

SCIENCA REVUO de
Internacia Scienca
Asocio Esperantista
BEOGRAD (Jugoslavio)

El Vol. 26
n-ro 2(112)
25.4.1975.

MEZURADO DE VARMO - EFEKTO ĈE LA KRISTALIG - PROCEZO EL SOLVAĴ

Tab. I.:Direkte mezuritaj kristalizig-varmoj, $-\Delta H_c$, kJ.mol⁻¹ :

Substanco:	$\theta, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H_c, \text{kJ.mol}^{-1}$	Literaturo :
BaCl ₂ ·2H ₂ O	11	19.246	2
	18	20.920	2
CH ₃ COONa	25	8.889	4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	13	10.460	2,3
	17	12.175	2,3
KCl	35	14.096	8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	13	17.615	2
MnCl ₂ ·4H ₂ O	12	18.702	2
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	13	56.902	2
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	13	90.793	2
	19	88.575	2
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	8	70.417	2
	13	70.082	2
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	13	31.296	2
	19	35.104	2
	25	30.501 [±] 0.418	4
	27	31.882 [±] 1.674	5,7
(NH ₂) ₂ CO	25	11.123 [±] 0.2	10
NiSO ₄ ·7H ₂ O	16	18.619	2
Saĥaroso	27	7.991 [±] 0.041	5,7
	30	9.623	6
	30	11.715	6
	40	9.956 [±] 0.041	5
	57	32.635	6
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	17	22.719	2

DIREKTA MEZURADO DE KRISTALIG-VARMO

Kompare al la kalorimetra mezurado de solva kaj dilua varmoj estas la direkta mezurado de kristalig-varmoj malfacila¹. Kerna problemoj estas preparo de pura supersaturita solvaĵo, kiam oni malebligas ekeston de kristalĝermoj pere de kelkhora aŭ ripetata supervarmigo de la solvaĵo je 20-30°C super la temperaturo de la saturigo. Grava faktoro estas ankaŭ elekto de konvena kalorimetrujo, ĉar neperfekta polurigo de la interna surfaco povas iniciati ekeston de kristal-ĝermoj dum temperatura stabiliĝo de la solvaĵo en la kalorimetro.

Oni uzas ĉefe mikrokolorimetrojn de la tipo Calvet ^{4,5,7,10}, en kiuj oni povas sekvi eĉ tre malrapidan kristaligadon el puraj nekirlataj solvaĵoj, daŭrantan eble kelkajn semajnojn.

En kazo de t. n. heterogena kristaligado oni pendigas kristalon super la solvaĵo, kiu estas kovrita per tavolo da parafina oleo⁵. Postkiam la kalorimetro stabiliĝas oni mergas la kristalon en la solvaĵon kaj registras varmo-efekton de la kristaligo.

Alia metodo uzas iniciaton de spontanea kristaligo ¹⁰, kiu okazas per enĵeto de kelkaj temperumitaj kristaletoj (trempitaj antaŭe en la saturitan solvaĵon) en la supersaturitan solvaĵon. Kvanton de la kristaliĝinta substanco ĉe fino de la eksperimento oni determinas aŭ per analizo de la solvaĵo super la kristaloj aŭ per mezurado de iu specifa fizika-kemia indico, ekz. de denseco, aŭ per pesado de la elkristaliĝinta salo post finfiltrigo de la kristaloj, ilia prilavo (ekz. per etila alkoholo saturita per la koncerna salo) kaj sekigo, kun korekto koncerne la adteriĝintan solvaĵon.

Esence malpli rapida estas t.n. homogena kristaligado⁵, kiam en solvaĵoj kreiĝas kristal-ĝermoj nature, sen eksteraj influoj, ekz. sen enĵetitaj kristaletoj. Laŭ la eksperimentaj kondiĉoj povas la kristaligado daŭri eĉ la tutan monaton.

En du artikoloj 4,⁵ estas priskribita endoterma efekto komence de homogena kristaligado de natria acetato⁴ kaj de sukero⁵. La propra kristaligado de tiuj ĉi substancoj estas ekzoterma procezo. Ĝis nun oni ne klarigis la endoterman efekton en la antaŭkristaliga periodo de la mezurado. Laŭ iuj aŭtoroj⁵ estas la endoterma efekto konsekvenco de ŝanĝoj en agregaj-strukturoj en la supersaturita solvaĵo. Aliaj¹¹ rimarkigas la fakton, ke temas pri tre supersaturita solvaĵo de hidrofila substanco kun alta viskozeco, kiu ne estas kirlata. Temas eble pri iaspeca reordiĝo de tuta strukturo de la solvaĵo. En la cititaj eksperimentoj 4,^{5,7} oni ne konstatis diferencojn en la molaj kristalig-varmoj mezuritaj laŭ metodo de spontanea kristaligado aŭ laŭ metodo de injektitaj kristaloj en la solvaĵon, kvankam kelkaj diferencoj en la mikroskopa strukturo inter produktitaj kaj spontanee kreiĝintaj ĝermoj supozigus tian diferencon. Por plej malgrandaj kristaloj estas ĝenerale la kristalig-varmo funkcio de ilia grandeco; same oni konstatos diferencon se oni ŝanĝos grandecon de la injektitaj kristaloj aŭ ilian surfacon. Konekse kun tio restas problemo, ĉe kia kristal-grandeco estas tiu ĉi influo de termodinamikaj kvalitoj neglektebla. Ĉe la tre granda supersaturigo de solvaĵoj la liberiĝinta varmo povus esti mezuro de perturbiteco de la kristala krado¹¹: ju malpli perfektaj kristaloj formiĝas, des malpli da varmo liberiĝas.

Oni priskribis⁸ ankaŭ metodon de neizoterma mezurado de kristalig-varmo analizante malvarmingan kurbon de la kalorimetro.

NEREKTAJ METODOJ ĈE LA DETERMINO DE KRISTALIG-VARMO

Pro la malfacilaĵoj ligitaj al rekta determino de kristalig-varmo aperas komprenebla klopodo determini ĝin per alia, pli facila vojo.

Pere de eksperimentoj oni ekz. mezuras funkcia dependon de diferenca solva varmo je koncentriteco ^{2,3,9} kaj ekstrapolas la valoron de ΔH_{s1}^{sat} al saturita solvaĵo ⁹. Krome oni povas kalkuli la valoron de la lasta solva varmo helpe de solvaj kaj aktivecaj indicoj ^{2,3}.

En la lasta tempo vico da aŭtoroj ¹⁶⁻¹⁸ revenas al la jam antaŭe uzata ^{2,3} kalkulo de la kristalig-varmo pere de eksperimente mezuritaj t.n. unuaj solvaj varmoj kaj integralaj diluaj varmoj.

KONKLUDOJ

Ĉiu, kiu kolektas indicojn pri kristalig-varmoj estas surprizita pro la fakto, ke ili ekzistas en la literaturo nur por tre malmultaj sistemoj. Se oni decidiĝos mem mezuri ilin, oni plimalpli frue konstatos la jam esprimitan fakton, ke la rekta determino de kristalig-varmoj estas el la eksperimenta vidpunkto malfacila. Oni kutime fine decidiĝos por iu nereкта metodo, kiujn ni koncize tuŝis en la teksto.

La celo de la artikolo estis atentigi pri kelkaj, sisteme ĝis nun ne prilaboritaj, detaloj de mezurado de kristalig-varmoj.

Al d-ro V. NOVOBILSKÝ mi estas tre dankema por la lingva helpo.

LITERATURO:

- 1) Rychlý R., Disertacio, Techn.Univ., Praha, (1969).
- 2) Perreu J., C.r.Acad.Sci.Paris 199,48, (1934).
- 3) Perreu J., C.r. 189,167,285, (1929).
- 4) Paz Andrade M.I., Garcia M., Acta Cien.Compostelana 6,4,197, (1969).
- 5) Tikhomiroff N., et al., Colloq.int. du CNRS No.156, Ed.CNRS, Paris, p.341, (1967).
- 6) Kilmartin E.J., Hook van A., Sugar 45,10,34, (1950).
- 7) Tikhomiroff N. et al, C.r.Acad.Sci.Paris 261,334, (1965).
- 8) Glasner A., Kenat J., J.Crystal Growth 2,119, (1968).
- 9) Rychlý R., Chemický průmysl (en preso).
- 10) Rychlý R., Chemický průmysl (en preso).
- 11) Smutek M., privata komuniko al la aŭtoro (1973).
- 12) Skinner H.A., ibid (1968).
- 13) Williamson A.T., Trans.Farad.Soc. 40,421, (1944).
- 14) Bertran J.F., Ballester L., The Int.Sugar J. 73,40, (1971).
- 15) Rychlý R., Nývlt J., Kristall und Technik (en preso).
- 16) Gricus B.V., et al, Z.prikl.Chim. 45,11,2556, (1972).
- 17) Chrenova T.L., Achumov E.I., Z.prikl.Chim. 42,11,2597, (1969).
- 18) Jušina V.S., Naborščikova T.G., Z.fiz.Chim. 47,7,1881, (1973).