^{\ln \gamma_A(2)} \frac{x_A}{1-x_A} d(\ln \gamma_A)$$

Jos pisteessä 1 liuos on puhdas liuotin, niin lopullinen kaava tulee muotoon

$$\ln \gamma_i = - \int_0^{\ln \gamma_A} \frac{x_A}{1-x_A} d(\ln \gamma_A) \quad (3.80)$$

missä on lisäksi merkitty, että  $\gamma_i = \gamma_i(2)$  ja  $\gamma_A = \gamma_A(2)$ . Eri liuottimen mooliosuuksissa  $x_A$  on siis höyrynpainetiedoista ratkaistu  $\gamma_A$ :n arvoja. Piirretään suure  $x_A/(1-x_A)$  suureen  $\ln \gamma_A$  funktiona. Halutaan ratkaista  $(\gamma_i)'$  silloin, kun  $x_i = x'_i = 1 - x'_A$ . Suureen  $\ln \gamma_i$  arvo  $\ln(\gamma_i)'$  on  $x$ -akselin, kuvaajan  $x_A/(1-x_A) = f(\ln \gamma_A)$ ,  $y$ -akselin ja suoran  $x = \ln(\gamma_i)'$  rajoittaman alueen pinta-ala.

Liuenneen aineen pitoisuus liuoksessa voidaan ilmoittaa, kuten tähänkin asti on oletettu, mooliosuutena. Yleisemmin se kuitenkin ilmoitetaan joko molaalisuutena tai konsentraationa (molaarisuutena). Tästä syystä, kun liuonneen aineen kemiallista potentiaalia käytetään esimerkiksi

tasapainotarkasteluissa, se on pystyttävä ilmoittamaan myös molaalisuus- ja molaarisuusasteikolla. Muodollisesti kaavaa (3.75) vastaten voidaan heti kirjoittaa kaavat

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (7.81)$$

$$\mu_i = \mu_{m,i}^\theta + RT \ln \left( \frac{m_i}{m^\circ} \right) + RT \ln \gamma_{m,i} \quad (7.82)$$

$$\mu_i = \mu_{c,i}^\theta + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) + RT \ln \gamma_{c,i} \quad (7.83)$$

Kaavassa (3.82)  $\mu_{m,i}^\theta$  on  $i$ :n kemiallisen potentiaalin standardiarvo molaalisuusasteikolla ja kaavassa (3.83)  $\mu_{c,i}^\theta$  konsentraatioasteikolla. Nämä arvot eivät riipu liuoksen koostumuksesta. Kaavassa (3.82)  $\gamma_{m,i}$  on  $i$ :n molaalisuuskaalan aktiivisuuskerroin ja kaavassa (7.83)  $\gamma_{c,i}$  on konsentraatioskaalan aktiivisuuskerroin. Näissä kaavoissa  $m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  ja  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Koska eri koostumusmuuttujat riippuvat toisistaan, myös eri skaalojen standardiarvot ja aktiivisuuskertoimet ovat yhteydessä toisiinsa. Etsitään seuraavaksi nämä yhteydet. Liuenneen aineen molaalisuudelle on voimassa

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} = \frac{n_i}{n_A M_A} = \frac{x_i}{x_A M_A} \Leftrightarrow x_i = m_i x_A M_A$$

Kaavan (7.81) perusteella

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln \left( \frac{m_i x_A M_A m^\circ}{m^\circ} \right) + RT \ln \gamma_i$$

Vertaamalla tätä kaavaa ja kaavaa (7.82) todetaan, että

$$\mu_{m,i}^\theta = \mu_i^\theta + RT \ln(M_A m^\circ) \quad (3.84)$$

ja että

$$\gamma_{m,i} = x_A \gamma_i \quad (3.85)$$

Kaavoilla (3.84) ja (3.85) voidaan siis molaalisuusasteikon standardiarvo ja aktiivisuuskerroin laskea mooliosuusasteikon arvoista.

Tutkitaan sitten konsentraatioasteikon vastaavia muunnoskaavoja:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n_A V_{m,A} + n_i V_{m,i}} = \frac{x_i}{x_A V_{m,A} + x_i V_{m,i}}$$

missä esimerkiksi  $V_{m,i}$  on  $i$ :n partiaalin moolitilavuus. Kaavan (3.83) perusteella

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_{c,i}^\theta + RT \ln \gamma_{c,i} + RT \ln \left[ \frac{x_i}{x_A V_{m,A} + x_i V_{m,i}} \right] \\ &= \mu_{c,i}^\theta + RT \ln \gamma_{c,i} + RT \ln x_i + RT \ln \left[ \frac{1}{c^\circ (x_A V_{m,A} + x_i V_{m,i})} \right]\end{aligned}\quad (3.86)$$

Mooliosuusasteikon standardiarvolle on voimassa

$$\mu_i^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i)$$

Sijoitetaan tulos (3.86) tähän kaavaan

$$\mu_i^\theta = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \mu_{c,i}^\theta + RT \ln \gamma_{c,i} + RT \ln \left[ \frac{1}{c^\circ (x_A V_{m,A} + x_i V_{m,i})} \right] \right) = \mu_{c,i}^\theta - RT \ln [c^\circ V_m^*(A)]$$

missä  $V_m^*(A)$  on puhtaan liuottimen moolitilavuus ja 2. aktiivisuuskerroinsopimuksen mukaan on voimassa  $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_{c,i} = 1$ , kuten mooliosuusasteikollakin. Siis

$$\mu_{c,i}^\theta = \mu_i^\theta + RT \ln [c^\circ V_m^*(A)] \quad (3.87)$$

Etsitään vielä aktiivisuuskertoimien välinen yhteys. Kaavoista (3.81) ja (3.83) seuraa kaava

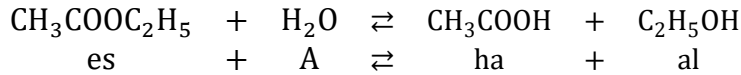
$$\mu_i^\theta + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i = \mu_{c,i}^\theta + RT \ln \gamma_{c,i} + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right)$$

Otetaan huomioon kaava (3.87) seuraa

$$\begin{aligned}\mu_i^\theta + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i &= \mu_i^\theta + RT \ln [c^\circ V_m^*(A)] + RT \ln \gamma_{c,i} + RT \ln \left( \frac{c_i}{c^\circ} \right) \\ \Leftrightarrow \gamma_{c,i} &= \frac{\gamma_i x_i}{c_i V_m^*(A)}\end{aligned}\quad (3.88)$$

## Reaktiotasapaino todellisessa liuoksessa

Tarkastellaan edellä jo käsiteltyä esterin hydrolysoitumisreaktiota



Vesi on liuotin ja muut liuenneita aineita, joille käytetään molaalisuusasteikkoa. Tasapainoehdosta  $\sum \nu_i \mu_i = 0$  seuraa, että

$$\begin{aligned} & \mu_{m,\text{al}}^\theta + RT \ln \gamma_{m,\text{al}} + RT \ln \frac{m_{\text{al}}}{m^\circ} + \mu_{m,\text{ha}}^\theta + RT \ln \gamma_{m,\text{ha}} + RT \ln \frac{m_{\text{ha}}}{m^\circ} \\ & - \mu_{\text{A}}^* - RT \ln \gamma_{\text{A}} - RT \ln x_{\text{A}} - \mu_{m,\text{es}}^\circ - RT \ln \gamma_{m,\text{es}} - RT \ln \frac{m_{\text{es}}}{m^\circ} = 0 \end{aligned} \quad (3.89)$$

Merkitään, että

$$\Delta G_{m,m}^\theta = \mu_{m,\text{al}}^\theta + \mu_{m,\text{ha}}^\theta - \mu_{\text{A}}^* - \mu_{m,\text{es}}^\theta \quad (3.90)$$

Lausekkeessa alaindeksi  $m$  viittaa moolisuureen ja alaindeksi  $m$  molaalisuusasteikkoon. Tasapainovakio molaalisuusasteikolla on muotoa

$$K_{a,m} = \frac{a_m(\text{al})a_m(\text{ha})}{a(\text{A})a_m(\text{es})} = \frac{\gamma_{m,\text{al}} \left(\frac{m_{\text{al}}}{m^\circ}\right) \gamma_{m,\text{ha}} \left(\frac{m_{\text{ha}}}{m^\circ}\right)}{\gamma_{\text{A}} x_{\text{A}} \gamma_{m,\text{es}} \left(\frac{m_{\text{es}}}{m^\circ}\right)} = \frac{\gamma_{m,\text{al}} \gamma_{m,\text{ha}}}{\gamma_{\text{A}} \gamma_{m,\text{es}}} \cdot \frac{m_{\text{al}} m_{\text{ha}}}{x_{\text{A}} m_{\text{es}} m^\circ}$$

eli

$$K_{a,m} = K_\gamma \cdot K_m \quad (3.91)$$

missä  $K_m$  on stoikiometrinen tasapainovakio molaalisuusasteikolla ja määritelty kaavalla

$$K_m = \frac{m_{\text{al}} m_{\text{ha}}}{x_{\text{A}} m_{\text{es}} m^\circ} \quad (3.92)$$

ja missä epäideaalisuuteen liittyy tekijä  $K_\gamma$  jonka määrittelee yhtälö

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{m,\text{al}} \gamma_{m,\text{ha}}}{\gamma_{\text{A}} \gamma_{m,\text{es}}}$$

$K_{a,m}$  on termodynaaminen molaalisuusskaalan aktiivisuuksiin ( $a_m$ ) perustuva tasapainovakio, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta mutta ei liuoksen koostumusmuuttujista. Se, että  $K_{a,m}$  on vakio seuraa kaavasta

$$-RT \ln K_{a,m} = \Delta G_{m,m}^\theta \quad (3.93)$$

joka on saatu yhdistämällä tähän reaktiotasapainoon liittyvät kaavat (3.89), (3.90) ja (3.91).

### 3.8 Liuosten kolligatiiviset ominaisuudet

Liuoksessa liuottimen kemialliselle potentiaalille on voimassa kaava

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A \quad (3.94)$$

Koska  $\mu_A$  on eri suuri kuin puhtaan liuottimen kemiallinen potentiaali ( $\mu_A^*$ ) liuoksen paineessa ja lämpötilassa, liuottimen ominaisuudet liuoksessa ovat erilaisia puhtaaseen liuottimeen verrattuna. Tällaisia termodynaamisia ominaisuuksia kutsutaan liuoksen kolligatiivisiksi ominaisuuksiksi, ja ne riippuvat liuenneen aineen pitoisuudesta liuoksessa. Kolligatiivisia ominaisuuksia ovat liuottimen höyrynpaineen aleneminen, kiehumispisteen kohoaminen, jäätympisteen aleneminen ja liuoksen osmoottinen paine. Nämä ominaisuudet käsitellään seuraavaksi yksityiskohtaisesti.

#### Liuottimen höyrynpaineen alenema liuoksessa

Oletetaan, että liuenut aine on hyvin niukasti haihtuva, eli sen höyrynpaine on hyvin pieni ja että liuoksen yläpuolella on tästä syystä kaasufaasissa vain liuotinta. Etsitään höyrynpaineelle  $p_A$  kaava. Tasapainotilanteessa on nyt voimassa kaava

$$\mu_A = \mu_{g,A} = \mu_{g,A}^o + RT \ln \left( \frac{p_A}{p^o} \right) \quad (3.95)$$

Toisaalta  $\mu_A$  saadaan kaavasta (3.94) ja siinä puhtaan liuottimen kemialliselle potentiaalille on voimassa kaava

$$\mu_A^* = \mu_{g,A}^o + RT \ln \left( \frac{p_A^*}{p^o} \right) \quad (3.96)$$

joka on saatu tarkastelemalla puhtaan liuottimen faasitasapainoa. Kaavoista (3.94) – (3.96) seuraa

$$\mu_{g,A}^o + RT \ln \left( \frac{p_A}{p^o} \right) + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A = \mu_{g,A}^o + RT \ln \left( \frac{p_A^*}{p^o} \right)$$

eli kaava

$$p_A = \gamma_A x_A p_A^* \quad (3.97)$$

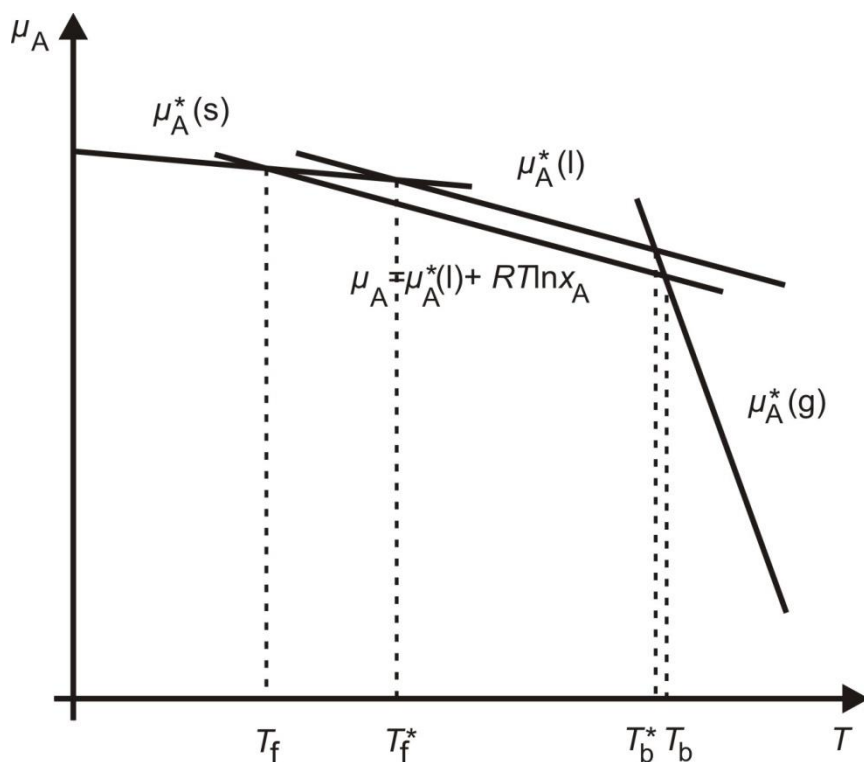
Näin ollen höyrynpaineen alenemalle on voimassa

$$\Delta p = p_A^* - p_A = (1 - \gamma_A x_A) p_A^* \quad (3.98)$$



### Liuottimen jäätymispisteen alenema ja kiehumispisteen kohoama liuoksessa

Kun liuennutta ainetta lisätään liuottimeen, liuottimen jäätymispiste alenee ja kiehumispiste kohoaa puhtaaseen liuottimeen verrattuna. Teoreettisesti merkittävä kuva 3.11 kertoo, miksi nämä muutokset liittyvät liuottimen kemiallisen potentiaalin alenemaan siirryttäessä puhtaasta liuottimesta liuokseen.



**Kuva 3.11** Liuottimen kemiallisen potentiaalin aleneman vaikutus liuoksen sulamis- ja kiehumispisteisiin.

Kuvassa on esitetty puhtaan liuottimen kemiallinen potentiaali eri faaseissa lämpötilan funktiona. Matalissa lämpötiloissa kiinteä faasi on pysyvin, joten tällöin  $\mu_A^*(s)$  on pienin. Sulamispisteessä  $T_f^*$  kiinteän faasin ja nesteen kemialliset potentiaalit ovat samat  $\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l)$ . Sen jälkeen nestefaasi pysyy stabiileimpana, kunnes kiehumispisteessä  $T_b^*$  kaasufaasin ja nestefaasin kemialliset potentiaalit tulevat samoiksi eli  $\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$ . Tämän lämpötilan jälkeen kaasufaasi on stabiilein. Olomuotojen kemiallisen potentiaalin käyristä kiintefaasin käyrä on loivin ja kaasufaasin käyrä jyrkin, koska käyrien kulmakertoimet kytkeytyvät faasin entropiaan yhtälöllä

$$\frac{d\mu^*}{dT} = -S_m^*$$

ja koska  $S_m^*(s) < S_m^*(l) < S_m^*(g)$ . Liuoksen kaikissa lämpötiloissa

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A < \mu_A^*$$

$\mu_A$  on aina  $\mu_A^*(l)$ :n alapuolella kuvassa 3.11. Kuten kuvasta käy ilmi liuottimen jäätymispiste  $T_f$  liuoksessa on matalampi kuin puhtaan liuottimen  $T_f^*$  ja kiehumispiste  $T_b$  on korkeampi kuin puhtaan liuottimen  $T_b^*$ . Käyrien jyrkkyyksistä johtuu, että jäätymispisteen alenema

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad (3.99)$$

on suurempi kuin kiehumispisteen kohoama

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (3.100)$$

Johdetaan seuraavaksi lauseke jäätymispisteen alenemalle. Johdossa oletetaan, että liuoksesta jäätyy vain liuotin. Siinä lämpötilassa, jossa liuotin alkaa saostua, sen kemiallinen potentiaali liuoksessa on sama kuin puhtaan kiinteän liuottimen eli on voimassa kaava

$$\mu_A^*(s, T_f) = \mu_A(T_f) = \mu_A^*(l, T_f) + RT_f \ln \gamma_A x_A \quad (3.101)$$

Merkitään liuottimen A moolista sulamisreaktion Gibbsin energiaa symbolilla  $\Delta G_{\text{fus}}(T_f)$ . Tällöin

$$\Delta G_{\text{fus}}(T_f) = \mu_A^*(l, T_f) - \mu_A^*(s, T_f) \quad (3.102)$$

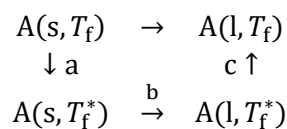
Kaavojen (3.101) ja (3.102) perusteella

$$\Delta G_{\text{fus}}(T_f) = -RT_f \ln \gamma_A x_A \quad (3.103)$$

Toisaalta

$$\Delta G_{\text{fus}}(T_f) = \Delta H_{\text{fus}}(T_f) - T_f \Delta S_{\text{fus}}(T_f) \quad (3.104)$$

Etsitään lausekkeet suureille  $\Delta H_{\text{fus}}(T_f)$  ja  $\Delta S_{\text{fus}}(T_f)$ . Tutkitaan siis reaktiota  $A(s, T_f) \rightarrow A(l, T_f)$ . Se voidaan suorittaa kiertoteitse seuraavalla tavalla:



Eri vaiheiden entalpioille ja entropioille ovat voimassa kaavat:

$$\begin{cases} \Delta H_{m,a} = \int_{T_f}^{T_f^*} C_{p,m}(s) dT \\ \Delta S_{m,a} = \int_{T_f}^{T_f^*} \frac{C_{p,m}(s) dT}{T} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta H_{m,b} = \Delta H_{\text{fus}}(T_f^*) \\ \Delta S_{m,b} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{T_f^*} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta H_{m,c} = \int_{T_f^*}^{T_f} C_{p,m}(l) dT \\ \Delta S_{m,c} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{C_{p,m}(l) dT}{T} \end{cases}$$

Näin ollen reaktioentalpialle saadaan

$$\Delta H_{\text{fus}}(T_f) = - \int_{T_f^*}^{T_f} C_{p,m}(s) dT + \Delta H_{\text{fus}}(T_f^*) + \int_{T_f^*}^{T_f} C_{p,m}(l) dT$$

eli

$$\Delta H_{\text{fus}}(T_f) = \Delta H_{\text{fus}}(T_f^*) + \int_{T_f^*}^{T_f} \Delta C_{p,m} dT \quad (3.105)$$

missä

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(l) - C_{p,m}(s) \quad (3.106)$$

Reaktioentropialle vastaavasti saadaan

$$\Delta S_{\text{fus}}(T_f) = \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{T_f^*} + \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} \quad (3.107)$$

Ottamalla huomioon tulokset (3.105) ja (3.107) kaavassa (3.104) saadaan yhtälö

$$\Delta G_{\text{fus}}(T_f) = \Delta H_{\text{fus}}(T_f^*) + \int_{T_f^*}^{T_f} \Delta C_{p,m} dT - T_f \left[ \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{T_f^*} + \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} \right] \quad (3.108)$$

Oletetaan edelleen kaavassa (3.106), että  $C_{m(l)}$  ja  $C_{p,m(s)}$  eivät riipu lämpötilasta. Tällöin kaavan (3.108) integroinnit voidaan helposti suorittaa ja saadaan tulos

$$\Delta G_{\text{fus}}(T_f) = \Delta H_{\text{fus}}(T_f^*) \left( 1 - \frac{T_f}{T_f^*} \right) + \Delta C_{p,m} (T_f - T_f^*) - T_f \Delta C_{p,m} \ln \left( \frac{T_f}{T_f^*} \right) \quad (3.109)$$

Sijoitetaan tämä tulos yhtälöön (7.101) ja ratkaistaan suure  $\ln \gamma_A x_A$ :

$$\ln \gamma_A x_A = - \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{R} \cdot \left( \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} \right) - \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \cdot \frac{(T_f - T_f^*)}{T_f} + \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \ln \frac{T_f}{T_f^*} \quad (3.110)$$

Kaavasta (7.110) voidaan ratkaista liuottimen jäätymispiste ( $T_f$ ) liuoksessa, jossa liuottimen mooliosuus on  $x_A$ . Kaava on kuitenkin hyvin monimutkainen, joten käytännön laskuja varten sitä on yksinkertaistettava. Laimeissa liuoksissa lämpökapasiteettitermit kaavassa (3.110) voi jättää huomiotta. Laimeissa liuoksissa  $\gamma_A$  on myös likimain yksi. Tällöin

$$\ln x_A = - \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{R} \cdot \left( \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} \right) \quad (3.111)$$

Laimeissa liuoksissa edelleen jäätymispisteen alenema ( $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ ) on paljon pienempi kuin  $T_f^*$ . Tällöin  $T_f^* T_f \cong (T_f^*)^2$ , joten (3.111) kaava tulee muotoon

$$\ln x_A = - \frac{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)}{R} \cdot \frac{\Delta T_f}{(T_f^*)^2} \quad (3.112)$$

Liuottimen mooliosuus on käytännössä hankala koostumusmuuttuja. Parempi on esimerkiksi liuenneen aineen molaalisuus  $m_i$ . Nämä kaksi koostumusmuuttujaa ovat laimeissa liuoksissa yhteydessä toisiinsa kaavalla

$$\ln x_A = \ln(1 - x_i) \cong -x_i \cong -\frac{n_i}{n_A} = -\frac{n_i}{\frac{W_A}{M_A}} = -m_i M_A \quad (3.113)$$

missä on käytetty funktion  $\ln(1-x_i)$  MacLaurinin sarjaa, joka on esitetty luentomonisteen osan 1 yhtälössä (0.8). Kaavasta (3.112) saadaan huomioonottamalla tulos (3.113) yhtälö

$$\Delta T_f = \frac{RM_A(T_f^*)^2}{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)} m_i = K_f m_i \quad (3.114)$$

Kaavassa (3.114) on vakioyhdistelmälle  $K_f$  annettu oma nimi. Se on liuottimen kryoskooppinen vakio.  $K_f$  voidaan siis laskea muista liuottimen ominaisuuksista kaavalla

$$K_f = \frac{RM_A(T_f^*)^2}{\Delta H_{\text{fus}}(T_f^*)} \quad (3.115)$$

Lasketaan vedelle  $K_f$  malliksi:

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,018015 \text{ kg mol}^{-1} (273,15 \text{ K})^2}{6008 \text{ J mol}^{-1}} = 1,860 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Kaavan (3.114) ja  $K_f(\text{H}_2\text{O})$ -arvon perusteella 0,1 molaalinen vesiliuos jäätyy noin  $-0,19 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa.

Tutkitaan sitten kiehumispisteen kohoamaa. Oletetaan, että liuotin on ainoa liuoksen haihtuva komponentti. Liuos kiehuu silloin, kun liuoksen höyrynpaine on yhtä suuri kuin ulkoinen paine. Jos liuennut aine ei haihdu, höyrynpaineen määrää liuottimen höyrynpaine. Jos ulkoinen paine on standardipaine  $p^0 = 101,325 \text{ kPa}$ , liuos kiehuu sen normaalikiehumispisteessä  $T_b$ . Tässä lämpötilassa liuottimen A kemiallinen potentiaali on sama nestefaasissa ja kaasufaasissa, eli on voimassa kaava

$$\mu_A^*(g) = \mu_A = \mu_A^*(l) + RT_b \ln \gamma_A x_A \quad (3.116)$$

Merkitään  $\Delta G_{\text{vap}} = \mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)$ . Tällöin

$$RT_b \ln \gamma_A x_A = \Delta G_{\text{vap}}(T_b) \quad (3.117)$$

Aivan kuten jäätymispisteen aleneman tapauksessa voidaan kaavasta (3.117) liikkeelle lähtien johtaa kaava, josta  $T_b$  voidaan laskea liuottimen mooliosuudesta ja muista liuottimen

ominaisuuksista. Kaavaa (3.114) vastaava yksinkertaistettu lopputulos on kiehumispisteen kohoaman tapauksessa muotoa

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = \frac{RM_A(T_b^*)^2}{\Delta H_{\text{vap}}(T_b^*)} m_i = K_b m_i \quad (3.118)$$

Vakioita  $K_b$  kutsutaan liuottimen ebullioskoopiseksi vakioksi ja se saadaan liuottimen ominaisuuksista kaavalla

$$K_b = \frac{RM_A(T_b^*)^2}{\Delta H_{\text{vap}}(T_b^*)} \quad (3.119)$$

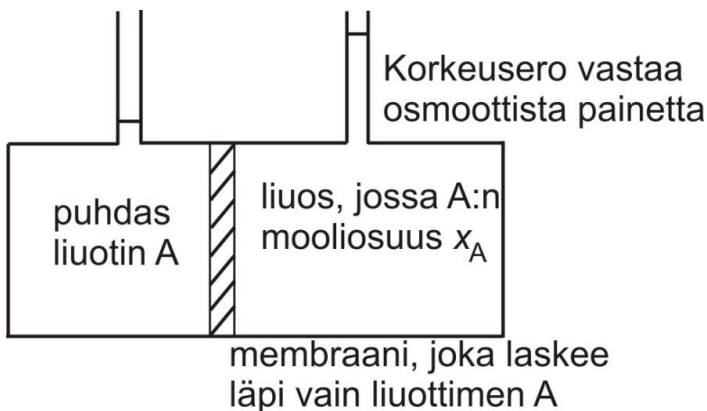
Lasketaan vedelle  $K_b$ :n arvo

$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,018015 \text{ kg mol}^{-1} (373,15 \text{ K})^2}{40660 \text{ J mol}^{-1}} = 0,5129 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Tämän arvon perusteella esimerkiksi 1,0 molaalinen sokeriliuos kiehuu noin 100,5 °C lämpötilassa.

### Osmoottinen paine

Tarkastellaan kuvan 3.12 koejärjestelyä, jolla liuoksen osmoottinen paine saadaan näkyviin.



**Kuva 3.12.** Osmoottisen paineen mittaamisessa käytetty laitteisto.

Alussa lisätään molemmille puolille membraania nestettä niin paljon, että nestepatsaat nousevat samalle korkeudelle kummassakin kapillaariputkessa. Puhtaasta liuottimesta alkaa virrata nestettä liuokseen, koska liuottimen kemiallinen potentiaali liuoksessa on pienempi kuin puhtaassa liuottimessa. Tästä virtauksesta johtuen nestepinta nousee liuksenpuoleisessa kapillaariputkessa ja laskee liuottimenpuoleisessa. Tasapainotilanteessa näiden nestepintojen välille jää korkeusero, joka vastaa paine-eroa liuosten välillä. Tätä painetta kutsutaan liuksen osmoottiseksi paineeksi  $\pi$ . Se on arvioitavissa hydrostaattisena paineena nestepintojen korkeuserosta kapillaariputkissa. Virtaus pysähtyy tasapainotilaan, koska liuoksessa liuottimen kemiallinen potentiaali kasvaa vastaamaan puhtaan liuottimen kemiallista potentiaalia. Tämän kasvamisen aiheuttaa liuksen paineen kasvaminen. Etsitään lauseke, jonka avulla osmoottinen paine voidaan ratkaista liuksen koostumusmuuttujista. Tasapainotilassa

$$\mu_A^*(T, p) = \mu_A(T, p + \pi) \quad (3.120)$$

Toisaalta

$$\mu_A(T, p + \pi) = \mu_A^*(T, p + \pi) + RT \ln \gamma_A x_A \quad (3.121)$$

Kaavoista (3.120) ja (3.121) seuraa

$$RT \ln \gamma_A x_A = -[\mu_A^*(T, p + \pi) - \mu_A^*(T, p)] \quad (3.122)$$

Koska  $(\partial \mu^* / \partial p)_T = V_m^*$ , niin seuraava kaava voidaan johtaa, jos liuottimen moolitilavuus  $[V_m^*(A)]$  ei paljon riipu paineesta:

$$\mu_A^*(T, p + \pi) - \mu_A^*(T, p) = V_m^*(A)(p + \pi - p) = V_m^*(A)\pi \quad (3.123)$$

Kaavoista (3.122) ja (3.123) seuraa lauseke

$$RT \ln \gamma_A x_A = -V_m^*(A)\pi \quad (3.124)$$

Laimeissa liuksissa edelleen

$$\ln \gamma_A x_A \cong \ln x_A = \ln(1 - x_i) \approx -x_i$$

Tällöin kaavasta seuraa osmoottiselle paineelle kaava

$$\pi = \frac{RT x_i}{V_m^*(A)} \quad (3.125)$$

Kaavaa voi edelleen sieventää:

$$\pi \cong \frac{RT}{V_m^*(A)} \cdot \frac{n_i}{n_A} \cong \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \quad (3.126)$$

Kaavaa (3.126) kutsutaan van't Hoffin yhtälöksi.

Esimerkki 3.8

Mikä on sellaisen ruokosokeriliuoksen osmoottinen paine, joka sisältää 0,5 painoprosenttia sokeria ja jonka lämpötila on 20 °C. Veden tiheys 20 °C lämpötilassa on 0,998 g cm<sup>-3</sup>.

Ratkaisu:

Oletetaan liuoksen massa  $w(\text{liuos}) = 1000 \text{ g}$ . Tällöin  $w_A = 995 \text{ g}$  ja  $w_{\text{sokeri}} = w_s = 5 \text{ g}$ . Sokerin molekyylikaava  $C_{12}H_{22}O_{11}$  joten  $M_s = 342 \text{ g mol}^{-1}$ . Nyt siis

$$n_s = \frac{5 \text{ g}}{342 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0146 \text{ mol}$$

Kaavan (3.126) mukaan

$$\pi \cong \frac{RT}{V_m^*(A)} \cdot \frac{n_s}{n_A}$$

Nyt tässä yhtälössä

$$n_A V_m^*(A) = \frac{w_A}{M_A} V_m^*(A) = \frac{w_A}{\rho_A}$$

joten

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{RT}{V_m^*(A)} \cdot \frac{n_s}{n_A} = \frac{RT}{w_A} \cdot \rho_A n_s \\ &= \frac{8,3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,995 \text{ kg}} \cdot 998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,0146 \text{ mol} \\ &= 36,3 \text{ kPa} (\cong 3,7 \text{ m H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

Osmoottinen paine on siis hyvin suuri.



Koska jo pienet pitoisuudet aikaansaavat mitattavissa olevia osmoottisia paineita, näitä mittauksia käytetään usein makromolekyylien moolimassojen määrittämiseen. Näissä määrittämissä on käytettävä koostumusmuuttujana sellaista konsentraatiota, jonka laskemiseen moolimassaa ei tarvita eli liuenneen aineen  $i$  massakonsentraatiota  $c_w(i)$  ( $= c_w$ ). Se saadaan kaavasta

$$c_w = \frac{w_i}{V} \quad (3.127)$$

Moolimassaa tällä tavalla määritettäessä ajatellaan useimmiten, että osmoottinen paine on seuraava funktio makromolekyylin  $i$  massakonsentraatiosta  $c_w(i)$  ( $= c_w$ ):

$$\pi = RT(M_i^{-1}c_w + A_2c_w^2 + A_3c_w^3 + \dots) \quad (3.128)$$

Pienillä massakonsentraatioilla tämän yhtälön on oltava yhtä pitävä van't Hoffin yhtälön (3.126) kanssa. Näin ollen on oltava voimassa seuraava raja-arvolauseke:

$$\lim_{c_w \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_w} = \frac{RT}{M_i} \quad (3.129)$$

Tähän lausekkeeseen makromolekyylin  $i$  moolimassan määrittäminen voidaan perustaa: Lasketaan mittaustuloksista eri massakonsentraatioissa suureen  $\pi/c_w$  arvoja ja piirretään ne  $c_w$ :n funktiona. Ekstrapoloidaan kuvaaja arvoon  $c_w = 0$ . Tällöin  $y$ -akselilta saadaan raja-arvo  $RT/M_i$ , josta moolimassa voidaan ratkaista.

## 4 Kahden komponentin faasidiagrammit

Tutkitaan, missä tapauksissa kahden komponentin systeemin tilat voidaan esittää tasopiirroksena. Gibbsin faasisäännön [katso yhtälö (2.4)] nojalla  $F = C - P + 2 = 4 - P$ . Jos faaseja on yksi,  $F = 3$ . On siis kiinnitettävä joko lämpötila tai paine, jotta vapausasteita olisi enintään 2 ja tilanne voitaisiin esittää tasossa. Tutkitaan kahden komponentin faasidiagrammeja eri tilanteissa.

### 4.1 Neste-höyryfaasitasapaino

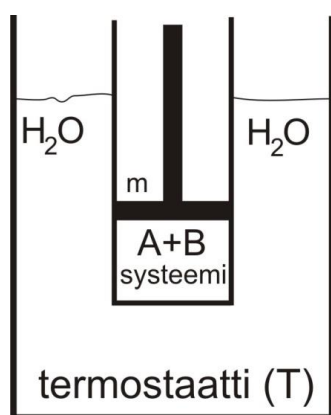
Faasidiagrammia laadittaessa on siis joko painetta tai lämpötilaa pidettävä vakiona. Tutkitaan ensin diagrammeja, joissa lämpötila on vakio eli paine-koostumusdiagrammeja ( $p$ - $x$ -diagrammeja) ja sitten diagrammeja, joissa paine on vakio, eli lämpötila-koostumusdiagrammeja ( $T$ - $x$ -diagrammeja).

## Paine-koostumusdiagrammi

Tarkastellaan nesteitä A ja B. Kuvitellaan, että ne muodostavat kaikissa koostumuksissa ideaalisia liuoksia. Faasidiagrammissa systeemin paine  $p$  esitetään esimerkiksi aineen A kokonaismooliosuuden  $x_A$  funktiona. Mooliosuus  $x_A$  on siis määritelty kaavalla

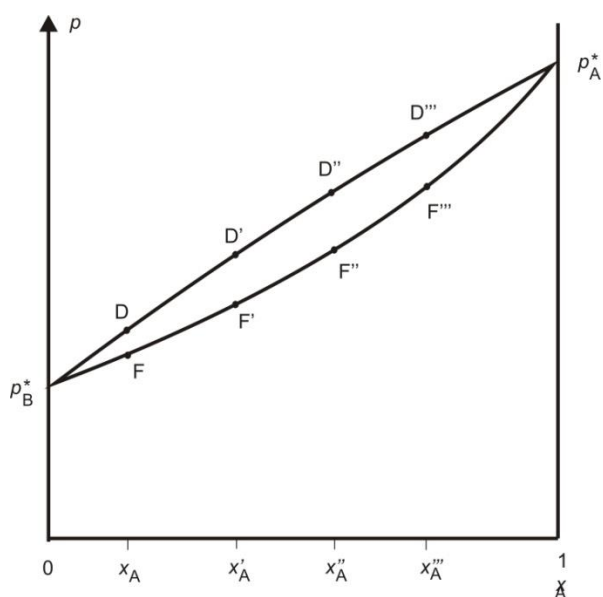
$$x_A = \frac{n_{l,A} + n_{g,A}}{n_{l,A} + n_{g,A} + n_{l,B} + n_{g,B}} \quad (4.1)$$

Faasidiagrammi voidaan määrittää kuvan 4.1 koejärjestelyllä.



**Kuva 4.1** Mittausjärjestely, jolla paine-koostumusfaasidiagrammi määritetään.

Aluksi männän aiheuttama paine  $p$  on niin suuri, että systeemi on kokonaan nesteenä. Tätä tilaa edustavat pisteen D yläpuolella koostumuksessa, jossa A:n mooliosuus on  $x_A$  olevat pisteet kuvan 4.2 faasidiagrammihahmotelmassa.



**Kuva 4.2** Binaarisen systeemin  $p$ - $x$ -diagrammin laatimisen alkuvaiheet.

Sitten painetta lasketaan. Pisteessä D alkaa höyryä ensi kerran muodostua. Nesteen koostumus on edelleen  $x_A$ . Höyryn koostumus saadaan Raoultin laista:  $x_A = x_{1,A}p_A^*$  ja  $x_B = x_{1,B}p_B^*$ , joten mooliosuudet kaasufaasissa ovat seuraavat:

$$x_{g,A} = \frac{x_{1,A}p_A^*}{p} \quad \text{ja} \quad x_{g,B} = \frac{x_{1,B}p_B^*}{p}$$

Jos  $p_A^* > p_B^*$ , höyry on rikkaampi A:n suhteen kuin neste, koska

$$\frac{x_{g,A}}{x_{g,B}} = \frac{x_{1,A}p_A^*}{x_{1,B}p_B^*} \quad (4.2)$$

Jos painetta edelleen alennetaan, yhä enemmän nestettä höyrystyy. Pisteessä F viimeiset nestepisarat höyrystyvät. Höyryn koostumus on tällöin  $x_A$ . Pisteet D:n ja F:n välissä edustavat kaksifaasialuetta. Suorittamalla sarja edellä kuvattuja mittauksia eri koostumuksilla saadaan diagrammihahmotelmaa 4.2 jatkettua kuvan osoittamalla tavalla. Ratkaistaan aluksi kuvaajan D–D'–D''–D''' yhtälö. Näissä pisteissä höyryä alkaa muodostua painetta alennettaessa, joten pisteet edustavat nesteen koostumusta. Kokonaispaineelle  $p$  on voimassa:

$$p = p_A + p_B = x_{1,A}p_A^* + x_{1,B}p_B^* = x_{1,A}p_A^* + (1 - x_{1,A})p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_{1,A}$$

Siis kuvaaja D–D'–D''–D''' on  $x_{1,A}$ :n suhteen suora, jonka yhtälö on

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_{1,A} \quad (4.3)$$

Ratkaistaan sitten kuvaajan F–F'–F''–F''' yhtälö. Näissä pisteissä viimeiset nestepisarat poistuvat painetta alennettaessa, joten pisteet edustavat höyryn koostumusta. Kaavasta (4.3) seuraa

$$x_{1,A} = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (4.4)$$

Toisaalta kaavan (4.2) nojalla

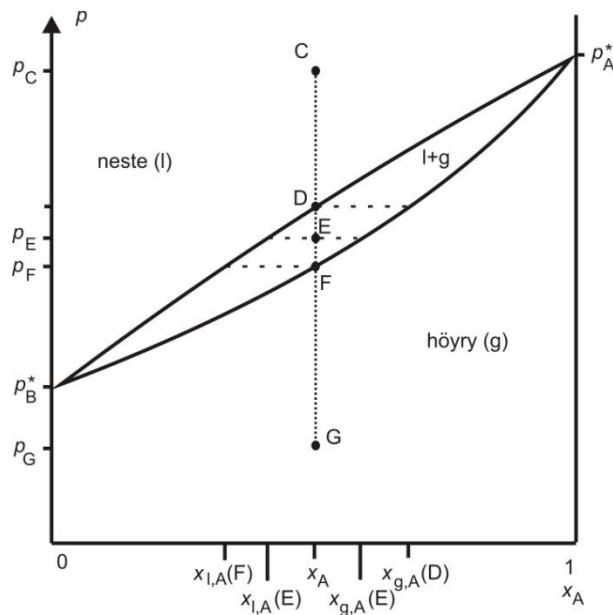
$$\begin{aligned} \frac{x_{g,A}}{1 - x_{g,A}} &= \frac{p_A^*}{p_B^*} \cdot \frac{x_{1,A}}{1 - x_{1,A}} \\ \Leftrightarrow p_B^* x_{g,A} (1 - x_{1,A}) &= p_A^* x_{1,A} (1 - x_{g,A}) \\ \Leftrightarrow p_B^* x_{g,A} - p_B^* x_{g,A} x_{1,A} &= p_A^* x_{1,A} - p_A^* x_{g,A} x_{1,A} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow x_{1,A} = \frac{p_B^* x_{g,A}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{g,A}} \quad (4.5)$$

Kaavojen (4.4) ja (4.5) perusteella

$$\begin{aligned} \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} &= \frac{p_B^* x_{g,A}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{g,A}} \\ \Leftrightarrow p &= \frac{p_A^* p_B^* x_{g,A} - (p_B^*)^2 x_{g,A}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{g,A}} + p_B^* \\ \Leftrightarrow p &= \frac{p_A^* p_B^* x_{g,A} - (p_B^*)^2 x_{g,A} + p_A^* p_B^* + (p_B^*)^2 x_{g,A} - p_A^* p_B^* x_{g,A}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{g,A}} \\ p &= \frac{p_B^* p_A^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{g,A}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Yhtälö (4.6) esittää siis kokonaispaineen A:n höyryfaasin mooliosuuden funktiona. Saatu lopullinen faasidiagrammi on esitetty kuvassa 4.3.



**Kuva 4.3** Binaarisen systeemin valmis  $p$ - $x$ -diagrammi.

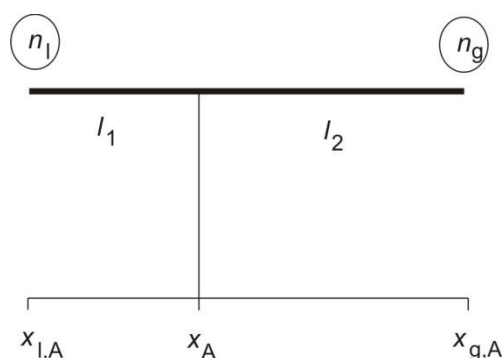
Sen perusteella tarkastellaan, mitä tapahtuu, kun painetta alennetaan lähtemällä liikkeelle pisteestä C, jossa systeemi on kokonaan nesteenä. Pisteessä D höyryä alkaa muodostua. Paine on tällöin  $p_D$ . Höyrinpainetta kaasufaasin koostumuksen funktiona on esitetty höyrykäyrällä. Sieltä voidaan lukea, että höyrinpainetta  $p_D$  kaasufaasin koostumus on  $x_{g,A}(D)$ . Painetta edelleen alennettaessa tullaan höyry- ja nestekäyrän väliselle kaksifaasialueelle. Gibbsin faasisäännön perusteella tällä alueella

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

eli vapausasteiden lukumäärä on kaksi. Lämpötila on aina  $p$ - $x$ -diagrammin mittauksissa vakio. Jos lisäksi paine on sidottu johonkin vakioarvoon, systeemi on täsmälleen määrättyssä tilassa. Koostumukset eri faaseissa ovat tässä tapauksessa diagrammista ratkaistavissa. Esimerkiksi pisteessä E paine on  $p_E$  ja höyrykäyrältä saadaan höyryn koostumukseksi  $x_{g,A}(E)$  ja nestekäyrältä nesteen koostumukseksi  $x_{l,A}(E)$ . Kaksifaasialueella faasidiagrammista saadaan muutakin. Faasien suhteelliset ainemäärät voidaan ratkaista vipusäännöllä, joka seuraavaksi kuvataan. Merkitään kaasufaasin kokonaisainemäärä on

$$n_g = n_{g,A} + n_{g,B}$$

ja nestefaasin  $n_l = n_{l,A} + n_{l,B}$ . ”Vipu” piirretään kuvaajaan seuraavalla sivulla olevassa kuvassa 4.4 osoitetulla tavalla.



**Kuva 4.4** Vipusäännön käyttäminen kaksifaasialueella faasidiagrammissa.

Janan pituus kaksifaasialueella on vipu, jossa painoja ovat faasien ainemäärät, ja vivun tukipiste on kokonaiskoostumuksen piste. Vipu on tasapainossa silloin, kun

$$l_1 n_l = l_2 n_g \text{ eli } (x_A - x_{l,A}) n_l = (x_{g,A} - x_A) n_g$$

$$\Rightarrow \frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{g,A} - x_A}{x_A - x_{l,A}} \quad (4.7)$$

Vipusääntö voidaan todistaa seuraavasti:

$$x_A = \frac{n_A}{n_l + n_g} \Leftrightarrow n_A = (n_l + n_g)x_A$$

Toisaalta

$$n_A = n_{l,A} + n_{g,A} = x_{l,A}n_l + x_{g,A}n_g \Rightarrow x_{l,A}n_l + x_{g,A}n_g = x_A n_l + x_A n_g$$

$$\Leftrightarrow (x_A - x_{1,A})n_l = (x_{g,A} - x_A)n_g \Leftrightarrow \frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{g,A} - x_A}{x_A - x_{1,A}}$$

Painetta edelleen alennettaessa kaksifaasialueella kuvan 4.3  $p$ - $x$ -diagrammissa viimeiset nestepisarat poistuvat pisteessä F. Niiden koostumus saadaan nestekäyrältä kohdasta  $x_{1,A}(F)$ . Pisteestä F jälkeen alennetaan pelkästään kaasufaasin painetta ja esimerkiksi pisteessä G kaasuseos on paineessa  $p_G$  ja kaasuseoksessa A:n mooliosuus on  $x_A$

### Lämpötila-koostumusdiagrammi

Ideaalisiin liuoksiin liittyvä  $T$ - $x$ -diagrammi standardipaineessa  $p^0$  voidaan laskennallisesti laatia seuraavasti. Puhtaiden komponenttien höyrynpaineen lämpötilariippuvuus saadaan Clausiuksen ja Clapeyronin yhtälöstä (2.20). Sen perusteella komponenteille A ja B ovat voimassa kaavat:

$$p_A^* = p_A^*(T) = p^0 e^{-\frac{\Delta H_{\text{vap},A}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b,A}^*} \right)} \quad (4.8)$$

$$p_B^* = p_B^*(T) = p^0 e^{-\frac{\Delta H_{\text{vap},B}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b,B}^*} \right)} \quad (4.9)$$

Kokonaispainelle  $p^0$  on täten voimassa yhtälö

$$p^0 = p_A + p_B = x_{1,A}p_A^* + x_{1,B}p_B^* = x_{1,A}p_A^* + (1 - x_{1,A})p_B^*$$

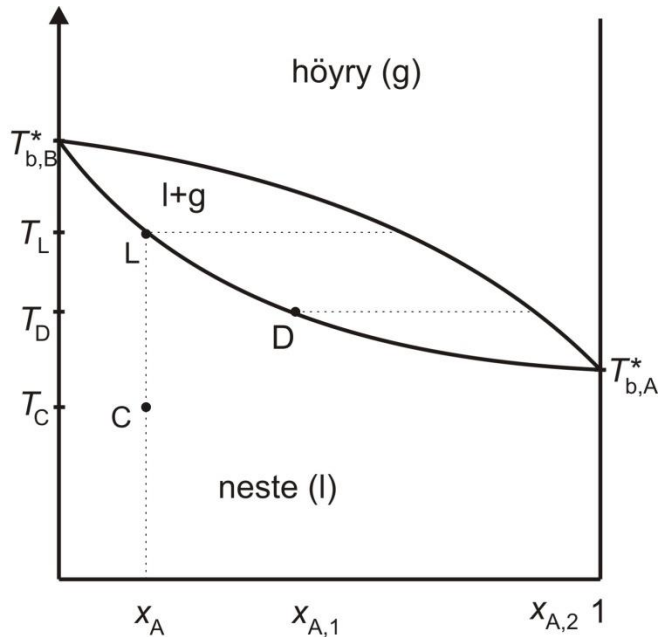
Ratkaistaan  $x_{1,A}$ :

$$x_{1,A} = \frac{p^0 - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (4.10)$$

Höyryfaasin mooliosuus saadaan taas kaavasta

$$x_{g,A} = \frac{p_A}{p^0} = \frac{x_{1,A}p_A^*}{p^0} = \frac{p_A^*}{p^0} \cdot \frac{p^0 - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (4.11)$$

Faasidiagrammia varten voi siis lämpötilojen  $T_{b,A}^*$  ja  $T_{b,B}^*$  välisellä lämpötila-alueella (kaksifaasialueella) laskea ensin komponenttien höyrynpaineet eri lämpötiloissa kaavoista (4.8) ja (4.9). Sen jälkeen tiettyä lämpötilaa vastaava nestefaasin koostumus saadaan kaavasta (4.10) ja kaasufaasin kaavasta (8.11). Kun eri lämpötiloissa lasketaan näitä koostumuksia ja esitetään ne lämpötilan funktiona, saadaan systeemin  $T$ - $x$ -diagrammi. Tällä tavalla laskettu tai kokeellisesti mitattu ideaalisen systeemin  $T$ - $x$ -diagrammi on esitetty kuvassa 4.5.

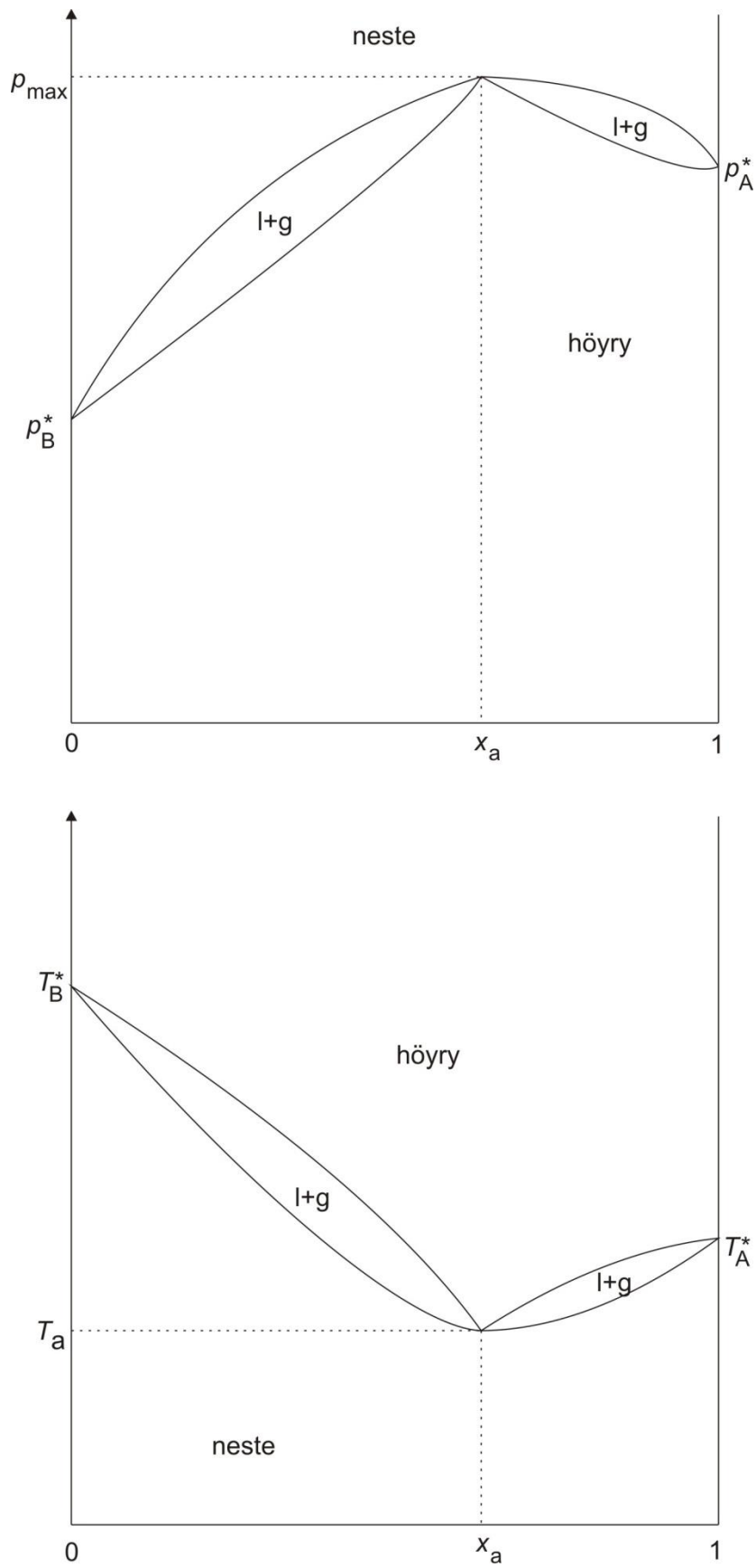


**Kuva 4.5.** Ideaalisen systeemin  $T$ - $x$ -diagrammi (paine on vakio).

Kuvan 4.5 avulla voidaan esittää jakotislauksen periaate. Tarkastellaan liuosta, jonka lämpötila on  $T_C$  ja jossa A:n mooliosuus on  $x_A$ . Liuosta kuumennettaessa se alkaa kiehua lämpötilassa  $T_L$ . Jos ensin muodostunut kaasu tiivistetään nesteeksi, tämän koostumus on  $x_{A,1}$ . Jos tätä nestettä edelleen kuumennetaan, se kiehuu lämpötilassa  $T_D$  ja muodostuneen kaasun koostumus on  $x_{A,2}$ . Toistamalla vielä kondensoimis- ja höyrystämisoperaatiota saadaan lopulta tisleestä puhdas A. Suurin mahdollinen rikastuminen saadaan aina kondensoimalla erä tislauksesta ensin muodostunutta höyryä. Jokaisen tislauksaskelen maksimirikastumisen sanotaan edustavan yhtä teoreettista tasoa. Tislaukskolonni pakataan täytkekappaleilla siten, että siinä tapahtuu useita kondensoitumisia ja höyrystymisiä ja siten siinä on useita teoreettisia tasoja.

### Epäideaalisten liuosten $p$ - $x$ -diagrammi ja $T$ - $x$ -diagrammi

Jos systeemi poikkeaa positiivisesti Raoultin laista niin paljon, että  $p = p(x_{l,A})$  käyrässä esiintyy maksimi (kts. kuva 3.9), niin  $p$ - $x$ -diagrammissa esiintyy myös maksimi. Seuraavalla sivulla on tällaisen systeemin  $p$ - $x$ - ja  $T$ - $x$ -diagrammit kuvassa 4.6. Tutkitaan  $T$ - $x$ -diagrammia. Jos systeemiä, jonka koostumus on  $x_a$  kuumennetaan, höyryä alkaa muodostua lämpötilassa  $T_a$  ja höyryn koostumus on täsmälleen sama kuin nesteen. Koko näyteliuos kiehuu tässä samassa lämpötilassa. Tällaista vakiokoostumuksessa kiehuvaa liuosta kutsutaan atseotroopiksi. Systeemiä, joka muodostaa jollain koostumuksella atseotroopin, ei voi erottaa komponenteiksi jakotislamalla.

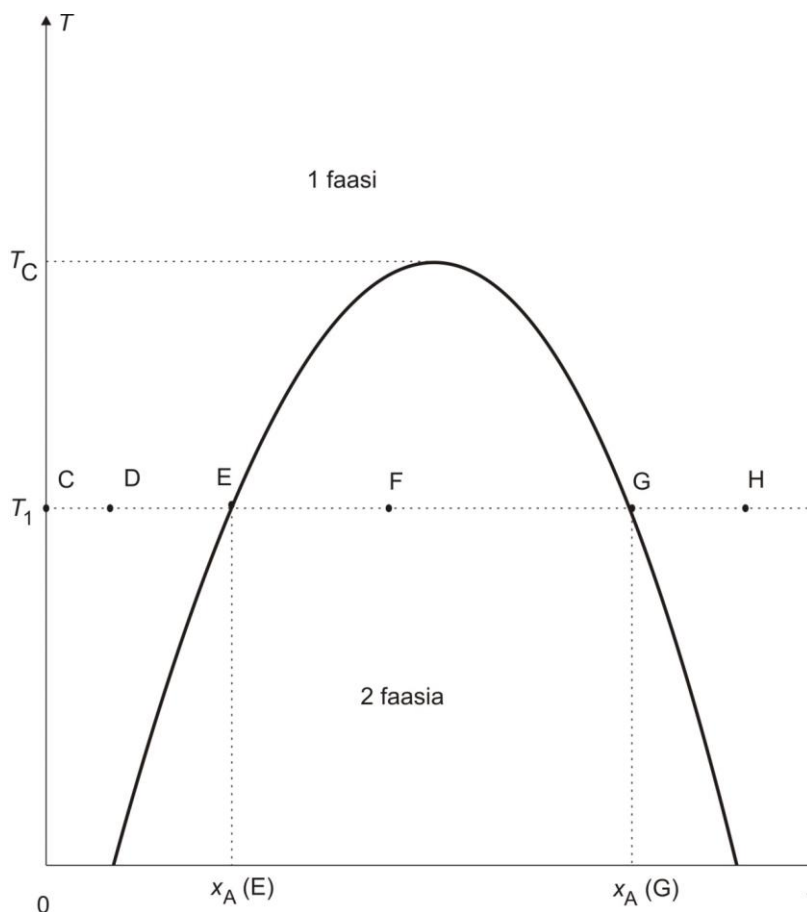


**Kuva 4.6.** Positiivisesti Raoultin laista poikkeavan systeemin  $p$ - $x$ -diagrammi ja  $T$ - $x$ -diagrammi.8.2



## 4.2 Neste-nestefaasitasapaino

Kahden tietyissä oloissa toisiinsa sekoittumattoman nesteen A ja B muodostaman systeemin faasidiagrammi on esitetty sivun kuvassa 4.7.

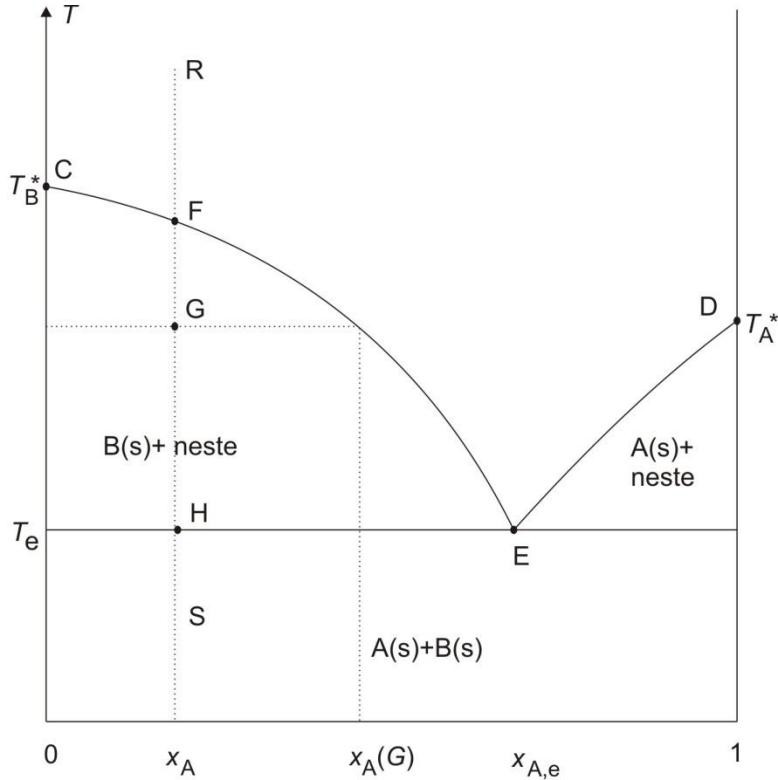


**Kuva 4.7.** Kahden toisiinsa sekoittuvan nesteen  $T$ - $x$ -diagrammi (paine on vakio)

Tarkastellaan, mitä tällaisessa systeemissä tapahtuu, kun lämpötilassa  $T_1$  puhtaaseen nesteeseen B aletaan lisätä nestettä A. Lähdetään siis liikkeelle kuvan pisteestä C. Pisteessä D on kyseessä liuos, jossa valtakomponentti on B. Siinä on liuenneena aineena vähän ainetta A. Pisteessä E edellä mainittu liuos tulee kylläiseksi A:n suhteen. Pisteessä F systeemissä on kaksi kylläistä liuosta. Toisessa A on liuotin ja toisessa B. Faasien suhteelliset määrät voidaan ratkaista vipusäännöllä. Liuoksessa, jossa liuotin on B, liuenneen aineen A mooliosuus  $x_A(E)$  on ja liuoksessa, jossa liuottimena on A, sen mooliosuus on  $x_{A,1}(G)$ . Pisteessä G komponenttia A lisättäessä häviää faasi, jossa B on liuotin. Faasi, jossa A on liuotin, on kylläinen liuenneen aineen B suhteen. Pisteessä H tämä faasi ei ole enää kylläinen. Lämpötilassa  $T_C$  (kriittisessä liukenemislämpötilassa tai ylempässä konsoluuttilämpötilassa) kaksifaasia-alue on kutistunut yhdeksi pisteeksi. Lämpötilaa  $T_C$  korkeammilla lämpötiloilla kaksifaasitiloja ei enää esiinny. On olemassa myös systeemejä, joissa faasien liukoisuus toisiinsa pienenee lämpötilan laskiessa. Tällaisissa systeemeissä havaitaan alempi konsoluuttilämpötila, jonka alapuolella on vain yksi faasi. Esimerkiksi nikotiini-vesisysteemeissä havaitaan sekä ylempi että alempi konsoluuttilämpötila.

### 4.3 Neste-kiintoainetasapaino

Sellaisen systeemin, jossa aineet A ja B ovat täysin sekoittuvia nestefaasissa ja täysin sekoittumattomia kiinteässä faasissa, neste-kiintoainediagrammi on esitetty kuvassa 4.8.



**Kuva 4.8.** Neste-kiintoainefaasidiagrammi (paine on vakio).

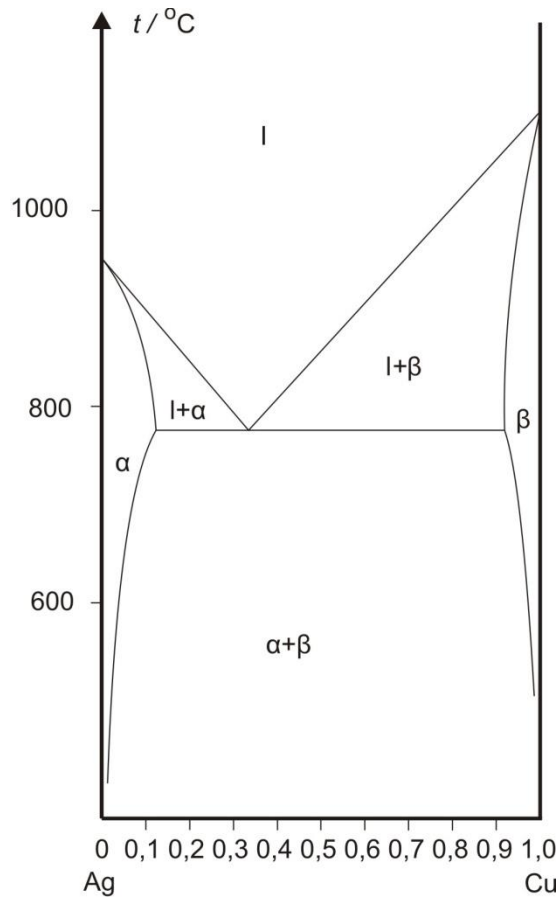
Diagrammissa käyrä  $CE$  edustaa B:n jäätymispisteen alenemaa liuenneen aineen (A:n) koostumuksen kasvaessa ja käyrä  $DE$  A:n jäätymispisteen alenemaa. Tutkitaan, mitä tapahtuu, kun systeemiä, jonka koostumus on  $x_A$ , jäädytetään. Pisteessä  $R$  systeemi on kokonaan nesteenä, jonka koostumus on  $x_A$ . Pisteessä  $F$  kiinteää ainetta alkaa lämpötilaa laskettaessa erottua ja kiinteä aine on puhdasta B:tä. Pisteessä  $G$  kiinteää B:tä on jo liuoksesta erottunut niin paljon, että A:n mooliosuus liuoksessa on noussut arvoon  $x_{A(G)}$ . Kiinteän B:n ja nesteen ainemäärien suhde saadaan taas vipusäännöstä. Pisteessä  $H$  aine A:kin alkaa saostua liuoksesta. Faasisäännön mukaan tässä pisteessä

$$f = c - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Koska painetta on pidetty faasidiagrammia laadittaessa vakiona, systeemillä ei ole pisteessä  $H$  yhtään vapausastetta. Tämä vapausasteettomuus ilmenee siten, ettei systeemin lämpötilaa voi enää laskea, ennen kuin jokin kolmesta faasista poistuu. Nesteen koostumus pisteessä  $H$  on niin sanottu eutektinen koostumus  $x_{A,e}$  ja lämpötila on eutektinen lämpötila  $T_e$ . Eutektisen pisteen  $E$  ominaisuudet ovat systeemikohtaisia vakioita. Eutektisessä koostumuksessa systeemi esiintyy matalimmassa lämpötilassa nesteenä. Kun pisteessä  $H$  nestefaasi on poistunut, jäljellä on enää kaksi

erillistä kiintoaasia. Kun niiden lämpötilaa lasketaan esimerkiksi pisteeseen S, ne pelkästään jäähtyvät.

Kuvassa 4.9 on esitetty todellisen systeemin neste-kiintoainefaasidiagrammi. Mielenkiintoista tässä kuparin ja hopean muodostamassa systeemissä on kahden kiinteän liuoksen  $\alpha$  ja  $\beta$  muodostuminen. Diagrammi voidaan tulkita samalla tavalla kuten edellä ideaalinen diagrammi tulkittiin.



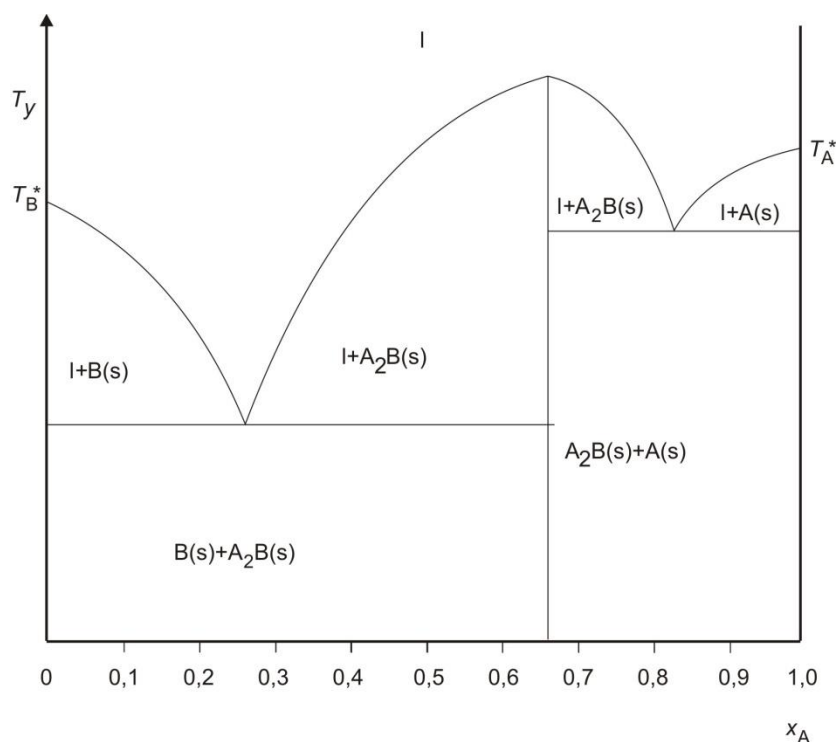
**Kuva 4.9.** Hopean ja kuparin muodostaman systeemin faasidiagrammi.

Joskus neste-kiintoainefaasidiagrammissa esiintyy maksimi. Tämä on aina merkki yhdisteen muodostumisesta. Sellainen faasidiagrammi, jossa yhdiste on läsnä, on alla olevassa kuvassa. Tässä faasidiagrammissa yhdisteen rakenne on siis  $A_2B$  ja sulamispiste  $T_y$ . Tällaisen faasidiagrammin voi aina tulkita kahden systeemin faasidiagrammiksi: toinen systeemeistä on  $B+A_2B$  ja toinen  $A+A_2B$ .

## 5. Sähkökemia

### 5.1 Elektrolyyttiliuokset

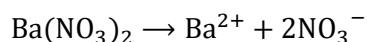
Elektrolyytti on aine, joka tuottaa liuokseen ioneja. Elektrolyyttiliuokset johtavat näin ollen sähköä. Tutkitaan tyyppiä  $M_{v+}X_{v-}$  olevaa elektrolyyttiä. Oletetaan, että  $M_{v+}X_{v-}$  on vahva elektrolyytti eli se dissosioituu täysin ioneiksi:



**Kuva 4.10** Faasidiagrammi, jossa esiintyy yhdisteen muodostuminen.



Esimerkkinä toimii bariumnitraatti  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , joka dissosioituu seuraavasti:



Elektrolyyttiliuoksen on oltava sähköisesti neutraali, joten

$$z_+ c(\text{M}^{z+}) + z_- c(\text{X}^{z-}) = 0$$

Jos elektrolyytin konsentraatio liuoksessa on  $c$ , niin on voimassa yhtälö

$$z_+ \nu_+ c + z_- \nu_- c = 0 \Leftrightarrow z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0 \quad (5.2)$$

esimerkkielektrolyyttille  $2 \cdot 1 + (-1) \cdot 2 = 0$ , kuten pitääkin.

Suuri vaikeus elektrolyyttiliuosten teoreettisessa käsittelyssä on se, että ionien kemiallisia potentiaaleja vesiliuoksessa ei voi kokeellisesti määrittää. Tämä johtuu seuraavasta syystä. Tarkastellaan positiivisen ionin kemiallista potentiaalia. Määritelmän mukaan se on muotoa

$$\mu_{+} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{+}} \right)_{T,p,n_{A},n_{-}} \quad (5.3)$$

Jotta kemiallinen potentiaali voitaisiin laskea Gibbsin energian muutoksesta, on systeemiin tuotava pieni määrä positiivisia ioneja silloin, kun lämpötila, paine, liuottimen ainemäärä ja negatiivisten ionien ainemäärä ovat vakioita. Käytännössä tällainen operaatio ei ole mahdollinen, koska liuoksen on aina oltava sähköisesti neutraali. Kaavalla (5.3) ei siis ole mitään käytännön merkitystä.

Elektrolyyttille  $M_{v_{+}}X_{v_{-}}$  (merkitään lyhyesti symbolilla  $i$ ) liuoksessa voidaan sen sijaan määrittellä kemiallinen potentiaali kaavalla

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_A} \quad (5.4)$$

ja tällä kaavalla on myös käytännön merkitystä. Etsitään, miten  $\mu_i$  liittyy osalajien kemiallisiin potentiaaleihin. Jos systeemin ajatellaan koostuvan ioneista, koko systeemin Gibbsin yhtälö on seuraavaa muotoa:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_{+} dn_{+} + \mu_{-} dn_{-} \quad (5.5)$$

Jos systeemin taas ajatellaan koostuvan elektrolyytistä  $i$  vesiliuoksessa, Gibbsin yhtälö on muotoa

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_i dn_i \quad (5.6)$$

Koska kyseessä on sama liuos, niin

$$\mu_i dn_i = \mu_{+} dn_{+} + \mu_{-} dn_{-} \quad (5.7)$$

Edelleen  $dn_{+} = v_{+} dn_i$  &  $dn_{-} = v_{-} dn_i$ , joten

$$\mu_i = v_{+} \mu_{+} + v_{-} \mu_{-} \quad (5.8)$$

mikä on etsitty kaava.

Elektrolyyttiliuoksissa on osalajien kemiallisille potentiaaleille voimassa kaavat

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A \quad (5.9)$$

$$\mu_{+} = \mu_{+}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{\gamma_{+} m_{+}}{m^{\circ}} \right) \quad (5.10)$$

$$\mu_- = \mu_-^o + RT \ln \left( \frac{\gamma_- m_-}{m^o} \right) \quad (5.11)$$

Siis ioneille liuenneina aineina käytetään molaalisuusasteikkoa ja kaavoissa aktiivisuuskertoimille on voimassa sopimukset:

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_+ = \lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_- = 1 \quad (5.12)$$

Sijoitetaan lausekkeet (5.9) ja (5.10) kaavaan (5.8):

$$\mu_i = \nu_+ \left[ \mu_+^o + RT \ln \left( \frac{\gamma_+ m_+}{m^o} \right) \right] + \nu_- \left[ \mu_-^o + RT \ln \left( \frac{\gamma_- m_-}{m^o} \right) \right] \quad (5.13)$$

Määritellään, että elektrolyytin  $i$  kemiallisen potentiaalın standardiarvo on muotoa

$$\mu_i^o = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o \quad (5.14)$$

Koska  $\mu_i$  on kokeellisesti määritettävissä oleva, niin myös

$$\mu_i^o = \lim_{m_i \rightarrow 0} \left( \mu_i - RT \ln \frac{m_i}{m^o} \right) \quad (5.15)$$

on kokeellisesti saavutettavissa. Määritellään edelleen, että stoikiometrinen kertoimien summa on  $\nu$  eli

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (5.16)$$

ja että elektrolyytin keskiaktiivisuuskertoimen  $\gamma_{\pm}$  on voidaan laskea kaavasta

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad (5.17)$$

Tällöin saadaan kaavasta (5.13) yhtälö

$$\mu_i = \mu_i^o + \nu RT \ln \gamma_{\pm}^{\nu} + RT \ln \left[ \left( \frac{\nu_+ m_+}{m^o} \right)^{\nu_+} \left( \frac{\nu_- m_-}{m^o} \right)^{\nu_-} \right] \quad (5.18)$$

jossa esiintyy pelkästään kokeellisesti määritettävissä olevia suureita. Kaavaa (5.18) voidaan käyttää elektrolyyttiliuosten termodynaamisissa tarkasteluissa. Kirjallisuudessa se esitetään kuitenkin usein vielä yksinkertaisemmassa muodossa. Tätä muotoa varten määritellään elektrolyytin keskimolaalisuus  $m_{\pm}$  kaavalla

$$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m_i^{\nu_+ + \nu_-} \quad (5.19)$$

Jos määritelmä (5.19) sisällytetään kaavaan (5.18) saadaan tulos

$$\mu_i = \mu_i^o + \nu RT \ln \left( \frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^o} \right) \quad (5.20)$$

Elektrolyyttien aktiivisuuskertoimia voidaan ratkaista galvaanisten kennojen sähkömotorisista voimista, kuten seuraavassa luvussa esitetään. Myös niitä voidaan laskea Gibbsin ja Duhemin yhtälön avulla liuottimen aktiivisuuksista. Liuottimen aktiivisuuksia toisaalta voidaan määrittää höyrynpainemittausten ja kolligatiivisten ominaisuuksien mittausten perusteella. Esimerkiksi liuottimen höyrynpaineesta elektrolyyttiliuoksessa liuottimen aktiivisuus  $a_A$  saadaan kaavalla

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (5.21)$$

kuten on jo aiemmin esitetty. Ennen kuin elektrolyytin keskiaktiivisuuskertoimia ratkaistaan liuottimen aktiivisuuksista, muutetaan liuottimen aktiivisuus usein elektrolyytin osmoottiseksi kertoimeksi  $\phi$  kaavalla

$$\phi = - \frac{\ln(a_A)}{\nu_i M_A m_i} \quad (5.22)$$

Osmoottinen kerroin on herkempi funktio elektrolyytin pitoisuusvaihteluille kuin  $a_A$ . Gibbsin ja Duhemin yhtälöstä saadaan aktiivisuuskertoimen ja osmoottisen kertoimen välille kaava

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (5.23)$$

Seuraavassa taulukossa on esitetty joillekin elektrolyyteille eri molaalisuuksissa kokeellisia aktiivisuuskertoimia, kun  $t = 25$  °C.

$m_i/m^o$	CaCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	LiBr	HCl
0,001	0,89	0,74	0,97	0,96
0,01	0,73	0,44	0,91	0,90
0,1	0,52	0,15	0,80	0,80
1	0,50	0,04	0,80	0,81
10	43		20	10

Kuten taulukosta käy ilmi, jo hyvin laimeissa liuoksissa aktiivisuuskertoimet poikkeavat huomattavasti ykkösestä. Elektrolyyttien keskiaktiivisuuskertoimien tunteminen on tietysti termodynaamisia tarkasteluja varten (esimerkiksi ennustettaessa kennojen sähkömotorisia voimia) hyvin tärkeää. Aikojen kuluessa on niiden konsentraatiiriippuvuudelle esitetty monia sekä teoreettisia että empiirisiä kaavoja. Yleisesti hyväksytty kaava hyvin laimeille puhtaan elektrolyytin (kaava  $M_{v+} X_{v-}$ , katso reaktioyhtälö 5.1) liuoksille on seuraava Debyen ja Hückelin rajalaki:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+ |z_-| \sqrt{\frac{I_m}{m^o}} \quad (5.24)$$

Vakio  $A$  on laskettavissa luonnonvakioista ja sen arvo on vesiliuoksissa 25 °C lämpötilassa 0,51. Suure  $I_m$  kaavassa (9.21) on liuoksen ionivahvuus ja se on määritelty kaavalla

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (5.25)$$

missä  $i$  käy läpi kaikki liuoksen ionit. Debyen ja Hückelin rajalaki on kuitenkin tarkka vain hyvin laimeissa liuoksissa (eli molaalisuuksissa, jotka ovat alle 0,001 mol kg<sup>-1</sup>).

### Esimerkki 5.1

Mikä on Debyen Hückelin rajalain mukaan 0,001 molaalisen kalsiumkloridiliuoksessa elektrolyytin keskiaktiivisuuskertoimen, kun lämpötila on 25 °C?

Ratkaisu: CaCl<sub>2</sub>-liuoksen ionivahvuus saadaan kaavasta 5.25):

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{2} (z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) \\ &= \frac{1}{2} (2^2 \cdot 0,001 \text{ kg mol}^{-1} + (-1)^2 \cdot 0,002 \text{ kg mol}^{-1}) = 0,003 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -0,51 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{0,003} = -0,05587 \\ \Rightarrow \gamma_{\pm} &= 10^{-0,05587} = 0,879 \end{aligned}$$



Varsinainen Debyen ja Hückelin yhtälö, jonka rajalaki on kaava (5.24), on muotoa

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+ |z_-| \frac{\sqrt{\frac{I_m}{m^o}}}{1 + \beta \cdot \left(\frac{a^*}{nm}\right) \sqrt{\frac{I_m}{m^o}}} \quad (5.26)$$

Tässä kaavassa  $\beta$  on myös luonnonvakioista laskettavissa oleva vakio, ja sen arvo vedessä 25 °C lämpötilassa on 3,28. Elektrolyyttikohtainen suure kaavassa (5.26) on  $a^*$ . Se on ionien lyhin lähestymisetäisyys tutkittavassa elektrolyyttiliuoksissa ja se on kaavassa (5.26) ilmoitettava nanometreinä. Debyen ja Hückelin kaavakaan ei selitä eri elektrolyyttien aktiivisuuskertoimia kuin parhaimmillaan molaalisuuteen 0,1 mol kg<sup>-1</sup> asti. Haittapuolena kaavassa (5.26) on lisäksi se, että tutkittavalle elektrolyyttille on tunnettava parametri  $a^*$ . Melko hyvä elektrolyyttikohtaisia parametrejä sisältämätön aktiivisuuserroinkaava on puoliempiirinen Daviesin yhtälö, joka myös parhaimmillaan soveltuu molaalisuuteen 0,1 mol kg<sup>-1</sup> asti. Se on muotoa

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+ |z_-| \left[ \frac{\sqrt{\frac{I_m}{m^o}}}{1 + \sqrt{\frac{I_m}{m^o}}} - 0,3 \cdot \left(\frac{I_m}{m^o}\right) \right] \quad (5.27)$$

## 5.2 Galvaaniset kennot

Galvaaninen kenno on heterogeeninen systeemi, joka koostuu kahdesta elektrodista ja ainakin yhdestä elektrolyyttiliuoksesta. Elektrodit ovat tavallisesti metallia tai metallia, joka on pinnoitettu saman metallin oksidilla, sulfaatilla tai halogenidilla. On myös olemassa amalgaamaelektrodeja, joissa metalli on liuotettu elohopeaan. Elektrolyytti voi kennossa esiintyä yksinään kiinteänä tai sulana mutta useimmiten se on liuotettuna sopivaan liuottimeen. Tässä opintomonisteessa tutkitaan vain kennoja, joissa elektrolyyttiliuoksena on vesiliuos. Kennojen rakenne esitetään kennokaaviona. Seuraavaksi esitetään muutamia esimerkkejä kennokaavioista erilaisille kennotyypeille:



Kennokaavioissa esiintyvä pystyviiva tarkoittaa faasirajaa ja kaksi pystyviivaa suolasiltaa. Kennossa (5.29) sekä HCl että NaCl ovat samassa elektrolyyttiliuoksessa, jolloin ne erotetaan pilkulla.

### Sähkömotorinen voima (= smv) $E$

Kun laboratoriossa rakennetaan mikä tahansa edellä mainituista kennoista ja kennon navat yhdistetään potentiometriin, voidaan elektrodien välillä todeta tietty potentiaaliero. Toisaalta voidaan tehdä koe, jossa navat kytketään kalorimetrissä olevan sähkövastuksen päihin, jolloin havaitaan kalorimetrin lämpötilan nousevan. Tunnetusti sähkökemiallisia kennoja (paristoja) on mahdollista käyttää tasavirtamoottorin pyörittämiseen. Kaikissa näissä tapauksissa täytyy kennossa tapahtuvista muutoksista (kennoreaktiosta) vapautuvan kemiallisen energian muuttua ainakin osittain sähköenergiaksi. Sähköopista tiedetään, että jatkuvan sähkövirran aikaansaamiseksi täytyy suljetussa virtapiirissä olla sähkömotorisen voiman lähde, sillä puhdas sähköstaattinen kenttä ei pysty ylläpitämään piirissä jatkuvaa virtaa. Sähkömotorinen voima  $E$  määritellään yhtälöllä

$$P = \frac{dw_y}{dt} = EI \quad (5.31)$$

jossa teho  $P$  (eli työ aikayksikköä kohti) on nopeus, jolla lähteen energia muutetaan sähköenergiaksi.  $I$  on sähkövirta. Työllä  $w_y$  yhtälössä tarkoitetaan lähteen tekemää työtä. Koska toisaalta virta  $I$  on siirtyvä sähkömäärä ( $Q$ ) aikayksikköä kohti eli  $I = dQ/dt$ , niin on myös voimassa

$$E = \frac{1}{I} \frac{dw_y}{dt} = \frac{dt}{dQ} \cdot \frac{dw_y}{dt} = \frac{dw_y}{dQ} \quad (5.32)$$

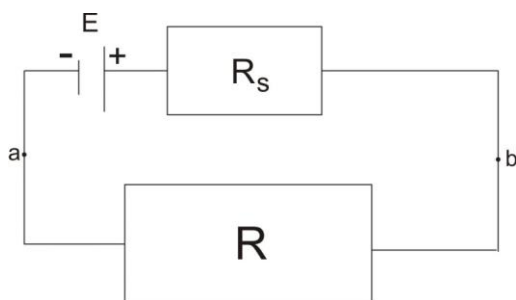
Stationääritilassa puhtaasti ohmisia vastuksia sisältävässä virtapiirissä nopeus, jolla energiaa syötetään virtapiiriin, on yhtä suuri kuin energian häviämisenopeus (eli dissipoitumisnopeus) vastuksessa  $R$ . Täten ko. tilanteessa on

$$P = EI = RI^2 \quad (5.33)$$

Tarkastellaan kuvan 5.1 mukaista yksinkertaista virtapiiriä. Yhtälön (5.33) perusteella

$$EI = (R + R_s)I^2 \quad (5.34)$$

jossa  $R_s$  on kennon sisäinen vastus. Ulkoisessa virtapiirissä on potentiaaliero  $\Delta\Phi$  vastuksen  $R$  yli pisteiden  $a$  ja  $b$  välissä muotoa



**Kuva 5.1** Virtapiiri, jossa on kennon lisäksi vain ohmisia vastuksia.

$$\Delta\Phi = RI \quad (5.35)$$

joten yhtälöistä (5.34) saadaan

$$E = \Delta\Phi + R_s I \quad (5.36)$$

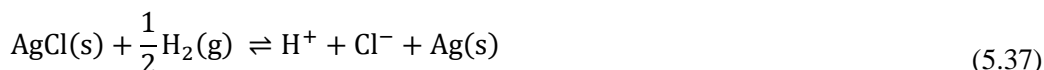
Tähän yhtälöön nojautuen määritellään kennon smv siten, että virrattomassa tilanteessa (potentiometrinen mittaus  $I \rightarrow 0$ ) on  $E = \Delta\Phi$ . On huomattava, että virrallisessa tilanteessa piirissä luonnollisesti on sähkömotorinen voima, joka toteuttaa yhtälön (5.34), mutta riippuu virrasta  $I$ .

## Kennoreaktio

Kennosta saatava sähköenergia on peräisin kennoreaktiosta. On ilmeistä, että kennoreaktion täytyy koostua elektrodeilla tapahtuvista hapetus-pelkistysreaktioista, sillä näin saadaan ulkoiseen virtapiiriin elektroneja. Tämän vuoksi kennoreaktio esitetään näiden elektrodireaktioiden summana. IUPAC-järjestön sopimuksen mukaan kennokaavioissa vasemmanpuoleisella elektrodilla (anodilla) tapahtuva elektrodireaktio on hapetusreaktio ja oikeanpuoleisella elektrodilla (katodilla) tapahtuu pelkistysreaktio. Kuitenkin kumpikin näistä reaktioista kirjoitetaan pelkistysinä ja kennoreaktiota laskettaessa otetaan huomioon vasemman puolen reaktion päinvastainen tapahtuminen. Esimerkinä voivat toimia kennot (5.28) ja (5.29), joissa on samat elektrodit. Oikean puolen elektrodista käytetään lyhennysmerkintää OPE ja vasemmanpuolen elektrodista VPE. Siis elektrodireaktiot kirjoitetaan seuraavasti:



Elektroneja esiintyy vain elektrodin pinnalla, joten tapahtuvassa kennoreaktiossa niitä ei saa enää olla mukana. Siten kennoreaktio on nyt muotoa (OPE) – (VPE), eli



Kun kennoreaktio tapahtuu reaktion (5.37) mukaisesti, kulkevat elektronit ulkoisessa virtapiirissä anodilta katodille. Reaktio kyseiseen suuntaan voi tapahtua luonnollisesti (spontaanisti), vain jos tietyt termodynaamiset ehdot on täytetty. Spontaanisuusehto kemialliselle reaktiolle on jälleen muotoa

$$\left( \sum_i v_i \mu_i \right)_{T,p} \leq 0 \quad (5.38)$$

missä yhtäsuuruusmerkki liittyy tasapainotilaan. Tämä reaktioon osallistuvien kemiallisten potentiaalien summa kytkeytyy tässä tasapainotilanteessa seuraavalla tavalla kennon sähkömotoriseen voimaan  $E$ :

$$-nFE = \sum_i v_i \mu_i \quad (5.39)$$

missä  $n$  on kennossa siirtyvien elektronien lukumäärä mooleina, kun kennoreaktio tapahtuu yhden moolin ainemäärän verran ja  $F$  on Faradayn elektrolyysivakio ( $= N_0 e = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$ ). Koska jokainen kemiallinen potentiaali on muotoa  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , niin jakautuu summalauseke yhtälössä (5.39) kahteen osaan:

$$-nFE = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{v_i} \quad (5.40)$$

jossa jokainen aktiivisuus ja standardi- kemiallinen potentiaali on tulkittava oikealla tavalla. Standardiosalle sovitaan, että

$$\sum_i v_i \mu_i^0 = \Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5.41)$$

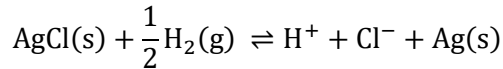
Tässä kaavassa suureet eivät riipu kennoliuoksen koostumuksesta ja sen termit on laskettavissa ratkaistavissa termodynaamisten taulukoiden avulla. Nyt yhtälöistä (5.40) ja (5.41) seuraa tärkeä galvaanisiin kennoihin liittyvä Nernstin yhtälö

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (5.42)$$

$E^0$  on kennon standardi- sähkömotorinen voima, joka usein saadaan suoraan myös termodynaamisista taulukoista löytyvistä elektrodipotentiaaleista kaavalla

$$E^0 = E^0(\text{OPE}) - E^0(\text{VPE}) \quad (5.43)$$

Sovelletaan sitten näitä yleisiä tuloksia kennoreaktioon (5.37), joka siis on muotoa.



Nernstin yhtälö tulee nyt muotoon

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag})a_+a_-}{a(\text{AgCl})a(\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.44)$$

missä + viittaa nyt  $\text{H}^+$  -ioniin ja - viittaa  $\text{Cl}^-$  -ioniin. Puhtaiden kiinteiden aineiden ja nesteiden aktiivisuus on yksi, joten  $a(\text{Ag}) = a(\text{AgCl}) = 1$ . Kaasun aktiivisuus on kaasun fugasiteetti jaettuna standardipaineella eli

$$a(\text{H}_2) = \frac{f_{\text{H}_2}}{p^0} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \quad (5.45)$$

missä  $f_{\text{H}_2}$  vetykaasun fugasiteetti ja vety on seuraavassa muodossa oletettu ideaalikaasuksi. Koska liuenneille aineille käytetään molaalisuusasteikkoa, niin  $a_i = \gamma_i(m_i/m^0)$ . Näin ollen vety- ja kloridi-ioneille on yhtälön (5.17) perusteella voimassa kaava:

$$a_+a_- = \gamma_{\pm}^2 \left( \frac{m}{m^0} \right)^2 \quad (5.46)$$

ja lopullinen Nernstin yhtälö tulee muotoon

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm} \left( \frac{m}{m^0} \right)}{\left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.47)$$

missä  $\gamma_{\pm}$  on suolahapon keskiaktiivisuuskerroin,  $m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  ja  $p^0 = 101,325 \text{ kPa}$ .

Tutkitaan sitten yhtälön (5.43) standardipotentiaalitermejä. Yhtälö (5.41) voidaan tutkittavalle kennoreaktiolle esittää muodossa:

$$-FE^{\circ} = [\mu_{\text{Ag},s}^{\circ} + \mu_{+}^{\circ} + \mu_{-}^{\circ}] - \left[ \mu_{\text{AgCl},s}^{\circ} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2,g}^{\circ} \right]$$

joka on myös muotoa

$$-FE^{\circ} = [\mu_{\text{Ag},s}^{\circ} - \mu_{\text{AgCl},s}^{\circ} + \mu_{-}^{\circ}] - \left[ \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2,g}^{\circ} - \mu_{+}^{\circ} \right] \quad (5.48)$$

Standardielektrodipotentiaaleja eli standardipotentiaaleja varten  $E^{\circ}$  jaetaan kahteen osaan seuraavasti:

$$-FE_{\text{AgCl,Ag,Cl}^{-}}^{\circ} = [\mu_{\text{Ag},s}^{\circ} - \mu_{\text{AgCl},s}^{\circ} + \mu_{-}^{\circ}] \quad (5.49)$$

$$-FE_{\text{H}^{+},\text{H}_2}^{\circ} = \left[ \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2,g}^{\circ} - \mu_{+}^{\circ} \right] \quad (5.50)$$

joten tutkittavan kennon

$$E^{\circ} = E_{\text{AgCl,Ag,Cl}^{-}}^{\circ} - E_{\text{H}^{+},\text{H}_2}^{\circ} = E^{\circ}(\text{OPE}) - E^{\circ}(\text{VPE})$$

missä jälkimmäinen yhtälö seuraa kaavasta (5.43), ja näin ollen yhtälöt (5.49) ja (5.50) antavat elektrodien standardipotentiaaleilla termodynaamiset määritelmät. Standardipotentiaalit ilmoitetaan vetyasteikolla useimmiten pelkistyspotentiaaleina. Tällöin sovitaan, että jokaisessa lämpötilassa standardivetyelektrodille (SHE) on voimassa kaava

$$E_{\text{H}^{+},\text{H}_2}^{\circ} \equiv E^{\circ}(\text{SHE}) \equiv 0 \quad (5.51)$$

joten tämän sopimuksen ja kaavan (5.43) perusteella voidaan esimerkkikennon  $E^{\circ}$ :n sanoa olevan yhtä suuri kuin Ag-AgCl-elektrodin standardielektrodipotentiaalin  $E_{\text{AgCl,Ag,Cl}^{-}}^{\circ}$ . On kuitenkin huomattava, että vain  $E^{\circ}$  eli standardipotentiaaliero voidaan määrittää kokeellisesti. Sopimus (5.51) merkitsee myös sitä, että

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2,g}^{\circ} - \mu_{\text{H}^{+},\text{aq}}^{\circ} = 0 \quad (5.52)$$

ja tätä sopimusta hyväksikäyttäen on mahdollista määrittää termodynaamisia taulukkoarvoja erilaisille ioneille liuksissa. Näitä arvoja on myös runsaasti käytettävissä.