

Partielle molare eigenskapar og løysingsevne
til kalsiumfosfat ved høgtrykk
**studert ved hjelp av volum og kompresjon av
natriumfosfat og kalsiumklorid**



**Hovudfagsoppgåve i fysikalsk kjemi
Øystein Strand
Kjemisk institutt
Universitetet i Bergen
Februar 2003**

Forord

Arbeidet med denne hovudfagsoppgåva tok til hausten 1998 ved avdeling for Fysikalsk kjemi ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen under rettleiing av Professor Harald Høiland.

Eg vil takke Professor Harald Høiland for at han alltid har ei opa dør for å gje faglege råd og hjelp vidare når eg stod fast. Takk til Asbjørn Aarflot og Rita Skålevik for gode faglege diskusjonar. Spesielt takk til Asbjørn for råd i samband med høgtrykksapparatet.

Takk til Torbjørn Grønn og Merete Olsen for at de har vore med på å gjere kontoret vårt til ein hyggeleg plass å vere gjennom hovudfaget. Takk òg til andre vener ved Kjemisk Institutt og i Salem som har vore med på å gjere studietida til ei fin tid.

Til sist vil eg takke familien min for god støtte gjennom arbeidet med hovudfagsoppgåva og i resten av studietida.

Stranda, 27. februar 2003

Øystein Strand

Samandrag

Det har vorte utført tettleiksmålingar og lydfartsmålingar på vassløysningar av natriumdihydrogenfosfat, dinatriumhydrogenfosfat, trinatriumfosfat og kalsiumklorid. Målingane har vorte gjort for ulike konsentrasjonar i området 0,02-0,2 m og ved ulike temperaturar. Tilsvarende har vorte gjort med dei same stoffa med 20 vektprosent sukroseløysning som løysemiddel i staden for reint vatn. For to konsentrasjonar med vassløysningar av dinatriumhydrogenfosfat vart det utført lydfartsmålingar under høgtrykk i området 1-1400 bar.

Ved hjelp av desse måleresultata har molare volum og molare isoterme og isentropisk kompresjonar vorte utrekna. Både partielle molare storleikar og tilsynelatande molare storleikar har vorte utrekna og samanlikna. Det viser seg at desse storleikane ikkje alltid gjev det same resultatet.

Mjølkk inneheld ein del kalsiumfosfat i miceller. Høgtrykkbehandling av mjølk påverkar dette kalsiumfosfatet. For å sjå nærare på løysingsevna til kalsiumfosfat under trykk vart termodynamiske storleikar for dinatriumhydrogenfosfat ved ulike trykk nytta. Ut frå desse storleikane vart endring i løysingsevna for kalsiumfosfat ved ulike trykk utrekna.

Innhald

Forord	1
Samandrag	2
Innhald	3
1 Innleiing	5
1.1 Høgtrykksbehandling av mjølk og mjølkeprodukt.....	5
1.2 Løysingsevna til kalsiumfosfat.....	6
1.3 Problemstilling	6
2 Termodynamiske storleikar	8
2.1 Partielt molart volum og tilsynelatande molart volum	8
2.2 Partiell molar kompresjon og tilsynelatande molar kompresjon	11
2.3 Berekning av tilsynelatande molart volum og tilsynelatande molar kompresjon frå lydfartsmålingar under trykk	14
2.4 Berekning av løysingsevne ut frå termodynamiske samanhengar.....	15
3 Eksperimentelt	17
3.1 Løysningar	17
3.2 Tettleik.....	18
3.2.1 Funksjon og oppsett for apparaturet	18
3.2.2 Praktisk gjennomføring av tettleiksmålingar	19
3.3 Lydfart	20
3.3.1 Lydfartsmålingar ved atmosfæretrykk.....	20
3.3.1.1 Funksjon og oppsett for apparatur.....	20
3.3.1.2 Praktisk gjennomføring av lydfartsmålingane.	21
3.3.2 Lydfartsmålingar ved høgtrykk	22
3.3.2.1 Funksjon og oppsett for apparatur.....	22
3.3.2.2 Praktisk gjennomføring av lydfartsmålingane.	23

4 Resultat og diskusjon	24
4.1 Termodynamiske storleikar for 3 natriumfosfat og kalsiumklorid i vatn ved ulike temperaturar.	24
4.1.1 Molare volum.....	24
4.1.2 Molar kompresjon.....	27
4.2 Termodynamiske storleikar for 3 natriumfosfat og kalsiumklorid i 20 vektprosent sukroseløysning ved ulike temperaturar.	29
4.2.1 Molare volum.....	30
4.2.2 Molar kompresjon.....	31
4.3 Termodynamiske storleikar for kalsiumfosfat ved 25 °C.	31
5 Konklusjon.....	35
Appendiks	36
A.1 Oversikt over symbol og variable.....	36
A.2 Praktisk gjennomføring av tettleiksmålingar.....	38
A.3 Statistiske metodar og kurvetilpassing	39
A.4 Iterasjonsmetode for utrekning av tettleik og kompressibilitet under trykk.....	41
A.5 Referanseverdiar for vatn	44
A.6 Data.....	45
Referanseliste.....	56

1 Innleiing

1.1 Høgtrykksbehandling av mjølk og mjølkeprodukt

Mjølk inneheld rundt

- 87 % vatn
- 3,8% feitt
- 3,3 % protein
- 4,8 % karbohydrat, hovudsakeleg laktose.
- Av mineralar hovudsakleg
 - kalsium Ca,
 - sink Zn
 - kalium K
 - magnesium Mg,
 - fosfor P (som fosfat)
 - selen Se
 - jod I
- Av vitaminar er det mest A og ulike B-vitaminar.

Proteinet i mjølka er hovudsakleg kasein, eller ostestoff. Kasein eksisterer for det meste som svært hydratiserte kolloidale aggregat. Dei er 20-600 nm i diameter og vanlegvis kalla kaseinmiceller. Gjennom sedimenterings- og ultrasentrifugeringsforsøk på mjølk har ein konkludert med at kaseinmiceller inneheld ein del av minerala i mjølka, som kalsium, magnesium og fosfat. Hovudsakleg er det kalsium og fosfat ein finn bunde i kaseinmicellene¹. Desse bundne minerala vert kalla micellært kalsiumfosfat. Holt et al² meiner at micellært kalsiumfosfat har kjemisk samansetning og fysisk-kjemiske eigenskapar som samsvarer med at det er eit kompleks av fosfatsenter av kasein med surt amorft kalsiumfosfat. Han meiner at brushitt, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, er den mest føremålstenlege krystallinske modell for surt amorft kalsiumfosfat.

Ved konservering av mjølk og ein del mjølkeprodukt er det vanleg med pasteurisering (oppvarming til 74 °C, gjerne i 30 sekund). Gjennom pasteuriseringa inaktiverer ein mange bakteriar og andre mikroorganismar. Samstundes er pasteuriseringa årsak til tap av næringsinnhald og smak. Dei siste åra har det vore mykje eksperimentert med høgtrykksbehandling av mjølk^{3,4} og mjølkeprodukt⁵. Høgtrykksbehandling vert gjort i området 100-1000 MPa. Ei føremon ved slik behandling er at ein aukar levetida til matvara gjennom inaktivering av mikroorganismar utan å endre næringsinnhald eller smak på vara.

I 1970 fant Schmidt og Bucheim⁶ at høgtrykksbehandling av mjølk irreversibelt desintegrerte kaseinmicellene i mjølk til mindre partiklar. Ein veit lite om kva mekanismar som ligg bak desintegrasjonen. To moglegheiter er:

- bryting av hydrofobe bindingar som held submiceller i saman.
- bryting av nettverket mellom dei kolloidale kalsiumfosfatmicellene.

Det kan òg tenkast at begge moglegheitene gjer seg gjeldande.

Det har tidlegare vorte dokumentert endringar i hydrofobe interaksjonar som funksjon av trykk⁷. Endringar i kritisk micellekonsentrasjon har vorte observert. Men for å undersøkje endringar i mjølk ved høgt trykk kan det verke fornuftig å sjå nærare på løysingsevna til kalsiumfosfat.

1.2 Løysingsevna til kalsiumfosfat

Dei ulike kalsiumfosfata er viktige innan biologi, geologi, industri, odontologi, medisin og næringsmiddelindustri. I trekomponentsystemet $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ er det 11 kjente kalsiumfosfat⁸, der Ca/P forholdet varierer frå 0,5 til 2:

- kalsiumfosfat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
- kalsiumfosfat monohydrat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- dikalsiumfosfat CaHPO_4 ,
- dikalsiumfosfat dihydrat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
- oktakalsiumfosfat $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,
- 2 typar α - trikalsiumfosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- β - trikalsiumfosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- amorft kalsiumfosfat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
- hydrokisyapatitt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ og
- tetrakalsiumfosfat $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$.

Av desse fosfata vart kalsiumfosfat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, dikalsiumfosfat CaHPO_4 og trikalsiumfosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ undersøkt nærare. Ved 25°C og atmosfæretrykk er løysingsevna til dei tre fosfata som fylgjer:

- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ er lett løyseleg i vatn⁸.
- CaHPO_4 har lav løysingsevne i vatn⁹, $\log K_{\text{SP}} = -6,90$
($[\text{Ca}^{2+}] = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i metta løysning)
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ er svært tungtløyseleg i vatn¹⁰, $\log K_{\text{SP}} = -28,9$
($[\text{Ca}^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ i metta løysning)

1.3 Problemstilling

I denne oppgåva er 3 natriumfosfat og kalsiumklorid undersøkt med tanke på termodynamiske storleikar som partielt molart volum, partiell molar kompresjon samt dei tilsvarande tilsynelatande storleikane. Det vart undersøkt om sukrose påverka desse termodynamiske storleikane for dei same stoffa.

Korleis endrar løysingsevna til kalsiumfosfat seg under trykk? På grunn av den lave løysingsevna til CaHPO_4 kan det vere vanskeleg å fastsette denne nøyaktig ved direkte måling av konsentrasjonar i metta løysningar. Ved å gå vegen om termodynamiske samanhengar kan ein likevel rekne ut gode estimat av korleis løysingsevna endrar seg som funksjon av trykk.

Ein har at¹¹

$$RT \left(\frac{\partial \ln K_{SP}}{\partial p} \right)_T = -\Delta V^0 \quad (1.1)$$

der R er den ideelle gasskonstanten, T er temperatur, K_{SP} er løysingsevneproduktet, p er trykk, ΔV^0 er endring i partielt molart volum ved standard føresetnader (uendeleg fortynning) for løysningsprosessen av det aktuelle saltet. ΔV^0 er vanlegvis negativ for ioniske sambindingar, som vil seie at løysingsevneproduktet aukar med auke av trykket.

Ut frå tettleiksmålingar og lydfartsmålingar kan ein rekne ut molare volum og molare kompresjonar som er relatert til løysingsevne. Desse målingane kan utførast på natriumfosfat, sidan både molare volum og molare kompresjonar er additive storleikar. På denne måten unngår ein direkte målingar på metta løysningar av kalsiumfosfat.

2 Termodynamiske storleikar

Molar eigenskap er definert som eigenskapen til eit mol av eit stoff. Felles for dei molare eigenskapane er at dei berre kan målast for reine stoff. For løysningar beståande av fleire stoff har derfor partielle molare eigenskapar vorte definerte. Når ein løyser eit stoff i eit løysemiddel endrar dei termodynamiske eigenskapane til både løysemiddelet og det løyste stoffet seg. Årsaka til dette er vekselverknader mellom

- Molekyl av det løyste stoffet og molekyl av løysemiddelet (kortdistansekrefter)
- Molekyl av løysemiddelet (kortdistansekrefter)
- Molekyl av det løyste stoffet (langdistansekrefter)

Ved å måle partielle molare eigenskapar kan ein finne verdifull informasjon om både løysemiddel og løyst stoff. Ved uendeleg fortykning kan ein eliminere vekselverknader mellom molekyl av det løyste stoffet slik at det berre er kortdistansekreftene ein studerer. Ved å sjå på partielle molare storleikar som funksjon av konsentrasjon kan ein finne informasjon om langdistansekrefter mellom molekyl (ion ved elektrolyttar) av løyst stoff i løysninga.

2.1 Partielt molart volum og tilsynelatande molart volum

Definisjon av partielt molart volum V_j :

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n'} \quad (2.1)$$

V_j er det partielle molare volumet til eit stoff J. n_j er talet på mol av stoffet J og n' indikerer at stoffmengda av alle andre stoff er konstant. T indikerer at temperatur er konstant og p at trykk er konstant. Dersom vi har eit stoff 2 løyst i eit løysemiddel 1 kan totalvolumet V for løysninga reknast ut frå stoffmengd n_j og partielt molart volum V_j for stoff og løysemiddel. Sidan både V_1 og V_2 er Lewis partielle molare storleikar som definert av Reis¹² kan ein ved bruk av Eulers teorem få totalvolumet V for løysninga gitt ved

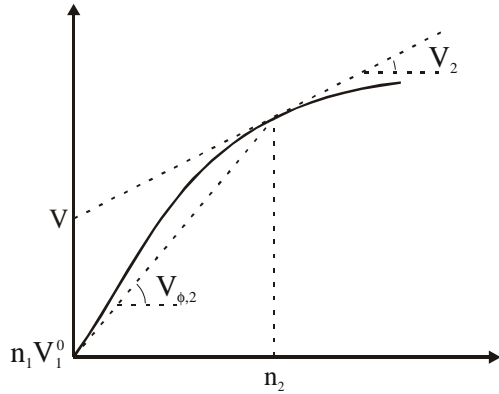
$$V = n_1V_1 + n_2V_2 \quad (2.2)$$

Denne likninga kan omformulerast til¹³

$$V = n_1V_1^0 + n_2V_{\phi,2} \quad (2.3)$$

V_1^0 er molart volum for reint løysemiddel og $V_{\phi,2}$ er tilsynelatande molart volum for løyst stoffⁱ. Figur 2.1 gjev ei grafisk framstilling av samanhengen mellom V_2 og $V_{\phi,2}$.

ⁱ $V_{\phi,2}$ vil vidare verte skrive V_ϕ då $V_{\phi,1}$ ikkje er ein aktuell storleik i oppgåva.



Figur 2.1 Volum V av ei løysning som funksjon av mengd løyst stoff n_2 for ei konstant mengd løysemiddel n_1 , konstant trykk og konstant temperatur. V_1^0 er molart volum for reint løysemiddel ved same trykk og temperatur.

Partielt molart volum for eit system av eit stoff løyst i løysemiddel kan utleiast frå definisjonen av V_j (likning 2.1).

$$V_2 = -\frac{1000 + Mm}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right) + \frac{M}{\rho} \quad (2.4)$$

V_2 er det partielle molare volumet til eit stoff 2 med molalitet m , molmasse M og tettheit ρ . Stoff 1 er løysemiddelet.

Ved uendeleg fortytning:

$$V_2^0 = -\frac{1000}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right) + \frac{M}{\rho_0} \quad (2.5)$$

V_2^0 er det partielle molare volumet til eit stoff 2 ved uendeleg fortytning. Tettheiken ρ_0 er ved uendeleg fortytning, det vil seie ρ til løysemiddelet.

For fastsetting av $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right)$ kan ρ målast og plottast mot m . Fyrst kan ρ beskrivast som funksjon av m ved hjelp av lineær regresjon:

$$\rho = \rho_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3 \quad (2.6)$$

Ved derivasjon med omsyn på molaritet av likning 2.6, og innsett at $m = 0$, får ein vidare at

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right) = a_1 \quad (2.7)$$

Tilsynelatande molart volum V_ϕ for ein elektrolytt i vatn vart fyrst introdusert i 1871 av Marignac (Millero¹⁴) og er definert som:

$$V_\phi = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (2.8)$$

der V er totalvolum, V_1^0 er det partielle molare volumet til løysemiddelet, n_1 er mol løysemiddel og n_2 er mol løyst stoff. Leddet $n_1 V_1^0$ svarer til volum vatn. Definisjonen over vert òg brukt til utrekningar med andre løysemiddel enn vatn og for ikkje-elektrolyttar, til dømes sukker og alkoholar.

Utleidd frå definisjonen kan V_ϕ reknast ut på fylgjande måte¹⁵:

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho_0\rho} + \frac{M}{\rho} \quad (2.9)$$

Dei variable er dei same som tidlegare definert.

Endringar i V_ϕ kan beskrivast empirisk som funksjon av kvadratota av konsentrasjonen ved bruk av Masson likninga.

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V^* \sqrt{m} \quad (2.10)$$

V_ϕ^0 er det tilsynelatande molare volumet til stoffet ved uendeleg fortynning. S_V^* er det eksperimentelle stigningstalet, som varierer med type elektrolytt og ladning. Dette er ein empirisk metode for å finne V_ϕ^0 .

Endringar av V_ϕ som funksjon av konsentrasjon kan òg uttrykkast ved hjelp av ein semiempirisk metode, Redlich-Meyerlikninga.

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V \sqrt{m} + b_V m \quad (2.11)$$

S_V er det teoretiske grensestigningstalet og b_V er ein empirisk avvikskonstant. S_V er utrekna på grunnlag av Debye-Hückel teori. Debye-Hückels grenselov gjeld ved svært lave konsentrasjonar, som vil seie mindre enn 0,01 til 0,001 mol kg⁻¹ avhengig av ladningstype. Derivasjon av Debye-Hückels grenselov for aktivitetskoeffisientar med omsyn på trykk gjev

$$S_V = k w^{3/2} \quad (2.12)$$

der koeffisienten k er uttrykt ved likninga

$$k = N^2 e^3 \sqrt{\frac{8\pi}{1000 D^3 R T}} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\kappa}{3} \right) \quad (2.13)$$

der N er avogadros tal, e er elementærladningen, D er dielektrisitetskonstanten for elektrolytten, R er gasskonstanten, T er temperatur, P er trykk, κ er kompressibilitet og

$$w = \frac{1}{2} \sum_i \gamma_i Z_i^2 \quad (2.14)$$

der γ_i er talet på ion av type i danna av molekyla i elektrolytten og Z_i er ioneladningen for ion av type i .

Likning 2.11 kan skrivast

$$V_\phi - S_v \sqrt{m} = V_\phi^0 + b_v m \quad (2.15)$$

Ved å plote $V_\phi - S_v \sqrt{m}$ mot m kan ein ved regresjon tilpasse punkta til likninga $y = V_\phi^0 + b_v m$. Ved denne semiempiriske metoden kan V_ϕ^0 og b_v finnast.

Relasjonen mellom tilsynelatande og partielt molart volum er gitt ved¹⁶

$$V_2 = V_\phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} = V_\phi + m \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m} \right) \quad (2.16)$$

Denne relasjonen viser at partielt molart volum ved uendeleg fortynning V_2^0 og tilsynelatande molart volum ved uendeleg fortynning V_ϕ^0 er like. Det same viser figur 2.1. V_2^0 og V_ϕ^0 inneheld informasjon om vekselverknader mellom molekyl av det løyste stoffet (ion når det er ein elektrolytt) og molekyl av løysemiddelet (ion-løysemiddel) og molekyl av løysemiddelet (løysemiddel-løysemiddel)¹⁴. Ved uendeleg fortynning skal vekselverknader mellom molekyl av løyst stoff (ion-ion) vere eliminert.

Det molare volumet V^0 til reint stoff, både gass, væske og fast stoff er gitt ved

$$V^0 = \frac{M}{\rho} \quad (2.17)$$

der M er molmasse og ρ er tettheit.

2.2 Partiell molar kompresjon og tilsynelatande molar kompresjon

Vel å bruke omgrepet kompresjon i staden for kompressibilitet i samsvar med tilrådinga til M. J. Blandamer¹³. Tilsvarande vert omgrepet kompressibilitet nytta i staden for kompressibilitetskoeffisient.

Definisjon av partiell molar kompresjon:

$$K_{j,X} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{j,X} \quad (2.18)$$

$K_{j,X}$ er den partielle molare kompresjonen til eit stoff j . X kan vere S som indikerer at det er den isentropiske partielle molare kompresjonen eller T som indikerer at det er den isoterme partielle molare kompresjonen.

$$\kappa_X = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_X = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_X \quad (2.19)$$

κ_X er kompressibiliteten til eit stoff. X kan vere S eller T som indikerer at det er den isentropiske kompressibiliteten eller T som indikerer at det er den isoterme kompressibiliteten.

Den isentropiske kompressibiliteten κ_S kan bereknast ut frå eksperimentelle data¹⁷.

$$\kappa_S = \frac{100}{u^2 \rho} \quad (2.20)$$

Dimensjonane på dei variable er sett i parentes. κ_S (bar^{-1}), u (m/s) er lydfart og ρ (g/cm^3) er tettheit til ei løysning. Faktoren 100 kjem frå bruk av storleikar som ikkje er i SI-einingar (bar og g/cm^3).

Den isoterme kompressibiliteten κ_T (bar^{-1}) kan bereknast ut frå fylgjande samanheng:

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{\alpha^2 \cdot T}{\sigma} \quad (2.21)$$

der α er ekspansibilitetet (K^{-1}) og σ er den isobare varmekapasiteten per eining løysemiddel (bar K^{-1}). Dei er definert som fylgjer:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (2.22)$$

$$\sigma = \frac{C_p}{V} \quad (2.23)$$

For enkelt å kunne rekne ut κ_T på bakgrunn av eksperimentelle data for κ_S (likning 2.20) har adiabatkontanten γ vorte definert.

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (2.24)$$

Den partielle molare kompresjonen kan reknast ut frå fylgjande likning:

$$K_{X,2} = \frac{1000 + Mm}{\rho} \left(\frac{\partial \kappa_X}{\partial m} \right) + \kappa_X V_2 \quad (2.25)$$

$K_{X,2}$ er den partielle molare kompresjon til eit stoff 2 med molalitet m , molmasse M , tettheit ρ og kompressibiliteten κ og partielt molart volum V_2 . Stoff 1 er løysemiddelet. X kan vere S eller T som for likning 2.18.

Ved uendeleg fortynning vert likning 2.25 forenkla til:

$$K_{X,2}^0 = \frac{1000}{\rho_0} \left(\frac{\partial \kappa_X}{\partial m} \right) + \kappa_{X,0} V_2^0 \quad (2.26)$$

Tilsynelatande molar isoterm kompresjon kan reknast ut frå fylgjande uttrykk:

$$K_{T,\phi} = \frac{1000(\kappa_T - \kappa_{T,0})}{m\rho} + \kappa_T V_\phi \quad (2.27)$$

$K_{T,\phi}$ er den tilsynelatande molare isoterme kompresjonen til eit stoff. Variablane og indeksane tyder det same som tidlegar definert.

Relasjonen mellom tilsynelatande og partielt molar isoterm kompresjon er gitt ved¹⁸

$$K_{T,2} = K_{T,\phi} + m \left(\frac{\partial K_{T,\phi}}{\partial m} \right) \quad (2.28)$$

Denne relasjonen viser at partiell molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortynning $K_{T,2}^0$ og tilsynelatande molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortynning $K_{T,\phi}^0$ er like.

Nå kunne ein lett tru at $K_{S,\phi}$, tilsynelatande molar isentropisk kompresjon, kunne reknast ut etter ei likning analog til likning 2.27. Men entropien er ikkje konstant når konsentrasjonen varierer, og entropien til løyst stoff og løysemiddel er ikkje den same¹⁹. Den termodynamisk korrekte $K_{S,\phi}$ i følgje Blandamer¹³ er

$$K_{S,\phi} = \frac{\kappa_S - \kappa_{S,0}}{m\rho_0} + \kappa_S V_\phi + \frac{T\alpha_0}{m\rho_0} \left\{ \frac{\alpha}{\sigma} - \frac{\alpha_0}{\sigma_0} \right\} \quad (2.29)$$

Harned og Owen²⁰ brukte symbolet "ekvivalent til", \equiv , når dei definerte $K_{S,\phi}$. Denne storleiken definerer Blandamer $K_{S,\phi,prac}$, praktisk tilsynelatande molare isentropisk kompresjon.

$$K_{S,\phi,prac} \equiv \frac{1000(\kappa_S - \kappa_{S,0})}{m\rho} + \kappa_S V_\phi \quad (2.30)$$

Dei fleste arbeid som oppgjev tilsynelatande molar kompresjon brukar likning 2.30. For å kunne samanlikne data med litteraturen og av praktiske omsyn har denne likninga vorte brukt i dette arbeidet òg. Skrivemåten $K_{\phi,S,prac}$ har ikkje vorte brukt i dette arbeidet, men $K_{S,\phi}$ slik som er dominerande i litteraturen.

2.3 Berekning av tilsynelatande molart volum og tilsynelatande molar kompresjon frå lydfartsmålingar under trykk

Dersom ein har lydfartsdata men manglar tettleiksdata for ei løysning, kan ein berekne tettleik for løysninga på grunnlag av lydfartsmålingar ved ulike trykk for løysninga. Dette kan gjerast ut frå ein iterasjonsmetode. Metoden har vorte utvikla av Vikingstad, Skauge og Høiland²¹. Metoden er her modifisert til å ta omsyn til skilnaden mellom isentropiske og isoterme storleikar.

Innsetting av likning 2.20 i 2.19 gjev denne samanhengen mellom tettleik, trykk og lydfart som er utgangspunkt for dei fyrste berekningane av tettleik under trykk:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{100\gamma}{u^2} = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3 \quad (2.31)$$

Ut frå den lineære regresjonslikninga kan likning (2.31) integrerast med omsyn på trykk p :

$$\rho(p) = \rho(1) + \int_1^p (a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3) dp \quad (2.32)$$

Vidare vert V_ϕ (likning 2.9), κ_T og $K_{T,\phi}$ (likning 2.27) rekna ut for dei ulike trykka på grunnlag av tettleikar rekna ut i likninga over. For utrekning av κ_T gjev innsetting av likning 2.20 i likning 2.24

$$\kappa_T = \frac{100\gamma}{u^2 \rho} \quad (2.33)$$

$$K_{T,\phi} = \frac{1000(\kappa_T - \kappa_{T,0})}{m\rho_0} + \kappa_T V_\phi = b_0 + b_1 p + b_2 p^2 + b_3 p^3 \quad (2.34)$$

Dei utrekna $K_{T,\phi}$ verdiane utgjer så grunnlaget for å rekne ut nye V_ϕ verdier.

$$K_{T,\phi} = -\left(\frac{\partial V_\phi}{\partial p}\right)_T \quad (2.35)$$

Ut frå integrering av likning 2.35 med omsyn på trykk p får ein fylgjande likning:

$$V_\phi(p) = V_\phi(1) - \int_1^p (b_0 + b_1 p + b_2 p^2 + b_3 p^3) dp \quad (2.36)$$

Ut frå dei utrekna V_ϕ -verdiane kan ein rekne ut nye tettleiksverdier ved å løyse likning 2.9 med omsyn på tettleik ρ :

$$\rho = \frac{(1000 + Mm)\rho_0}{V_\phi m \rho_0 + 1000} \quad (2.37)$$

Dei nye ρ -verdiane vert brukt til å rekne ut nye κ_T -verdiar (likning 2.33) og utføre berekningane i likning 2.33 - 2.37 på nytt til at

$$\left| \frac{K_{T,\phi}(p)_{n+1}}{K_{T,\phi}(p)_n} - 1 \right| < 0,001 \quad (2.38)$$

der n er talet på iterasjonar som er utført. Oftast n mindre enn 4 før kravet over er oppfylt.

2.4 Berekning av løysingsevne ut frå termodynamiske samanhengar

Likning 1.1 seier at

$$RT \left(\frac{\partial \ln K_{SP}}{\partial p} \right)_T = -\Delta V^0$$

R er den ideelle gasskonstanten, T er temperatur, K_{SP} er likevektskonstant, p er trykk, ΔV^0 er endring i partielt molart volum ved standard føresetnader (uendeleg fortynning) for oppløysningsprosessen av det aktuelle saltet. Oppløysingsprosessen av eit salt kan beskrivast slik:



$$\Delta V^0 = [V^0(M^+) + V^0(A^-)] - V^0(MA) = V^0(aq) - V^0(s) \quad (2.40)$$

Vidare har ein endring av volum som funksjon av trykk jamfør likning 2.35:

$$\left(\frac{\partial \Delta V^0}{\partial p} \right)_T = -\Delta K_T^0 \quad (2.41)$$

ΔV^0 og ΔK_T^0 er endring i molart volum og molar kompresjon mellom fast og løyst stoff.

Integrering av likning (2.41) med omsyn på trykk gjev

$$\Delta V^0(p) = \Delta V^0(1) - \Delta K_T^0 P \quad (2.42)$$

I parentesane står trykket, 1 er ved atmosfæretrykk og p er ved trykket p .

Innsetting i likning (1.1) og integrering gjev

$$\ln \left(\frac{K_{SP}(p)}{K_{SP}(1)} \right) = \frac{1}{RT} \left(-\Delta V^0 \cdot p + \Delta K_T^0 \cdot \frac{1}{2} p^2 \right) \quad (2.43)$$

som vil seie at

$$K_{sp}(p) = K_{sp}(1) \cdot e^{\frac{1}{RT} \left(-\Delta V^0 p + \Delta K_T^0 \frac{p^2}{2} \right)} \quad (2.44)$$

Ut frå denne likninga er det mogeleg å rekne ut likevektskonstantar ved andre trykk på grunnlag av endringar av i dei termodynamiske storleikane molart volum og molar kompresjon.

3 Eksperimentelt

3.1 Løysningar

Tabell 3.1 Kjemikaliane brukt i løysningane.

Stoff	Molar masse M / g/mol	Produsent	Reinleik / %
NaH ₂ PO ₄ (natriumdihydrogenfosfat)	119,98	Fluka	> 99,0
Na ₂ HPO ₄ (dinatriumhydrogenfosfat)	141,96	Fluka	> 99,0
Na ₃ PO ₄ •6H ₂ O (trinatriumfosfatheksahydrat)	272,03	Fluka	> 97
CaCl ₂ •2H ₂ O (kalsiumklorid(dihydrat))	147,02	Merck	> 99,5
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sukrose)	342,30	Baker	99,9

Løysningane vart laga på vektbasis.

$$m = \frac{n_2}{w_1} \quad (3.1)$$

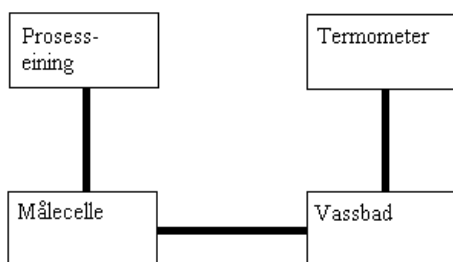
m er molaliteten til eit stoff ein har n_2 mol av i w_1 kg løysemiddel.

Veging av dei ulike salta vart gjort på ei Mettler AE 163 analysevekt. Tillaging av 20 vekt % sukrose i destillert vatn vart gjort på ei Mettler PE 3600 vekt. Veging av løysemiddel (destillert vatn eller 20 vektprosent sukroseløysning) vart gjort på ei av dei to vektene avhengig av totalmasse løysning.

NaH₂PO₄ og Na₂HPO₄ vart tørka i eksikator ved undertrykk (vasstrålepumpe) i 48 t eller meir til stabil vekt. Na₃PO₄ inneheldt krystallvatn og vart tørka for å fastsette vassinnhaldet. CaCl₂ er svært hygroskopisk. Det vil seie at mengda krystallvatn lett kan verte større enn opplyst av produsenten. Tørking av CaCl₂ fører heller ikkje heilt fram, då saltet trekkjer til seg vatn frå lufta under veging. Problemet vart eliminert ved å lage stamløysning med CaCl₂ der Cl⁻ - konsentrasjonen vart fastsett ved Mohrs titrering²².

3.2 Tettleik

3.2.1 Funksjon og oppsett for apparaturet



Figur 3.1 Apparaturopsett for tettleiksmålingar.

Figur 3.1 viser skjematisk korleis tettleiksapparaturet er sett opp. Apparaturet består av AP Paar Densitymeter DMA 60 (prosess-eining) med ei AP Paar Density Measuring Cell DMA 602 (målecelle). Temperatur vart målt med eit Anton Paar Precision Thermometer CKT 100 og Automatic Systems Laboratories F250. Vassbadet har kjøle- og varmeelement frå Heto.

Målecella er eit u-forma glasrør der ein injiserer mediet ein vil måle tettleiken av. Rundt målecella strøymer det termostatert vatn frå vassbadet. Vassbadet er utstyrt med både kjøle- og varmeelement for å oppnå stabil temperatur. Som det går fram av figur 3.1 vert temperaturen til vatnet i målecella målt indirekte. Dette bure likevel ikkje representere nokon signifikant feil, då gjennomstrøyminga rundt målecella er stor.

Det u-forma glasrøret i målecella vert sett i vertikale oscillasjonar. Oscillasjonane til røret (oscillatoren) er ein funksjon av tettleiken til innhaldet i røret^{23,24}.

$$P^2 = A\rho + B \quad (3.2)$$

P er perioden til ei svinging og ρ er tettleik. A og B er konstantar som er spesifikke for kvar oscillator. Prosesseininga returnerer perioden P for oscillatoren på displayet.

Ved løysing av likninga over med omsyn på ρ får vi

$$\rho = \frac{P^2 - B}{A} \quad (3.3)$$

Ved å ta differansen av to ulike media, får vi følgjande uttrykk:

$$\rho_1 - \rho_0 = \frac{1}{A}(P_1^2 - P_0^2) \quad (3.4)$$

1 refererer til løysning og 0 til løysemiddel. ρ er tettleik, T er perioden til målecella og A er ein apparatkonstant. For å fastsetje A let ein 1 vere luft og 0 vatn. Apparatkonstanten B vert eliminert vekk, og treng derfor ikkje fastsetjast.

$$A = \frac{P_1^2 - P_0^2}{\rho_1 - \rho_0} \quad (3.5)$$

Tettleik til luft kan finnast ved dette uttrykket²⁵:

$$\rho_L = 3,4854 \cdot 10^{-4} \frac{L - 0,3783FD}{T} \quad (3.6)$$

ρ_L er tettleik til luft, L er lufttrykket i mbar, D er damptrykket til vatn mbar F er luftfukt i % og T er temperaturen i apparatet målt i K. (Formelen i referansen er for trykk målt i mmHg.)

Ved fastsetting av tettleik til ei løysning vart likning 3.4 løyst med omsyn på ρ_1 brukt :

$$\rho_1 = \rho_0 + \frac{1}{A}(T_1^2 - T_0^2) \quad (3.7)$$

3.2.2 Praktisk gjennomføring av tettleiksmålingar

Kvar måleserie av tettleik vart starta med måling av perioden T til luft og destillert vatn for fastsetting av apparatkonstant. Vatnet eller løysningane vart injisert i målecella (oscillatoren) på densiometeret. Målecella tek om lag $1,5 \text{ cm}^3$. For nærare detaljar om praktisk gjennomføring av tettleiksmålingar, sjå appendiks A.2.

Tabell 3.2 Endring i tettleik ρ ved endring i temperatur for destillert vatn ved temperaturar mellom $10 \text{ }^\circ\text{C}$ og $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperatur / $^\circ\text{C}$	Endring i tettleik / ppm/0,001 $^\circ\text{C}$
10	0,09
15	0,15
20	0,21
25	0,26
30	0,30
35	0,35
40	0,38

Av tabell 3.2 ser ein at temperaturavhengnad for tettleiken til vatn er frå om lag 0,1 ppm/0,001 $^\circ\text{C}$ til 0,4 ppm/0,001 $^\circ\text{C}$ ved $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Nøyaktigheita til densiometeret er $\pm 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$, det vil seie 1,5 ppm for løysningar med tettleik om lag lik 1 g cm^{-3} . Temperaturen vart kontrollert til $\pm 0,001 - 0,003 \text{ }^\circ\text{C}$. Uvissa i temperaturen var altså mindre enn den uvissa som ligg i apparatet.

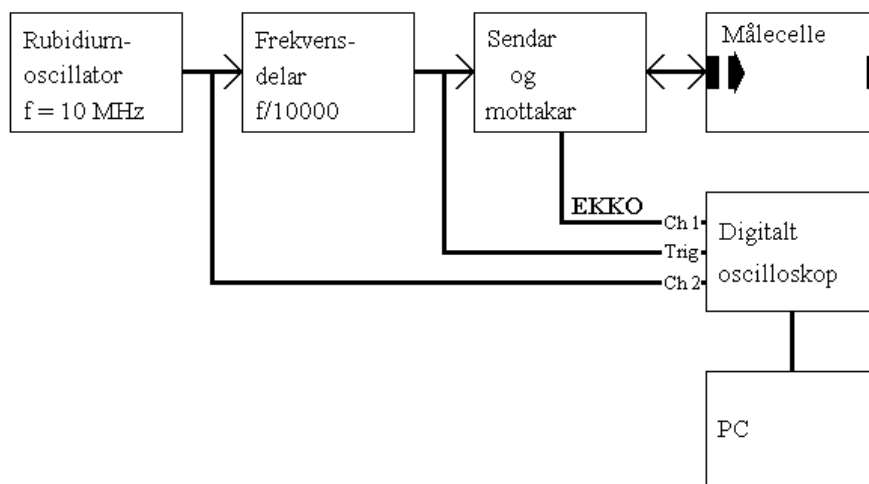
3.3 Lydfart

I denne oppgåva er det nytta to ulike apparatur for måling av lydfart. Den eine apparaturet vert brukt ved atmosfæretrykk og den andre kan brukast for trykk til og med 1500 bar.

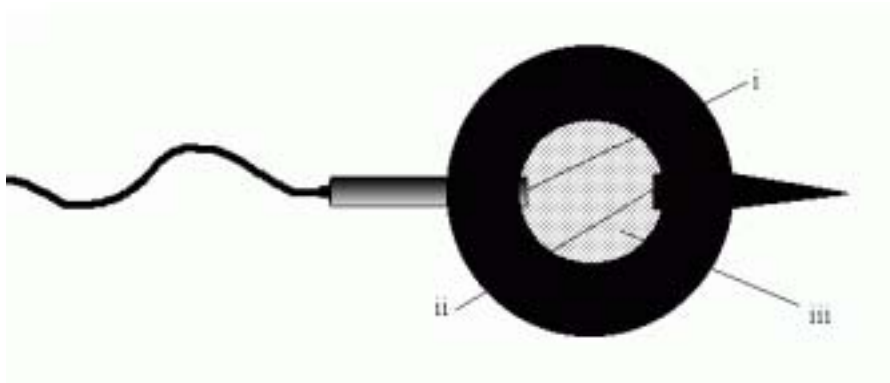
3.3.1 Lydfartsmålingar ved atmosfæretrykk

3.3.1.1 Funksjon og oppsett for apparatur

Lydfartsmålingar vart gjort ved hjelp av ein puls-ekko metode, styrt frå ein PC. Overingeniør Einar Høgseth har stått sentralt i utviklinga av denne puls-ekko metoden og apparaturet brukt til målingar²⁶.



Figur 3.1 Prinsippskisse for lydfartsmåling ved atmosfæretrykk.



Figur 3.2 Målecelle for lydfartsmåling ved atmosfæretrykk. Cella består hovudsakleg av i) ultralydkapsel, ii)reflektor og iii) kammer for løysning.

Overingeniør Einar Høgseth og avdelingsingeniør Steinar Vatne har utvikla og konstruert målecella. Målecella (figur 3.2) er laga av messing med eit korrosjonsvernande gullag utanpå. Ultralydkapselen (i) er dekt med gullfolie. Cella (iii) inneheld løysninga som vert undersøkt. Ultralydkapselen er piezoelektrisk og vert eksitert av ein elektrisk puls frå pulsgeneratoren. Pulsen set ultralydkapselen i mekaniske vibrasjonar som skaper ei trykkbølgje gjennom løysninga i cella. Bølgja vert reflektert tilbake av reflektoren (ii). Dette ekkoet set ultralydkapselen på nytt i vibrasjonar. Vibrasjonane genererer ein elektrisk puls som vert forsterka og sendt til oscilloskopet som måler tida mellom fyrste og andre ekko.

Når ekkoet har døydd ut vert ei ny trykkbølgje generert. Dette vart gjenteke til saman 20 gonger. Programmet som styrte målingane rekna ut standardavvik og gjennomsnitt av målingane.

Vi har at

$$s = ut \quad (3.8)$$

Der s er strekning, u er fart og t er tid. For målingane som vart gjort var strekninga s tur-retur i målecella og dermed konstant. Ved å måle tida t_0 for destillert vatn, der ein kan finne farta u_0 i litteraturen²⁷, kunne farta u reknast ut frå målt tid t for ulike løysningar.

$$u = \frac{u_0 t_0}{t} \quad (3.9)$$

3.3.1.2 Praktisk gjennomføring av lydfartsmålingane.

Målecella (figur 3.3) tek neste 8 cm^{-3} løysning. Ved fylling av cella er utfordringa å skru på lokket utan at det vert luft i cella. Dette går stort sett bra dersom ein fyller cella så full at løysninga får ein konveks menisk. Dei fleste måleseriane (20 målingar) gav eit standardavvik på 1 ppm. Samstundes var ikkje det mogleg å reprodusere målingane betre enn 10-20 ppm. Dette kan ha med belegg på ultralydkapselen å gjere, som vil endre vegen til trykkbølgja i cella.

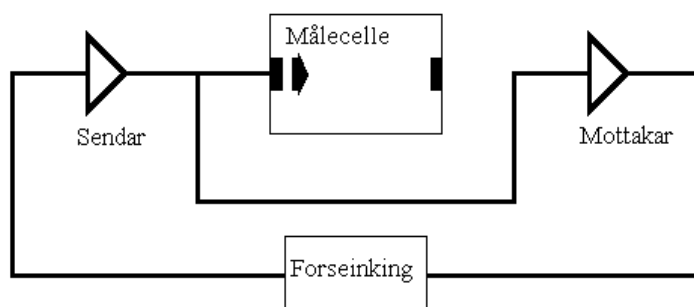
Tabell 3.3 Endring i lydfart u per $0,001 \text{ }^\circ\text{C}$ endring i temperatur for destillert vatn ved temperaturar mellom $10 \text{ }^\circ\text{C}$ og $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperatur / $^\circ\text{C}$	Endring i lydfart u / ppm/ $0,001 \text{ }^\circ\text{C}$
10	2,7
15	2,4
20	2,1
25	1,8
30	1,5
35	1,3
40	1,1

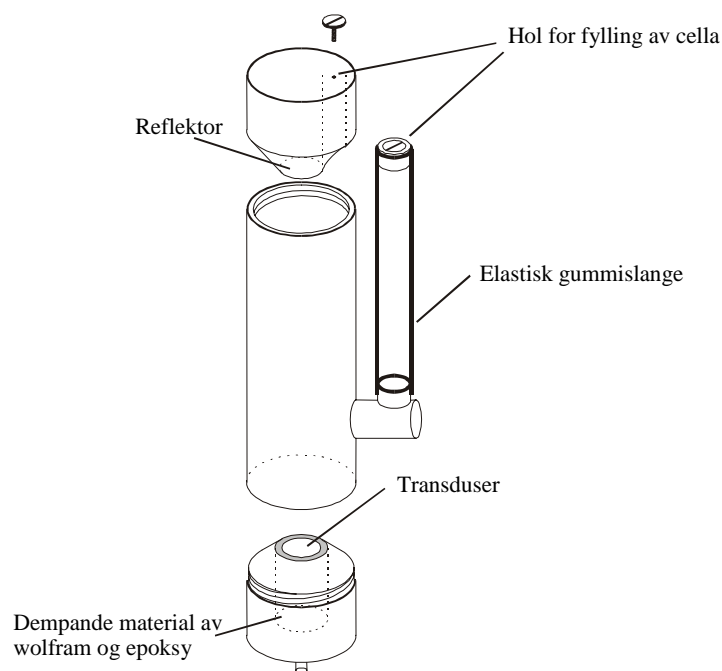
Av tabell 3.3 ser ein at temperaturavhengnad for lydfart i vatn er frå 2,7 ppm/0,001 °C ved 10 °C til 1,1 ppm/0,001 °C ved 40 °C. Temperaturen vart kontrollert til $\pm 0,001$ ved 25 °C og til $\pm 0,005$ ved andre temperaturar. Uvissa i temperaturen var altså mindre enn den uvissa som ligg i reproduseringa av målingar.

3.3.2. Lydfartsmålingar ved høgtrykk

3.3.2.1 Funksjon og oppsett for apparatur



Figur 3.3 Prinsippkisse for lydfartsmåling ved høgtrykk.



Figur 3.4 Målecelle for lydfartsmåling ved høgtrykk.

Lydfartsmålingar vart gjort ved hjelp av ein sing-around metode²⁸. Denne metoden har vore brukt i mange år ved Universitetet i Bergen. Metoden er basert på at ein elektrisk puls vert

sendt frå ein sendeforsterkar (sendar på figur 3.3). Når pulsen når ultralydkapselen i cella (figur 3.4) vert ei trykkbølgje generert. Denne trykkbølgja vert reflektert tilbake av reflektoren og treff ultralydkapselen som genererer ein elektrisk puls. Pulsen vert forsterka i ein mottakarforsterkar (mottakar på figur 3.3). Etter ein del syklusar er repetisjonsfrekvensen f til ultralydkapselen konstant, og tida t lyden har brukt gjennom løysninga kan reknast ut.

$$f = \frac{1}{t} \quad (3.10)$$

I praksis ligg der ei forseinking (*eng. delay*) i elektronikken for å unngå interferens mellom den direkte og den reflekterte pulsen (figur 3.3). I dette apparaturet var forseinkinga d sett til 1,62 μ s. Repetisjonsfrekvensen f er då

$$f = \frac{1}{t + d} \quad (3.11)$$

Ved å måle tida t_0 for destillert vatn, der ein kan finne farta u_0 i litteraturen²⁷, kunne farta u reknast ut frå målt tid t for ulike løysningar. For destillert vatn vart denne likninga brukt:

$$u_0(p) = u_0^*(1) \left(\frac{t_0(1) - d}{t_0(p) - d} \right) \quad (3.12)$$

$u_0(p)$ er lydfarta i destillert vatn ved trykket p bar. $u_0^*(1)$ er referanseverdi for lydfarta i destillert vatn 1 bar trykk. $t_0(p)$ er tida lyden treng gjennom vatnet pluss forsinkinga d i systemet. Derfor vert d trekt ifrå. Ved måling på løysningar vart fylgjande likning brukt:

$$u(p) = u_0^*(1) \left(\frac{t(1) - d}{t(p) - d} \right) \left(\frac{u_0^*(p)}{u_0(p)} \right) \quad (3.13)$$

Her er det lagt til eit korreksjonsledd for variasjon av cellelengd med trykk, der referanseverdien for lydfart i destillert vatn vert delt på den utrekna verdien for lydfart i destillert vatn. Referansedata for lydfart i destillert vatn vart henta frå arbeidet til Wilson²⁹, seinare korrigert av Chen og Millero³⁰.

3.3.2.2 Praktisk gjennomføring av lydfartsmålingane.

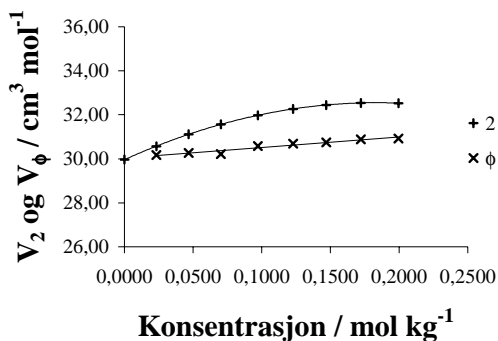
Dei tre målecellene tek 3 ml løysning kvar. Vasking av cellene med såpevatn før skyljing med destvatn og løysning gav mindre problem med luftbobler. Den eine cella var som regel fylt med vatn for kontroll av trykket. Det var ikkje mogleg å reprodusere målingane betre enn 25-30 ppm (0,04 m/s).

Temperaturavhengnad for lydfart i vatn er 1,8 ppm/0,001 °C ved 25 °C (appendiks A.5). Temperaturen vart kontrollert til $\pm 0,005$ ved 25 °C. Uvissa i temperaturen var altså mindre enn den uvissa som ligg i reproduseringa av målingar.

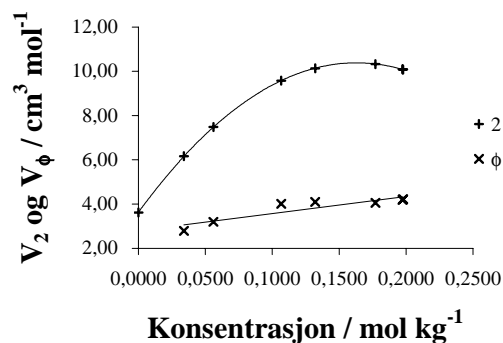
4 Resultat og diskusjon

4.1 Termodynamiske storleikar for 3 natriumfosfat og kalsiumklorid i vatn ved ulike temperaturar.

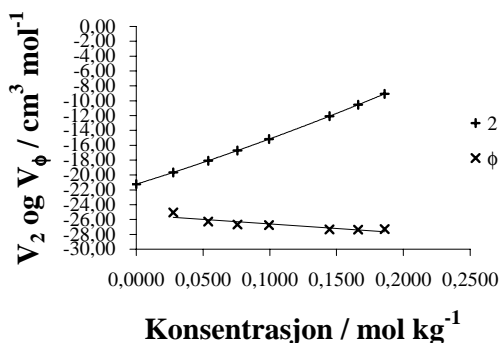
4.1.1 Molare volum



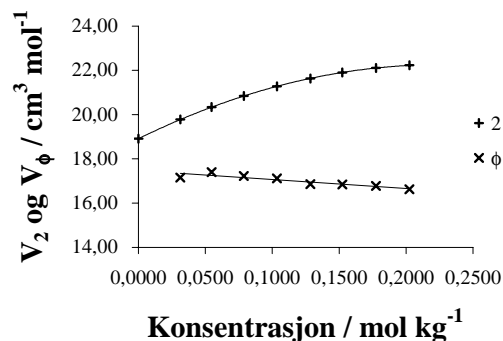
Figur 4.1 Partielt molart volum V_2 og tilsynelatande molart volum V_ϕ for ulike konsentrasjonar NaH_2PO_4 ved 25°C .



Figur 4.2 Partielt molart volum V_2 og tilsynelatande molart volum V_ϕ for ulike konsentrasjonar Na_2HPO_4 ved 25°C .



Figur 4.3 Partielt molart volum V_2 og tilsynelatande molart volum V_ϕ for ulike konsentrasjonar Na_3PO_4^* ved 25°C .
*Ikkje korrigert for hydrolyse.



Figur 4.4 Partielt molart volum V_2 og tilsynelatande molart volum V_ϕ for ulike konsentrasjonar CaCl_2 ved 25°C .

Figur 4.1 – 4.4 viser molare volum for dei 4 elektrolyttane NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 og CaCl_2 ved 25°C . Partielt molart volum V_2 vart utrekna på grunnlag av tettleiksmålingar (appendiks A.6). Ved lineær regresjon vart ein 3. gradsfunksjon med omsyn på konsentrasjon

tilpassa tettleiksdata. Det vil seie at den deriverte av tettleiken med omsyn på konsentrasjon vart ein 2. gradsfunksjon. Verdiane for V_2 vart utrekna på grunnlag av denne deriverte (likning 2.4). Det fører til at alle dei utrekna verdiane for V_2 alle ligg på ein 2. gradsfunksjon. Partielt molart volum ved uendeleg fortynning V_2^0 kan finnast direkte ut frå verdien av V_2 ved konsentrasjon lik 0.

Utrekninga av V_ϕ i figur 4.1 – 4.4 er basert direkte på dei målte tettleiksverdiane for kvar einskild konsentrasjon. (likning 2.9). For å finne tilsynelatande molart volum ved uendeleg fortynning V_ϕ^0 , vart den omforma Redlich-Meyer likninga (likning 2.15) brukt. V_ϕ^0 vart funne ved ekstrapolering av funksjonen (1. grad) funne på grunnlag av likning 2.15 til konsentrasjon lik 0. I Redlich-Meyer likninga (likning 2.11) ser ein at V_ϕ^0 vil vere avhengig av V_ϕ og S_V . S_V er ein funksjon av temperatur og type elektrolytt (likning 2.12-2.14). NaH_2PO_4 er ein 1:1 elektrolytt, Na_2HPO_4 og CaCl_2 er 2:1 elektrolyttar og Na_3PO_4 er ein 3:1 elektrolytt. For NaH_2PO_4 gjev berekning av V_2 og V_ϕ om lag same molare volum ved uendeleg fortynning. For Na_2HPO_4 og CaCl_2 gjev berekning av V_2 og V_ϕ ein største skilnad på $0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Skilnaden er innanfor dei berekna feilgrensene.

Eit problem knytt til natriumfosfata er dissosiasjon og hydrolyse. Ved å sjå på likevektskonstantar for dei ulike hydrolysetrinna kan ein finne at hydrolysen av NaH_2PO_4 og Na_2HPO_4 ikkje er signifikant^{31,32}. For Na_3PO_4 er hydrolysen signifikant.



Ved uendeleg fortynning er hydrolysekonstanten 0,275 ved 25 °C, som svarer til at over 40 % av Na_3PO_4 hydrolyserer³³. Larson et al. foreslår ein metode som inkluderer berekning av gjennomsnittleg V_ϕ vekta ut frå hydrolysekonstanten for Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 og NaOH ³⁴. Bianchi og Tremaine har kome med ein liknande metode.³¹ Ein veikskap ved metoden er at formelen for V_ϕ inkluderer både molalitet m og molekylvekta M . Dette må bli omtrentleg sidan ein reknar ut V_ϕ for ei blanding av både Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 og NaOH som er til stades samstundes i løysninga.

Høiland foreslår å sjå på endringar i tettleik³⁵. Når ei viss mengde Na_3PO_4 hydrolyserer vil både Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 og NaOH vere i løysningen og gje bidrag til endring i tettleiken $\Delta\rho$. Sidan vi kjenner hydrolysekonstanten kan vi berekne konsentrasjonen av kvar av stoffa. Ut frå målingar av tettleik som funksjon av konsentrasjon for kvart av stoffa i vatn kan fylgjande samanheng setjast opp:

$$\Delta\rho_{Total} = \Delta\rho_{\text{Na}_3\text{PO}_4} + \Delta\rho_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} + \Delta\rho_{\text{NaOH}} \quad (4.1)$$

$\Delta\rho_{Total}$ står for den totale forandringa av tettleik i løysninga, som vart målt direkte. Indeksane viser kva stoff bidraget til endring i tettleik kjem frå. $\Delta\rho_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ vart målt direkte og $\Delta\rho_{\text{NaOH}}$ funne i litteraturen³⁶. Data for konsentrasjonar under 0,4 m for NaOH vart brukt i berekning av $\Delta\rho_{\text{NaOH}}$ som funksjon av konsentrasjon. Sidan både $\Delta\rho_{Total}$, $\Delta\rho_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ og $\Delta\rho_{\text{NaOH}}$ er kjent kan $\Delta\rho_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ reknast ut. Bidraget frå vatn er ikkje teke med i likning 4.1 sidan dette er svært lite jamfør at vatn er løysemiddel. Vekselverknader mellom dei ulike stoffa i løysningen (ion-ion interaksjonar) er truleg ikkje signifikante ved lave konsentrasjonar. Mindre feil i tettleiksdata som funksjon av konsentrasjon har lite å seie i denne oppgåva sidan data skal brukast til berekning av V_2^0 (likning 2.5). Ved berekning av V_ϕ^0 vart same korreksjon brukt som for V_2^0 .

For Na_3PO_4 er skilnaden mellom V_2 og V_ϕ ved uendeleg fortynning på $4,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Denne skilnaden er større enn dei berekna feilgrensene. Ut frå desse berekningane kan det sjå ut til at skilnaden mellom V_2 og V_ϕ aukar dess kraftigare elektrolytten er (frå 1:1 til 3:1 her). Dette kan truleg forklarast ut frå føresetnadene for berekninga av V_ϕ . Denne berekninga bruker Debye–Hückels grenselov som gjeld ved svært låge konsentrasjonar, mindre enn 0,01 molal (kapittel 2.1). Konsentrasjonsområdet som har vore brukt i dette arbeidet er om lag 0,03 – 0,2 molal. I denne oppgåva vert både V_2 og V_ϕ presentert for å kunne samanlikne med litteraturverdiar.

Tabell 4.1 Molare volum ved uendeleg fortynning for NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 og Na_3PO_4 ved 10°C , 25°C og 40°C og for CaCl_2 ved 10°C , 25°C og 35°C .

Stoff	$V_2^0, V_\phi^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	10°C	25°C	35°C	40°C
NaH_2PO_4	V_2^0	$27,5 \pm 0,6$	$30,0 \pm 0,7$		$30,8 \pm 1,0$
	V_ϕ^0	$27,4 \pm 0,1$	$30,0 \pm 0,2$ (30,21, $\sigma = 0,03$) ^a (29,2 \pm 0,4) ^b (30,1) ^c (27,9) ^d		$30,7 \pm 0,3$
Na_2HPO_4	V_2^0	$-0,6 \pm 0,8$	$3,6 \pm 2,2$		$6,5 \pm 1,6$
	V_ϕ^0	$-1,9 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,6$ (3,13, $\sigma = 0,03$) ^a (2,1 \pm 0,5) ^b (2,8) ^c (5,3) ^d		$5,4 \pm 0,6$
Na_3PO_4	V_2^0	$-30,2 \pm 2,4$	$-21,2 \pm 1,8$		$-19,2 \pm 2,6$
	V_ϕ^0	$-33,3 \pm 0,3$	$-25,3 \pm 0,9$ (-34,1, $\sigma = 0,4$) ^a (-28,6 \pm 1,3) ^b (-22,4) ^c		$-24,3 \pm 1,5$
CaCl_2	V_2^0	$16,7 \pm 1,1$	$18,9 \pm 0,9$ (19,6 \pm 0,2) ^e	$18,9 \pm 0,7$	
	V_ϕ^0	$15,5 \pm 0,4$	$17,5 \pm 0,2$ (17,2 \pm 0,4) ^c (17,78) ^f (17,83, $\sigma = 0,02$) ^g	$17,8 \pm 0,1$ (18,32, $\sigma = 0,03$) ^g	

^aLo Surdo³⁷ ^bBianchi³³ ^cLarson³⁴ ^dLaidler³⁸ ^eRådata frå Millero³⁹ ^fDunn⁴⁰ ^gDunn⁴¹

I litteraturen er det gjort målingar i intervallet ^a0 – 1 m, ^b0,05–0,9 m, ^c0,04–0,8 m, ^e0,01 – 1 m og ^{f,g}0,001–1 m. Felles for desse målingane er at dei går heil opp mot 1 molal, som er langt utanfor intervallet der Debye-Hückels grenselov gjeld.

For dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid aukar V_2^0 og V_ϕ^0 med aukande temperatur for dei undersøkte temperaturane. For NaH_2PO_4 og Na_2HPO_4 er det godt samsvar med dei fleste andre arbeida ved 25°C . Laider³⁸ ligg noko lågare for NaH_2PO_4 , og høgre for Na_2HPO_4 . Det er ikkje gjeve feilgrenser i denne referansen. For Na_3PO_4 ligg andre arbeid både over og under vår verdi.

For CaCl_2 er det ganske bra samsvar med litteraturverdiar for alle temperaturane. Ved å innskrenke konsentrasjonsintervallet til 0,01 – 0,3 m gav Millero sine målingar $V_2^0 = 19,0 \pm 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, som samsvarer med denne oppgåva. Innskrenkinga av konsentrasjonsområdet fekk verdien til å gå ned $0,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Tilsvarande vart $V_\phi^0 = 17,7 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ved innskrenking av konsentrasjonsområdet.

V_2^0 ligg for det meste høgre enn V_ϕ^0 . Uvissa er stort sett større i utrekninga av V_2^0 enn i V_ϕ^0 .

Uvissa i V_2^0 kjem hovudsakleg frå utrekninga av $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ som vart funne ut frå lineær regresjon

(3. grad). Denne regresjonen vart utført på inntil 9 målingar. Det vil seie at talet på fridomsgrader ikkje var så høgt. Dette er med på å gje stor uvissa i desse målingane. Ei føremon med å bruke V_2^0 er at ein bruker den termodynamiske definisjonen direkte. Tettleiksmålingane er gjort for løysemiddel og dei ulike løysningane. Det vil seie at ein slepp å ekstrapolere tettleiksgrafene for å finne stigningstalet ved uendeleg fortynning.

For å finne V_ϕ^0 må ein ekstrapolere grafene (2. grad) til uendeleg fortynning (konsentrasjon lik 0). Uvissa i desse målingane skriv seg frå kvar enkelt utrekna verdi av V_ϕ . For V_ϕ -verdiane er desse påverka at feil i tettleiksmålingar og i dei teoretisk berekna S_V verdiane. Endringar i S_V vil jamfør Redlich-Meyerlikninga gje endringar i V_ϕ . Uvissa i S_V har i berekningane vore sett lik 0, som er ei underestimering. Det vil seie at feilen i V_ϕ^0 kan vere større enn berekna. Ei føremon ved å bruke V_ϕ er at berekningsmetoden er mindre sensitiv for uvissa i tettleiksmålingar og kan brukast ved færre målepunkt enn V_2^0 .

Sjølv om V_2^0 har ei større berekna uvissa enn V_ϕ^0 , er det likevel truleg at V_2^0 er mest påliteleg. Spesielt kan dette sjå ut til å gjelde sterke elektrolyttar som Na_3PO_4 . Metoden og konsentrasjonsområdet som er nytta talar for V_2^0 er meir påliteleg enn V_ϕ^0 , sjølv om dei berekna feilgrensene er større. Feilgrensene fangar ikkje opp avvik grunna metoden og konsentrasjonsområdet som er nytta.

Tabell 4.1 viser at V_2^0 vert meir negativ med aukande nettoladning for iona. Dette stemmer med at tettleiken til vatnet rundt iona aukar grunna elektrostriksjon.

4.1.2 Molare kompresjonar

Partiell molar isentropisk kompresjon $K_{S,2}$, tilsynelatande molar isentropisk kompresjon $K_{S,\phi}$ og partiell molar isentropisk kompresjon $K_{T,2}$ vart utrekna på grunnlag av tettleiksmålingar og lydferdselsmålingar (appendiks A.6). $K_{S,2}$ og $K_{T,2}$ vart utrekna ved likning 2.26 og $K_{S,\phi}$ etter likning 2.30.

Tabell 4.2 Isoterme og isentropiske molare kompresjonar ved uendeleg fortynning for NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 og Na_3PO_4 ved 10 °C, 25 °C og 40 °C og for CaCl_2 ved 10 °C, 25 °C og 35 °C.

Stoff	$K_{S,2}^0, K_{S,\phi}^0, K_{T,2}^0 / 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$	10 °C	25 °C	35 °C	40 °C
NaH_2PO_4	$K_{S,2}^0$	$-10,69 \pm 0,05$	$-8,83 \pm 0,24$		$-7,91 \pm 0,07$
	$K_{S,\phi}^0$	$-10,74 \pm 0,05$	$-8,57 \pm 0,21$ $(-8,93, \sigma = 0,03)^a$		$-7,92 \pm 0,06$
	$K_{T,2}^0$	$-10,39 \pm 0,03$	$-8,44 \pm 0,03$		$-7,92 \pm 0,04$
Na_2HPO_4	$K_{S,2}^0$	$-19,76 \pm 0,18$	$-16,66 \pm 0,30$		$-14,96 \pm 0,36$
	$K_{S,\phi}^0$	$-20,05 \pm 0,21$	$-16,89 \pm 0,21$ $(-17,28, \sigma = 0,02)^a$		$-14,83 \pm 0,11$
	$K_{T,2}^0$	$-19,32 \pm 0,06$	$-15,82 \pm 0,10$		$-14,11 \pm 0,07$
Na_3PO_4	$K_{S,2}^0$	$-27,9 \pm 1,0^*$	$-24,8 \pm 1,1^*$ $-25,0 \pm 1,1$		$-22,1 \pm 0,9^*$
	$K_{S,\phi}^0$	$-28,8 \pm 0,8^*$	$-24,8 \pm 0,4^*$ $(-29,1, \sigma = 0,1)^a$		$-22,6 \pm 0,4^*$
	$K_{T,2}^0$	$-26,71 \pm 0,16^*$	$-23,42 \pm 0,08^*$ $-23,68 \pm 0,08$		$-22,65 \pm 0,12^*$
CaCl_2	$K_{S,2}^0$	$-9,87 \pm 0,13$	$-9,08 \pm 0,12$	$-8,52 \pm 0,29$	
	$K_{S,\phi}^0$	$-9,98 \pm 0,10$	$-9,19 \pm 0,08$ $(-8,28, \sigma = 0,05)^b$	$-8,45 \pm 0,15$	
	$K_{T,2}^0$	$-9,54 \pm 0,05$	$-8,87 \pm 0,04$	$-8,83 \pm 0,03$	

^aLo Surdo³⁷ ^bRådata frå Millero³⁹ *Ikkje korrigerert for hydrolyse.

Felles for dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid er at $K_{S,2}^0$, $K_{S,\phi}^0$ og $K_{T,2}^0$ aukar med aukande temperatur for dei undersøkte temperaturane. Ved 10 °C og 25 °C er $K_{T,2}^0$ høgare enn $K_{S,2}^0$ og $K_{S,\phi}^0$. Ved den høgste temperaturen (35 °C for kalsiumklorid og 40 °C for natriumfosfata) er forskjellen liten mellom dei tre storleikane for NaH_2PO_4 . For CaCl_2 er $K_{T,2}^0$ lågare enn $K_{S,2}^0$ og $K_{S,\phi}^0$ ved 35 °C. Forklaringa på dette er i dette tilfellet at verdien på $\left(\frac{\partial \kappa_S}{\partial m}\right) \gg \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial m}\right)$ sjølv om $\kappa_T > \kappa_S$. Leddet $\kappa_X V_2$ i likning 2.25 utgjer omlag ein tiandepart av verdien til $K_{X,2}$, som vil seie at verdien av $\left(\frac{\partial \kappa_X}{\partial m}\right)$ er avgjerande for storleiken på $K_{X,2}$. X kan vere S eller T.

For dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid har vi berre referanseverdier for $K_{S,\phi}^0$ ved 25 °C. For NaH_2PO_4 ligg vårt resultat noko over verdien til Lo Surdo et al. Samstundes er det godt samsvar mellom $K_{S,2}^0$ og Lo Surdo sin verdi. I teorien skal desse verdiane vere like, sjølv om ikkje $K_{S,\phi}^0$ er ein korrekt termodynamisk storleik (kap. 2.2). For Na_2HPO_4 ligg vårt resultat noko over Lo Surdo.

For Na_3PO_4 ligg våre resultat over Lo Surdo. Dette kan ha med konsentrasjonsområdet som er nytta, samstundes som det er litt uvisse i målingane. Kompresjonane som er utrekna for

Na_3PO_4 er stort sett ikkje korrigererte for hydrolyse. Ut frå dei to verdiane som er korrigererte ved $25\text{ }^\circ\text{C}$ kan det sjå ut til at korreksjonen ligg godt innanfor feilgrensene til verdiane. Ut frå dette, samt manglande korreksjonsdata, er ikkje dei andre verdiane korrigererte for hydrolyse.

For CaCl_2 ligg våre resultat for $K_{S,\phi}^0$ ein del under Millero³⁹ sin verdi. Ved å rekalkulere data frå denne referansen for konsentrasjonsområdet 0,01-0,3 m vart $K_{S,\phi}^0$ lik $-9,12 \pm 0,09$, som samsvarer svært godt med våre berekningar. Tilsvarende gav data frå referansen $K_{S,2}^0$ lik $-9,07 \pm 0,10$, som òg er i samsvar med våre berekningar.

$K_{S,2}^0$ og $K_{T,2}^0$ er termodynamisk korrekte storleikar. $K_{S,\phi}^0$, det vil eigentleg seie $K_{\phi,S,prac}$, er som drøfta i slutten av kapittel 2.2 ikkje termodynamisk korrekt. Like vel ser det ut til at $K_{S,2}^0$ og $K_{S,\phi}^0$ gjev resultat som ligg innanfor feilgrensene til kvarandre. $K_{T,2}^0$ har ut frå regresjonslikningane som er brukt alltid mindre berekna feilgrenser enn $K_{S,2}^0$. Dette er truleg ei underestimering, og uvisse er truleg om lag den same som for $K_{S,2}^0$.

4.2 Termodynamiske storleikar for 3 natriumfosfat og kalsiumklorid i 20 vektprosent sukroseløysning ved ulike temperaturar.

Data for stoff i 20 vektprosent sukroseløysning er utrekna på same måte som for data for stoff i vatn. 20 vektprosent sukroseløysning og 80 vektprosent vatn er definert som løysemiddel i staden for reint vatn.

For dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid i sukroseløysning vert kunn dei partielle molare storleikane presentert. Den eine grunnen er manglande S_V verdiar for sukroseløysning som løysemiddel. Elles er det ikkje litteraturverdiar å samanlikne med som gjer det føremålstenleg å rekne ut tilsynelatande molare storleikar.

Uvisse i tettleiksmålingane og lydfartsmålingane er jamt over større for sukroseløysningane enn for løysningane med destillert vatn som løysemiddel. Ved tettleiksmålingane hadde sukroseløysningane lett for å danne bobler i densimeteret. Dette er eit problem som tiltek med aukande temperatur. Elles var det problem med at løysningane byrja å gro etter nokre dagar. Grunna dette måtte nokre seriar køyrast om att.

Data for Na_3PO_4 i sukroseløysning er ikkje korrigerert for hydrolyse av PO_4^{3-} grunna manglande tettleiksdata. Elles inneheld data ein systematisk konsentrasjonsfeil som det ikkje har vore funne nokon passande måte å korrigere for. Grunna krystallvatn i Na_3PO_4 vert sukroseløysninga litt fortynna. Denne fortynningseffekten er aukande med aukande konsentrasjon av Na_3PO_4 .

4.2.1 Molare volum

Tabell 4.3 Partielt molart volum ved uendeleg fortynning i 20 vektprosent sukroseløysning for NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 og Na_3PO_4 ved 15 °C, 25 °C og 35 °C og for CaCl_2 ved 10 °C, 25 °C og 35 °C.

Stoff i 20 vektprosent sukroseløysning	$V_2^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	10 °C	15 °C	25 °C	35 °C
NaH_2PO_4	V_2^0		$31,4 \pm 3,4$	$35,0 \pm 1,7$	$38,0 \pm 2,6$
Na_2HPO_4	V_2^0		$10,4 \pm 1,3$	$13,8 \pm 2,6$	$12,5 \pm 1,4$
Na_3PO_4^*	V_2^0		$-3,1 \pm 1,7$	$-1,7 \pm 1,5$	$0,3 \pm 2,2$
CaCl_2	V_2^0	$18,8 \pm 1,1$		$21,5 \pm 1,8$	$21,6 \pm 1,1$

*Ikkje korrigert for hydrolyse

For dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid aukar V_2^0 med aukande temperatur for dei undersøkte temperaturane med eitt unnatak. For Na_2HPO_4 går V_2^0 ned frå 25 °C til 35 °C. Men ut frå feilgrensene for målinga ved 25 °C kan ein ikkje seie sikkert om denne verdien verkeleg er høgere enn verdien ved 35 °C.

Ved å samanlikne V_2^0 for sukroseløysningane med V_2^0 for løysningane med vatn som løysemiddel, ligg V_2^0 for sukroseløysningane høgst. Ved 25 °C ligg V_2^0 for sukroseløysninga med NaH_2PO_4 $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ over vassløysninga. Tilsvarende verdi for Na_2HPO_4 er $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ over, for Na_3PO_4 omlag $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ over og for CaCl_2 er skilnaden om lag $3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

4.2.2 Molar kompresjon

Tabell 4.4 Isoterme og isentropiske molare kompresjonar i 20 vektprosent sukroseløysning for NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 og Na_3PO_4 ved 15 °C, 25 °C og 35 °C og for CaCl_2 ved 10 °C, 25 °C og 35 °C.

Stoff i 20 vektprosent sukroseløysning	$K_{S,2}^0, K_{T,2}^0 / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	10 °C	15 °C	25 °C	35 °C
NaH_2PO_4	$K_{S,2}^0$		$-7,95 \pm 0,15$	$-6,96 \pm 0,25$	$-6,38 \pm 0,17$
	$K_{T,2}^0$		$-6,68 \pm 0,14$	$-5,47 \pm 0,07$	$-4,81 \pm 0,11$
Na_2HPO_4	$K_{S,2}^0$		$-14,32 \pm 0,48$	$-12,97 \pm 0,17$	$-12,23 \pm 0,09$
	$K_{T,2}^0$		$-11,36 \pm 0,46$	$-9,91 \pm 0,46$	$-9,11 \pm 0,42$
Na_3PO_4^*	$K_{S,2}^0$		$-17,66 \pm 0,76$	$-16,84 \pm 0,48$	$-15,61 \pm 0,38$
	$K_{T,2}^0$		$-17,61 \pm 0,21$	$-16,77 \pm 0,30$	$-15,57 \pm 0,33$
CaCl_2	$K_{S,2}^0$	$-8,81 \pm 0,10$		$-7,55 \pm 0,19$	$-7,08 \pm 0,24$
	$K_{T,2}^0$	$-7,96 \pm 0,05$		$-7,21 \pm 0,07$	$-7,47 \pm 0,05$

*Ikkje korrigert for hydrolyse

Felles for dei 3 natriumfosfata og kalsiumklorid er at $K_{S,2}^0$ og $K_{T,2}^0$ aukar med aukande temperatur for dei undersøkte temperaturane. $K_{T,2}^0$ er høgre enn $K_{S,2}^0$ for alle temperaturar og for dei 4 stoffa med eitt unnatak. For CaCl_2 er $K_{T,2}^0$ lågare enn $K_{S,2}^0$ ved 35 °C, som òg var tilfelle for CaCl_2 -løysningane utan sukker ved 35 °C.

Ved å samanlikne $K_{S,2}^0$ og $K_{T,2}^0$ for sukroseløysningane med $K_{S,2}^0$ og $K_{T,2}^0$ for løysningane med vatn som løysemiddel, ligg både $K_{S,2}^0$ og $K_{T,2}^0$ for sukroseløysningane høgst.

4.3 Termodynamiske storleikar for kalsiumfosfat ved 25 °C.

For å kunne rekne ut endringar i løysingsevne for kalsiumfosfat (tabell 4.10) ved endring i trykk treng ein nokre data for kalsiumfosfat. Desse er presentert i tabell 4.5 – 4.9.

Tabell 4.5 Molare volum V^0 for nokre kalsiumfosfat i fast form ved 25 °C. Data frå referanse 42.

Stoff	Molar masse / g mol^{-1}	Tettleik $\rho / \text{g cm}^{-3}$	$V^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
CaHPO_4	136,06	2,92	46,6
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,18	3,14	98,8

V^0 for fast stoff er rekna ut ved bruk av likning 2.17. Uvissa i V^0 er truleg ikkje større enn $\pm 0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ sidan molar masse ikkje har nokon signifikant feil og uvissa i tetleiken truleg er mindre enn $\pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$. Referansen oppgjev ikkje uvissa for verdiane.

Tabell 4.6 Partielle molare volum ved uendeleg fortyning V_2^0 for nokre ion ved 25 °C.

Ion	$V_2^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_{T,2}^0 / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
Na ⁺	-1,2 ^a	-3,94 ^b
Ca ²⁺	-16,8	-7,61 ^b

^aMillero⁴³ ^bMillero⁴⁴

V_2^0 er ein additiv storleik. Det er nytta i utrekninga av V_2^0 for til dømes Ca²⁺:

$$V_2^0(\text{Ca}^{2+}) = V_2^0(\text{CaCl}_2) - 2 \bullet V_2^0(\text{Cl}^-) = (18,9 - 2 \bullet 17,83) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -16,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Verdiar for V_2^0 for CaCl₂ er henta frå tabell 4.1 og V_2^0 for Cl⁻ lik 17,83 cm³ mol⁻¹ frå Millero⁴³.

Tabell 4.7 Partielle molare volum ved uendeleg fortyning V_2^0 og partiell molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortyning $K_{T,2}^0$ for nokre kalsiumfosfat ved 25 °C.

Stoff	$V_2^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_{T,2}^0 / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
CaHPO ₄	-11,8	-15,6
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-88,1	-46,0

I utrekninga av V_2^0 og $K_{T,2}^0$ er det nytta at begge er additive storleikar. V_2^0 for CaHPO₄ og Ca₃(PO₄)₂ i tabell 4.7 er utrekna på grunnlag av V_2^0 for Na₂HPO₄ og Na₃PO₄ i tabell 4.1 og V_2^0 for Na⁺ og Ca²⁺ i tabell 4.6. Uvissa i V_2^0 for CaHPO₄ og Ca₃(PO₄)₂ er om lag $\pm 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ jamfør uvissa i V_2^0 for Na₂HPO₄ og Na₃PO₄. $K_{T,2}^0$ for CaHPO₄ og Ca₃(PO₄)₂ i tabell 4.7 er utrekna på grunnlag av $K_{T,2}^0$ for Na₂HPO₄ og Na₃PO₄ i tabell 4.2 og $K_{T,2}^0$ for Na⁺ og Ca²⁺ i tabell 4.6. Uvissa i $K_{T,2}^0$ for CaHPO₄ er om lag $\pm 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ jamfør uvissa i $K_{T,2}^0$ for Na₂HPO₄ og uvissa i Ca₃(PO₄)₂ er om lag $\pm 1,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ jamfør uvissa i $K_{T,2}^0$ for Na₃PO₄.

Tabell 4.8 Partielle molare volum ved uendeleg fortynning V_2^0 og partiell molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortynning $K_{T,2}^0$ for Na_2HPO_4 og CaHPO_4 som funksjon av trykk ved 25 °C.

Trykk P / bar	$V_2^0 /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$		$K_{T,2}^0 /$ $10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$	
	Na_2HPO_4	CaHPO_4	Na_2HPO_4	CaHPO_4
1	3,6	-10,7	-15,8	-15,6
200	6,6	-7,8	-14,7	-14,4
400	9,3	-5,1	-13,6	-13,4
600	11,8	-2,5	-12,6	-12,4
1000	16,3	1,9	-10,8	-10,5
1400	20,0	5,7	-9,2	-9,0

I utrekninga av V_2^0 i tabell 4.8 er det vurdert slik at differansen mellom V_2^0 og V_2 for dei konsentrasjonane av Na_2HPO_4 det er gjort målingar på er den same ved høgtrykk som ved atmosfæretrykk. Ut frå dette er det rimeleg å gå ut frå at uvissa aukar noko med trykket. Ved 1 bar er uvissa i $V_2^0 \pm 2,2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ for Na_2HPO_4 .

I tabell 4.8 kan vi sjå at V_2^0 og $K_{T,2}^0$ aukar med aukande trykk både for av Na_2HPO_4 og CaHPO_4 . For Na_2HPO_4 og CaHPO_4 aukar V_2^0 med $16 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ og $K_{T,2}^0$ aukar med $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$.

Tabell 4.9 ΔV^0 for oppløysning av nokre kalsiumfosfat i vatn ved 25 °C.

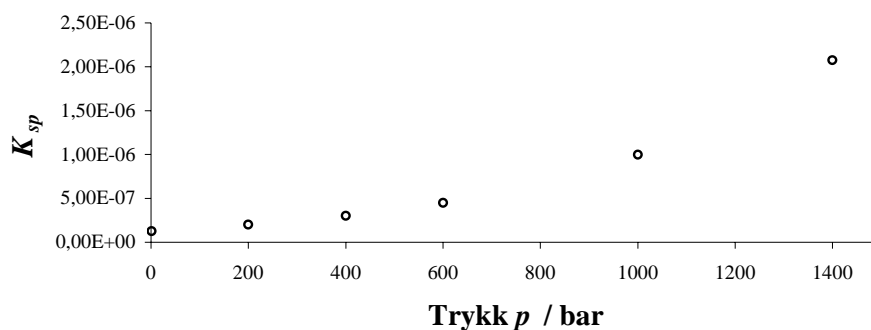
Stoff	$\Delta V^0 /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta K_T^0 /$ $10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$
CaHPO_4	-58,4	-15,6
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-186,8	-46,0

ΔV^0 for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i tabell 4.9 er utrekna på grunnlag av V^0 for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i tabell 4.5 og V_2^0 for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i tabell 4.7 ved bruk av likning 2.40. Uvissa i V_2^0 for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ er om lag $\pm 2,0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$. ΔK_T^0 for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i tabell 4.9 sett lik $K_{T,2}^0$ for CaHPO_4 og $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i tabell 4.7 sidan K_T^0 for fast stoff er vanlegvis i storleiken $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$, som er mindre enn den eksperimentelle feilen i $K_{T,2}^0$. Derfor ser vi vekk frå kompresjonen til fast stoff. Uvissa i ΔK_T^0 for CaHPO_4 er om lag $\pm 0,3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ jamfør uvissa i $K_{T,2}^0$ for Na_2HPO_4 og uvissa i ΔK_T^0 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ er om lag $\pm 1,1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$ jamfør uvissa i $K_{T,2}^0$ for Na_3PO_4 .

Tabell 4.10 Løysingsevneproduktet K_{sp} for CaHPO_4 i vatn som funksjon av trykk ved 25 °C .

Trykk P / bar	K_{sp}
1	$1,26 \cdot 10^{-7}$
200	$2,03 \cdot 10^{-7}$
400	$3,03 \cdot 10^{-7}$
600	$4,50 \cdot 10^{-7}$
1000	$9,98 \cdot 10^{-7}$
1400	$2,07 \cdot 10^{-6}$

Uvissa i K_{sp} aukar frå om lag 2 % ved 1 bar i fylgje McDowell et al.⁹, til om lag 10 % ved 1400 bar. Ved aukande trykk kjem uvissa i K_{sp} i større og større grad frå ΔV^0 ved 1 bar og ΔK_T^0 ved dei ulike trykka.



Figur 4.5 Løysingsevneproduktet for CaHPO_4 ved 25 °C og ulike trykk. Data i tabell 4.10.

Figur 4.5 viser at løysingsevneproduktet K_{sp} endrar seg raskare med aukande trykk. Frå 1 til 1400 bar aukar K_{sp} med ein faktor på 16. Det vil seie at ei metta løysning CaHPO_4 vil endre seg frå $[\text{Ca}^{2+}] = 3,55 \pm 0,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ved 1 bar til $[\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i metta løysning ved 1400 bar. Løysingsevna er framleis lav ved 1400 bar, sjølv om den har auka med ein faktor på 16.

Auken i løysingsevna er i samsvar med Le Châteliers prinsipp. Ved auka trykk vil totalvolumet til løysning og fast stoff kunne minkast noko ved at meir av det faste stoffet går over i løysning.

5 Konklusjon

I litteraturen vert oftast tilsynelatande molart volum ved uendeleg fortynning V_ϕ^0 nytta. Ein veikskap ved mange utrekningar er at ein nyttar data for løysningar opp mot 1 molal, som er langt over området Debye-Hückels grenselov gjeld. Ved å nytte data for lågare konsentrasjonar vert det betre samsvar mellom utrekning av V_ϕ^0 og V_2^0 , som i teorien skal gje det same resultatet.

Partielt molart volum og isoterm og isentropisk kompresjon har vorte utrekna ut frå lydfartsmålingar ved ulike trykk og ved tettleiksmålingar ved atmosfærisk trykk. Ut frå desse målingane viste utrekningane at løysingsevna til kalsiumfosfat CaHPO_4 aukar som funksjon av trykket. Dette er i samsvar med Le Châteliers prinsipp. Løysingsevna aukar med ein faktor på om lag 16 frå 1 til 1400 bar. Det vil seie at løysingsevna til CaHPO_4 framleis er lav ved 1400 bar.

Appendiks

A.1 Oversikt over symbol og variable

Symbol	Namn på storleik	Eining
A	Apparatkonstant for oscillator	$s^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
α	Ekspansibilitet	K^{-1}
B	Apparatkonstant for oscillator	s^2
b_V	Empirisk avvikskonstant	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-2}$
C_p	Varmekapasitet	$\text{bar cm}^3 \text{ K}^{-1}$
D	Dielektrisitetetskonstanten	Dimensjonslaus
d	Forseinking (eng. delay)	s
e	Elementærladningen	C
f	Frekvens	s^{-1}
γ	Adiabatkonstanten	Dimensjonslaus
\mathcal{N}	Talet på ion av type i	Dimensjonslaus
$K_{j,X}$	Partiell molar kompresjon til stoff j. X kan vere S eller T.	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
κ_S	Isentropisk kompressibilitet	bar^{-1}
$K_{S,2}$	Partiell molar isentropisk kompresjon	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{S,2}^0$	Partiell molar isentropisk kompresjon ved uendeleg fortynning	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{S,\phi}$	Tilsynelatande partiell molar isentropisk kompresjon	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{S,\phi,prac}$	Praktisk tilsynelatande partiell molar isentropisk kompresjon	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{S,\phi}^0$	Tilsynelatande partiell molar isentropisk kompresjon ved uendeleg fortynning	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
K_{SP}	Likevektskonstanten	Dimensjonslaus
κ_T	Isoterm kompressibilitet	bar^{-1}
$K_{T,2}$	Partiell molar isoterm kompresjon	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{T,2}^0$	Partiell molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortynning	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{T,\phi}$	Tilsynelatande partiell molar isoterm kompresjon	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
$K_{T,\phi}^0$	Tilsynelatande partiell molar isoterm kompresjon ved uendeleg fortynning	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
ΔK_T^0	Endring i partiell molar kompresjon for løysingsprosessen til eit stoff ved uendeleg fortynning	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
κ_X	Kompressibilitet. X kan vere S eller T.	bar^{-1}
L	Lufttrykk	mbar
M	Molmasse	g mol^{-1}
m	Molaritet	mol kg^{-1}
N	Avogadros tal	mol^{-1}
n_1	Stoffmengd løysemiddel	mol
n_2	Stoffmengd løyst stoff	mol
n_j	Stoffmengd av j	mol
p	Trykk	bar
P	Perioden til ei svinging	s
R	Den ideelle gasskonstanten	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ρ	Tettleik	g cm^{-3}
ρ_0	Tettleik til løysemiddel	g cm^{-3}

Symbol	Namn på storleik	Eining
s	strekning	m
σ_p	Volumspesifikk varmekapasitet	bar K ⁻¹
S_V	Teoretisk stigningstal	cm ³ mol ^{-3/2}
S_V^*	Empirisk stigningstal	cm ³ mol ^{-3/2}
T	Temperatur	K
t	tid	s
u	Lydfart	m s ⁻¹
V	Volum	cm ³
ΔV^0	Endring i partielt molart volum for løysingsprosessen til eit stoff ved uendeleg fortynning	cm ³ mol ⁻¹
V_1	Partielt molart volum til løysemiddel	cm ³ mol ⁻¹
V_1^0	Molart volum til reint løysemiddel	cm ³ mol ⁻¹
V_2	Partielt molart volum til løyst stoff	cm ³ mol ⁻¹
V_2^0	Partielt molart volum ved uendeleg fortynning	cm ³ mol ⁻¹
V_j	Partielt molart volum til eit stoff j	cm ³ mol ⁻¹
$V_\phi, V_{\phi,2}$	Tilsynelatande molart volum til løyst stoff	cm ³ mol ⁻¹
w_1	Masse løysemiddel	kg
Z_i	Ioneladning	Dimensjonslaus

A.2 Praktisk gjennomføring av tettleiksmålingar

Tettleiksmålingar

A. Les av lufttrykk (barometer) og luftfukt (hygrometer).

B. Les av perioden T for luft på densiometeret.

C. Injiser destillert vatn.

Alle løysningar (inkludert vatn) må termostaterast til at perioden T er stabil, dvs. om lag 5 minutt.

D. Les av perioden T for destillert vatn på densiometeret.

E. Skyl densiometeret med aceton. Tørk med luftpumpe.

F. 1. Injiser løysning.

2. Les av perioden T .

3. Skyl med vatn.

4. Skyl med aceton. Tørk med luftpumpe.

5. Repeter frå 1.

G. Skyl (vatn) og tørk (aceton, luft) densiometeret før du avsluttar!

Korleis unngå bobler i densiometeret.

Dess høgare temperatur du skal måle tettleik på, dess større er sannsynet for danning av bobler i densiometeret.

- Rist ikkje løysningar i tida rett før (1-2 timar?) måling av tettleik.
- Ved måling på høgare temperaturar kan det vere nyttig å varme løysningane til om lag rett temperatur eller setje dei i ultralydbad på førehand.
- Drag løysning sakte inn i sprøyta for å unngå undertrykk.
- Ikkje injiser løysning i densiometeret for sakte. (Vanskeleg å fortrenge eventuelle luftbobler dersom du injiserer sakte.)

A.3 Statistiske metodar og kurvetilpassing

i) Den generelle feilforplantingsformelen

Når y er ein funksjon av k eksperimentelle variablar x_i , det vil seie

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (\text{A.12})$$

er det generelle uttrykket for berekning av den absolutte uvissa til y

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2} \quad (\text{A.13})$$

når variabelen x_i har uvissa Δx_i og desse uvissene er uavhengige av kvarandre.

ii) Multippel lineær regresjon

I databehandlinga i denne oppgåva er det nytta lineær regresjon av 1. til 3. grad. Dette avsnittet tek generelt opp korleis ein utfører lineær regresjon og finn konfidensintervall for dei ulike parameterane.

Generell modell for eit lineært datasett:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + \dots + b_k x_k \quad (\text{A.14})$$

Variabelen $x_0 = 1$ vert kalla indikatorvariabel, og er der for å markere b_0 .

Det må løysast $k+1$ normallikningar for å finne dei ukjente parameterane b_0, b_1, \dots, b_k .

$$\begin{aligned} b_0 \underline{x}_0 \underline{x}_0 + b_1 \underline{x}_0 \underline{x}_1 + \dots + b_k \underline{x}_0 \underline{x}_k &= \underline{x}_0 \underline{y} \\ b_0 \underline{x}_1 \underline{x}_0 + b_1 \underline{x}_1 \underline{x}_1 + \dots + b_k \underline{x}_1 \underline{x}_k &= \underline{x}_1 \underline{y} \\ \dots & \\ b_0 \underline{x}_k \underline{x}_0 + b_1 \underline{x}_k \underline{x}_1 + \dots + b_k \underline{x}_k \underline{x}_k &= \underline{x}_k \underline{y} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Den generelle vektoren \underline{x}_i er n -dimensjonal når det er gjort n eksperiment.

Dersom vi definerer fylgjande matriser

$$\underline{X} = [\underline{x}_0, \underline{x}_1, \dots, \underline{x}_k] = \begin{bmatrix} x_{10} & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ x_{20} & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \mathbf{M} & & & \\ x_{n0} & x_{n1} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix}, \underline{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \mathbf{M} \\ b_k \end{bmatrix}, \underline{y} = \begin{bmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \mathbf{M} \\ y_k \end{bmatrix} \quad (\text{A.16})$$

kan normallikningane skrivast på forma

$$\underline{X}' \underline{X} \underline{b} = \underline{X}' \underline{y} \quad (\text{A.17})$$

Talet på eksperiment n må vere fleire enn talet på parameterar $k+1$ for at inverse $[\underline{X}'\underline{X}]^{-1}$ skal eksistere. Normallikninga løyst med omsyn på \underline{b} ser då slik ut:

$$\underline{b} = [\underline{X}' \underline{X}]^{-1} \underline{X}' \underline{y} \quad (\text{A.18})$$

Varians - kovariansmatrisa er

$$\underline{V}(\underline{b}) = [\underline{X}' \underline{X}]^{-1} \sigma^2 \quad (\text{A.19})$$

Dersom σ er ukjent, men modellen passar, kan vi nytte estimatet s :

$$s^2 = \frac{1}{n-p} \left(\underline{y} - \hat{\underline{y}} \right)' \cdot \left(\underline{y} - \hat{\underline{y}} \right) = \frac{1}{n-p} \sum \varepsilon_i^2 \quad (\text{A.20})$$

Ved bruk av Excel er det mogleg å få ut standardavviket til ein koeffisient b_i , kalla s_{b_i} .

Generelt er konfidensgrensene til b_i lik

$$b_i \pm t s_{b_i} \quad (\text{A.21})$$

t - verdien (Student t faktor) kan hentast frå tabell for tohala konfidensintervall med talet på fridomsgrader lik $n-k$.

A.4 Iterasjonsmetode for utrekning av tetthet og kompressibilitet under trykk.

Utarbeidd for løysningar av 1 stoff løyst i vatn. Tilsynelatande molare storleikar er brukt. Framstillinga har vekt på dei tekniske sidene ved gjennomføring av iterasjonen.

Initielle data:

- M - Molar masse for stoffet i løysninga (g/mol)
- m - molalitet til løysninga (mol/kg)
- T - temperatur (K)
- p - trykk (bar)

Ved ulike trykk og aktuell temperatur:

- ρ_0 - tetthet til løysemiddel (g/cm³)
- u_0 - lydfart i løysemiddel (m/s)
- γ_0 - adiabatkonstanten til løysemiddel

Ved 1 atmosfære og aktuell temperatur:

- ρ - tetthet til løysning (g/cm³)
- u - lydfart i løysning (m/s)
- σ - volumspesifikk varmekapasitet (bar/K)
- Vatn: $\sigma_0 = 41,67 \text{ bar/K v / } 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Utrekning av adiabatkonstantar γ ved ulike trykk:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

α vert rekna ut for den tetthet og temperatur løysninga har ved trykk $p = 1$ bar (om lag 1 atmosfære).

Finn så γ ved trykk $p = 1$ bar:

$$\kappa_S = \frac{100}{u^2 \rho} \quad (2)$$

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{\alpha^2 \cdot T}{\sigma} \quad (3)$$

Set $\sigma \approx \sigma_0 = 41,67 \text{ bar/K v / } 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ved utrekning av κ_T .

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (4)$$

Brukar så fylgjande tilnærming for adiabatkonstantar γ ved ulike trykk:

$$\gamma(p) = (\gamma(1) - \gamma_0(1)) + \gamma_0(p) \quad (5)$$

Bereking av tettleik og kompressibilitet under trykk.

Denne samanhengen mellom tettleik, trykk og lydfart er utgangspunkt for dei fyrste berekningane av tettleik under trykk:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{100\gamma}{u^2} \quad (6)$$

For å forenkle uttrykka ein får ved integrering vert variabelen $x = p-1$ innført.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_T = \frac{100\gamma}{u^2} = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (7)$$

Integrering av likning 7 med omsyn på x gjev:

$$\rho(x) = \rho(0) + \int_0^x (a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3)dx = \rho(0) + a_0x + \frac{1}{2}a_1x^2 + \frac{1}{3}a_2x^3 + \frac{1}{4}a_3x^4 \quad (8)$$

Vidare vert V_ϕ , κ_T og $K_{T,\phi}$ rekna ut for dei ulike trykka på grunnlag av dei utrekna tettleikene.

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho_0\rho} + \frac{M}{\rho} \quad (9)$$

$$\kappa_{T,0} = \frac{100\gamma_0}{u_0^2 \rho_0} \quad (10)$$

$$\kappa_T = \frac{100\gamma}{u^2 \rho} \quad (11)$$

$$K_{T,\phi} = \frac{1000(\kappa_T - \kappa_{T,0})}{m\rho_0} + \kappa_T V_\phi = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 \quad (12)$$

Dei utrekna $K_{T,\phi}$ verdiane utgjer så grunnlaget for å rekne ut nye V_ϕ verdier.

$$\left(\frac{\partial V^0}{\partial p}\right)_T = -K_{T,\phi}^0 \quad (13)$$

Frå integrering og variabelskifte av likning 13 og regresjonslikninga i 12 kan nye V_ϕ -verdier reknast ut:

$$V_\phi(x) = V_\phi(0) - \int_0^x (b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3)dx = V_\phi(0) - (b_0x + \frac{1}{2}b_1x^2 + \frac{1}{3}b_2x^3 + \frac{1}{4}b_3x^4) \quad (14)$$

Ut frå dei utrekna V_ϕ -verdiane kan ein rekne ut nye tettleiksverdiane ved å løyse likning 9 med omsyn på tettleik ρ :

$$\rho = \frac{(1000 + Mm)\rho_0}{V_\phi m \rho_0 + 1000} \quad (15)$$

Set så dei nye tettleiksverdiane inn i likning (11) og gjer berekningane i likning 11-15 på nytt til at

$$\left| \frac{K_{T,\phi}(p)_{n+1}}{K_{T,\phi}(p)_n} - 1 \right| < 0,001 \quad (16)$$

der n er talet på iterasjonar som er utført. Oftast n mindre enn 4 før kravet over er oppfylt.

A.5 Referanseverdier for vatn

Tabell A.5.1 Tettleik, lydfart og damptrykk for vatn ved 1 atm og 10 °C - 40 °C.

Temperatur t / °C	Tettleik ρ / g cm ⁻³	Lydfart u / ms ⁻¹	Damptrykk D / 10 ⁻³ bar
Referanse	45	46	47
10	0,9997021	1447,270	12,281
11	0,9996074	1451,191	13,129
12	0,9994996	1455,016	14,027
13	0,9993792	1458,747	14,979
14	0,9992464	1462,384	15,988
15	0,9991016	1465,931	17,056
16	0,9989450	1469,387	18,185
17	0,9987769	1472,755	19,380
18	0,9985976	1476,036	20,644
19	0,9984073	1479,231	21,978
20	0,9982063	1482,343	23,388
21	0,9979948	1485,372	24,877
22	0,9977730	1488,319	26,477
23	0,9975412	1491,187	28,104
24	0,9972994	1493,976	29,850
25	0,9970480	1496,687	31,690
26	0,9967870	1499,323	33,629
27	0,9965166	1501,883	35,670
28	0,9962371	1504,370	37,818
29	0,9959486	1506,784	40,078
30	0,9956511	1509,127	42,455
31	0,9953450	1511,399	44,953
32	0,9950302	1513,603	47,578
33	0,9947071	1515,738	50,355
34	0,9943756	1517,806	53,229
35	0,9940359	1519,808	56,267
36	0,9936883	1521,745	59,453
37	0,9933328	1523,618	62,795
38	0,9929695	1525,428	66,298
39	0,9925987	1527,176	69,969
40	0,9922204	1528,863	73,814

Tabell A.5.2 Tettleik og lydfart for vatn ved 25 °C og 1 – 1500 bar.

Trykk p / bar	Tettleik ρ / g cm^{-3}	Lydfart u / ms^{-1}	Isoterm kompressibilitet K_T / 10^{-6} bar^{-1}	Adiabatkonstant γ
Referanse	48	49	50	
1	0,997048	1496,69	45,246	1,0106
100	1,001465	1513,46	44,106	1,0117
200	1,005838	1530,24	43,012	1,0131
300	1,010122	1547,02	41,963	1,0145
400	1,014321	1563,81	40,956	1,0159
500	1,018436	1580,57	39,989	1,0174
600	1,022471	1597,31	39,060	1,0190
700	1,026429	1614,02	38,166	1,0205
800	1,030311	1630,68	37,307	1,0221
900	1,034122	1647,28	36,480	1,0237
1000	1,037862	1663,82	35,684	1,0252
1100	1,041537	1680,29	34,911	1,0266
1200	1,045148	1696,67	34,163	1,0278
1300	1,048699	1712,96	33,436	1,0289
1400	1,052191	1729,15	32,729	1,0297
1500	1,055628	1745,22	32,039	1,0301

*Tettleik, lydfart og isoterm kompressibilitet for trykk over 1000 bar er ekstrapolerte på grunnlag av likningar i referansane for området 1-1000 bar. Adiabatkonstanten er utrekna på grunnlag av tettleik-, lydfart- og dei isoterme kompressibilitetsverdiane i tabellen [].

A.6 Data

Tabell A.6.1 Data for NaH₂PO₄ ved 10 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,999702	1447,270	27,5		-10,69		-10,38	1,046	0,219
0,0200	1,001546	1449,598	27,9	27,6	-10,54	-10,69	-10,21	1,091	0,229
0,0462	1,003947	1452,565	28,4	27,6	-10,35	-10,49	-9,98	1,151	0,236
0,0692	1,006051	1455,169	28,9	27,7	-10,17	-10,38	-9,79	1,204	0,235
0,0942	1,008296	1457,980	29,3	28,0	-9,99	-10,25	-9,61	1,261	0,228
0,1219	1,010791	1461,031	29,7	28,1	-9,79	-10,11	-9,41	1,321	0,213
0,1438	1,012747	1463,455	30,0	28,2	-9,63	-10,01	-9,28	1,365	0,195
0,1665	1,014769	1465,942	30,3	28,4	-9,47	-9,91	-9,15	1,405	0,171
0,1909	1,016923	1468,574	30,6	28,5	-9,30	-9,80	-9,03	1,442	0,138

Tabell A.6.2 Data for NaH₂PO₄ ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,997048	1496,687	30,0		-8,83		-8,44	2,501	0,112
0,0232	0,999116	1498,903	30,6	30,2	-8,69	-8,35	-8,29	2,526	0,117
0,0467	1,001208	1501,309	31,1	30,3	-8,56	-8,48	-8,14	2,552	0,120
0,0702	1,003291	1503,869	31,6	30,2	-8,43	-8,62	-7,99	2,578	0,123
0,0972	1,005634	1506,364	32,0	30,6	-8,29	-8,37	-7,84	2,609	0,124
0,1229	1,007876	1509,075	32,3	30,7	-8,15	-8,37	-7,70	2,639	0,125
0,1470	1,009975	1511,438	32,4	30,7	-8,03	-8,28	-7,58	2,667	0,124
0,1722	1,012151	1513,884	32,5	30,9	-7,91	-8,18	-7,46	2,695	0,122
0,1995	1,014502	1516,515	32,5	30,9	-7,78	-8,09	-7,34	2,725	0,118

Tabell A.6.3 Data for NaH₂PO₄ ved 40 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,992220	1528,863	30,8		-7,91		-7,92	3,973	0,004
0,0200	0,993992	1530,760	31,4	30,7	-7,79	-7,88	-7,81	3,971	0,002
0,0462	0,996274	1533,174	32,0	31,2	-7,63	-7,69	-7,65	3,968	0,003
0,0692	0,998294	1535,333	32,5	31,1	-7,49	-7,66	-7,48	3,966	0,009
0,0942	1,000448	1537,616	33,0	31,3	-7,35	-7,56	-7,27	3,967	0,019
0,1219	1,002812	1540,103	33,5	31,6	-7,19	-7,44	-7,01	3,970	0,036
0,1665	1,006605	1544,101	34,0	31,8	-6,94	-7,30	-6,53	3,988	0,074
0,1909	1,008665	1546,208	34,2	31,9	-6,81	-7,20	-6,23	4,006	0,102

Tabell A.6.4 Data for Na_2HPO_4 ved 10 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,999702	1447,270	-0,6		-19,76		-19,30	1,045	0,329
0,0191	1,002424	1451,101	0,6	-1,9	-19,35	-19,95	-18,80	1,112	0,367
0,0454	1,006118	1456,220	2,1	-1,3	-18,80	-19,38	-18,15	1,213	0,401
0,0689	1,009380	1460,670	3,3	-0,8	-18,32	-18,94	-17,59	1,309	0,412
0,0921	1,012588	1465,028	4,3	-0,5	-17,85	-18,60	-17,08	1,404	0,407
0,1154	1,015776	1469,338	5,3	-0,3	-17,38	-18,29	-16,60	1,496	0,385
0,1388	1,018975	1473,624	6,1	-0,1	-16,92	-17,99	-16,18	1,582	0,345
0,1632	1,022261	1478,028	6,9	0,2	-16,44	-17,69	-15,80	1,659	0,286
0,1955	1,026601	1483,821	7,7	0,5	-15,82	-17,32	-15,40	1,734	0,179

Tabell A.6.5 Data for Na_2HPO_4 ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,997048	1496,687	3,6		-16,66		-15,82	2,503	0,235
0,0339	1,001693	1502,821	6,2	2,8	-16,07	-16,60	-15,18	2,583	0,242
0,0560	1,004664	1506,722	7,5	3,2	-15,71	-16,28	-14,81	2,636	0,241
0,1068	1,011387	1515,323	9,6	4,0	-14,92	-15,56	-14,05	2,753	0,223
0,1321	1,014730	1519,535	10,1	4,1	-14,55	-15,29	-13,73	2,806	0,206
0,1771	1,020645	1526,997	10,3	4,1	-13,92	-14,90	-13,25	2,888	0,162
0,1973	1,023264	1530,323	10,1	4,2	-13,65	-14,72	-13,08	2,918	0,137
0,1977	1,023315	1530,396	10,1	4,2	-13,65	-14,72	-13,08	2,918	0,137

Tabell A.6.6 Data for Na_2HPO_4 ved 40 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,992220	1528,863	6,5		-14,96		-14,12	3,976	0,143
0,0191	0,994787	1531,918	7,8	4,9	-14,65	-14,61	-13,97	4,000	0,113
0,0454	0,998240	1536,230	9,3	5,9	-14,23	-14,44	-13,74	4,024	0,082
0,0689	1,001336	1539,985	10,4	5,7	-13,86	-14,24	-13,49	4,040	0,063
0,0921	1,004369	1543,734	11,2	5,6	-13,51	-14,09	-13,21	4,052	0,052
0,1154	1,007358	1547,363	11,8	5,9	-13,17	-13,86	-12,89	4,062	0,049
0,1632	1,013500	1554,222	12,2	5,9	-12,51	-13,31	-12,10	4,087	0,068
0,1955	1,017658	1559,230	11,9	5,7	-12,08	-13,14	-11,47	4,112	0,101

Tabell A.6.7 Data for Na_3PO_4 ved 10 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,999702	1447,270	-30,2		-27,92		-26,75	1,048	0,828
0,0276	1,005044	1454,870	-27,1	-33,1	-26,71	-28,32	-25,55	1,257	0,679
0,0538	1,010004	1461,391	-24,3	-32,7	-25,58	-26,94	-24,50	1,420	0,563
0,0757	1,014121	1466,731	-22,2	-32,6	-24,65	-26,19	-23,64	1,536	0,486
0,1209	1,022467	1477,153	-18,5	-32,0	-22,77	-24,79	-21,88	1,730	0,380
0,1447	1,026835	1482,530	-16,8	-32,0	-21,80	-24,22	-20,93	1,818	0,355
0,1859	1,034245	1491,779	-14,3	-31,4	-20,15	-23,33	-19,20	1,965	0,358

Tabell A.6.8 Data for Na_3PO_4 ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,997048	1496,687	-21,2		-24,76		-23,43	2,502	0,368
0,0276	1,002133	1503,649	-19,7	-25,0	-23,52	-23,96	-22,37	2,596	0,308
0,0538	1,006924	1510,009	-18,1	-26,3	-22,36	-23,33	-21,32	2,673	0,270
0,0757	1,010888	1515,516	-16,7	-26,7	-21,38	-23,07	-20,39	2,730	0,250
0,0995	1,015138	1520,604	-15,2	-26,8	-20,32	-22,25	-19,34	2,790	0,243
0,1447	1,023194	1529,180	-12,1	-27,3	-18,31	-20,82	-17,19	2,905	0,269
0,1661	1,026956	1533,588	-10,5	-27,4	-17,36	-20,43	-16,09	2,967	0,299
0,1859	1,030377	1537,643	-9,1	-27,3	-16,49	-20,09	-15,02	3,030	0,337

Tabell A.6.9 Data for Na_3PO_4 ved 40 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,992220	1528,863	-19,2		-22,10		-22,66	3,972	-0,097
0,0276	0,997229	1535,451	-17,8	-23,9	-21,09	-21,97	-21,46	3,951	-0,067
0,0538	1,001953	1541,519	-16,3	-25,5	-20,11	-21,47	-20,26	3,940	-0,028
0,0757	1,005820	1545,818	-14,7	-25,6	-19,30	-20,54	-19,21	3,940	0,012
0,1209	1,013791	1554,778	-11,0	-26,5	-17,59	-19,50	-16,87	3,970	0,117
0,1447	1,017907	1558,959	-8,7	-26,7	-16,68	-18,89	-15,56	4,006	0,183
0,1859	1,024881	1566,645	-4,2	-26,4	-15,10	-18,16	-13,12	4,109	0,319

Tabell A.6.10 Data for CaCl_2 ved 10 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,999702	1447,270	16,7		-9,87		-9,55	1,021	0,236
0,0313	1,002652	1450,238	17,5	15,1	-9,67	-9,90	-9,35	1,091	0,215
0,0546	1,004799	1452,437	18,1	15,6	-9,52	-9,73	-9,20	1,139	0,206
0,0788	1,007043	1454,608	18,5	15,3	-9,37	-9,57	-9,05	1,188	0,202
0,1036	1,009330	1456,865	18,9	15,2	-9,22	-9,46	-8,88	1,237	0,204
0,1284	1,011597	1459,119	19,2	15,1	-9,08	-9,36	-8,71	1,288	0,211
0,1524	1,013777	1461,237	19,4	15,1	-8,94	-9,25	-8,54	1,339	0,224
0,2025	1,018334	1465,746	19,5	14,8	-8,67	-9,08	-8,14	1,461	0,270

Tabell A.6.11 Data for CaCl_2 ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,997048	1496,687	18,9		-9,08		-8,87	2,524	0,062
0,0313	0,999922	1499,757	19,8	17,2	-8,89	-9,11	-8,60	2,546	0,084
0,0546	1,002020	1502,030	20,3	17,4	-8,75	-8,97	-8,41	2,566	0,097
0,0788	1,004193	1504,275	20,8	17,2	-8,61	-8,80	-8,23	2,589	0,106
0,1036	1,006408	1506,609	21,3	17,1	-8,47	-8,69	-8,07	2,614	0,111
0,1284	1,008633	1508,940	21,6	16,9	-8,34	-8,61	-7,92	2,641	0,112
0,1524	1,010741	1511,131	21,9	16,8	-8,21	-8,50	-7,80	2,666	0,110
0,1777	1,012964	1513,558	22,1	16,8	-8,08	-8,44	-7,69	2,691	0,103
0,2025	1,015154	1515,794	22,2	16,6	-7,95	-8,34	-7,60	2,714	0,092

Tabell A.6.12 Data for CaCl_2 ved 35 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	0,994036	1519,808	18,9		-8,52		-8,83	3,535	-0,055
0,0313	0,996884	1522,603	20,2	17,6	-8,29	-8,25	-8,33	3,524	-0,004
0,0546	0,998973	1524,785	20,9	17,6	-8,13	-8,25	-8,02	3,525	0,023
0,0788	1,001133	1527,114	21,6	17,4	-7,96	-8,28	-7,77	3,531	0,041
0,1036	1,003320	1529,197	22,1	17,3	-7,80	-8,07	-7,57	3,541	0,049
0,1284	1,005513	1531,354	22,4	17,2	-7,65	-7,97	-7,43	3,551	0,046
0,1524	1,007595	1533,272	22,6	17,2	-7,51	-7,81	-7,36	3,558	0,032
0,2025	1,011976	1537,712	22,5	16,8	-7,23	-7,70	-7,40	3,557	-0,029

Tabell A.6.13 Data for NaH_2PO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 15 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,082365	1536,352	31,4		-7,95		-6,69	2,278	0,381
0,0311	1,085219	1540,352	32,0	32,0	-7,77	-7,81	-6,49	2,401	0,364
0,0610	1,087969	1544,185	32,7	31,9	-7,58	-7,73	-6,42	2,510	0,319
0,0988	1,091423	1548,897	33,5	31,8	-7,34	-7,59	-6,51	2,618	0,219
0,1305	1,094240	1552,829	34,3	32,2	-7,14	-7,45	-6,77	2,670	0,100
0,1788	1,098453	1558,739	35,6	32,8	-6,84	-7,26	-7,42	2,657	-0,145
0,1995	1,100295	1561,255	36,2	32,8	-6,70	-7,20	-7,77	2,609	-0,274

Tabell A.6.14 Data for NaH_2PO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,079470	1561,001	35,0		-6,96		-5,48	3,066	0,324
0,0543	1,084284	1567,447	34,9	34,5	-6,79	-6,83	-6,13	3,192	0,143
0,0818	1,086712	1570,669	34,9	34,4	-6,70	-6,76	-6,31	3,222	0,085
0,1296	1,090931	1576,428	35,0	34,2	-6,55	-6,72	-6,38	3,245	0,040
0,1486	1,092605	1578,379	35,1	34,2	-6,48	-6,60	-6,30	3,251	0,042
0,1789	1,095228	1581,982	35,2	34,3	-6,38	-6,55	-6,08	3,265	0,067
0,1993	1,097027	1584,350	35,3	34,1	-6,31	-6,52	-5,84	3,280	0,100

Tabell A.6.15 Data for NaH_2PO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 35 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,075731	1579,324	38,0		-6,38		-4,81	3,862	0,268
0,0311	1,078425	1582,777	36,2	36,1	-6,33	-6,27	-6,06	3,908	0,053
0,0797	1,082686	1588,159	34,8	35,3	-6,21	-6,22	-6,86	3,879	-0,101
0,0988	1,084341	1590,302	34,7	35,3	-6,15	-6,20	-6,79	3,855	-0,100
0,1305	1,087160	1593,798	35,1	34,7	-6,02	-6,18	-6,19	3,827	-0,022
0,1788	1,091346	1598,886	36,9	34,7	-5,78	-6,04	-4,11	3,878	0,283
0,1995	1,093071	1601,089	38,2	34,9	-5,66	-5,97	-2,73	3,958	0,483

Tabell A.6.16 Data for Na_2HPO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 15 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$	$K_{T,2} /$	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,082435	1536,514	10,4		-14,32		-11,53	1,472	1,286
0,0307	1,086778	1543,051	11,5	8,9	-13,93	-14,15	-12,31	1,782	0,618
0,0576	1,090499	1548,398	12,3	9,4	-13,60	-13,63	-13,03	1,897	0,207
0,0803	1,093661	1553,591	12,9	9,3	-13,33	-13,76	-13,38	1,917	-0,017
0,1252	1,099843	1562,658	13,9	9,2	-12,79	-13,32	-13,13	1,865	-0,120
0,1511	1,103373	1567,958	14,3	9,2	-12,49	-13,13	-12,43	1,848	0,024
0,1922	1,108964	1576,138	14,6	9,2	-12,02	-12,82	-10,40	1,962	0,562

Tabell A.6.17 Data for Na_2HPO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$	$K_{T,2} /$	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,079387	1561,004	13,8		-12,97		-10,08	1,476	1,294
0,0307	1,083625	1567,182	13,6	11,4	-12,67	-12,93	-10,99	1,788	0,622
0,0803	1,090408	1576,867	13,9	10,9	-12,15	-12,49	-12,21	1,923	-0,017
0,1049	1,093747	1581,534	14,3	10,7	-11,89	-12,28	-12,26	1,899	-0,130
0,1252	1,096525	1585,369	14,7	10,4	-11,66	-12,14	-12,01	1,870	-0,121
0,1511	1,100038	1590,196	15,5	10,2	-11,37	-11,96	-11,30	1,853	0,025
0,1922	1,105506	1597,906	17,0	10,3	-10,89	-11,69	-9,21	1,968	0,567

Tabell A.6.18 Data for Na_2HPO_4 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 35 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$	$K_{T,2} /$	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,075620	1579,415	12,5		-12,23		-9,24	1,481	1,300
0,0496	1,082418	1588,676	14,3	11,0	-11,71	-11,90	-10,78	1,887	0,318
0,0816	1,086744	1594,589	15,4	10,9	-11,38	-11,68	-11,46	1,929	-0,025
0,1018	1,089465	1598,316	16,0	10,9	-11,18	-11,55	-11,55	1,911	-0,122
0,1295	1,093125	1603,276	16,7	11,0	-10,91	-11,35	-11,22	1,872	-0,107
0,1553	1,096563	1607,993	17,2	10,9	-10,65	-11,21	-10,48	1,862	0,063
0,1830	1,100229	1612,883	17,7	10,8	-10,38	-11,03	-9,15	1,928	0,413
0,2013	1,102601	1616,075	18,0	11,0	-10,21	-10,91	-7,87	2,038	0,740

Tabell A.6.19 Data for Na_3PO_4 i 20 vektprosent sukrosløysning ved 15 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,082372	1536,701	-3,1		-17,66		-17,68	1,556	-0,011
0,0312	1,087958	1544,775	-1,3	-5,9	-16,98	-17,95	-16,92	1,557	0,024
0,0526	1,091815	1549,870	-0,2	-7,4	-16,51	-17,37	-16,33	1,568	0,080
0,0783	1,096364	1555,752	1,0	-8,0	-15,97	-16,81	-15,54	1,604	0,182
0,1022	1,100533	1561,143	2,0	-8,2	-15,46	-16,39	-14,70	1,666	0,310
0,1210	1,103809	1564,963	2,8	-8,5	-15,07	-15,97	-13,96	1,742	0,434
0,1714	1,112561	1576,404	4,4	-9,2	-14,03	-15,45	-11,36	2,090	0,866
0,1875	1,115314	1580,011	4,8	-9,3	-13,70	-15,29	-10,27	2,255	1,035

Tabell A.6.20 Data for Na_3PO_4 i 20 vektprosent sukrosløysning ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,079380	1561,291	-1,7		-16,84		-16,86	1,560	-0,012
0,0309	1,084863	1569,113	0,4	-5,3	-16,16	-16,98	-16,10	1,561	0,024
0,0591	1,089844	1575,673	2,1	-6,7	-15,55	-16,28	-15,31	1,579	0,104
0,0787	1,093218	1580,162	3,2	-6,7	-15,14	-15,91	-14,69	1,609	0,186
0,1048	1,097712	1585,881	4,4	-7,2	-14,59	-15,45	-13,76	1,681	0,329
0,1549	1,106271	1596,851	6,3	-8,0	-13,57	-14,83	-11,46	1,955	0,713
0,1736	1,109419	1600,849	6,8	-8,2	-13,20	-14,60	-10,33	2,117	0,894
0,1957	1,113147	1605,662	7,3	-8,5	-12,76	-14,38	-8,71	2,358	1,133

Tabell A.6.21 Data for Na_3PO_4 i 20 vektprosent sukrosløysning ved 35 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,075746	1579,199	0,3		-15,61		-15,64	1,566	-0,011
0,0526	1,084859	1591,172	4,3	-4,1	-14,63	-15,09	-14,43	1,578	0,083
0,0783	1,089261	1596,792	5,5	-5,2	-14,19	-14,76	-13,72	1,614	0,186
0,1210	1,096474	1605,922	6,5	-6,2	-13,48	-14,26	-12,28	1,754	0,441
0,1439	1,100316	1610,549	6,5	-6,6	-13,12	-13,96	-11,30	1,884	0,622
0,1714	1,104975	1616,205	6,0	-7,5	-12,71	-13,71	-9,83	2,104	0,878
0,1875	1,107700	1619,638	5,4	-8,0	-12,47	-13,60	-8,77	2,270	1,048

Tabell A.6.22 Data for CaCl_2 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 10 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,083575	1521,640	18,8		-8,81		-7,96	2,069	0,281
0,0311	1,086576	1525,671	20,4	18,7	-8,56	-8,67	-7,96	2,148	0,196
0,0563	1,089003	1528,865	21,5	18,2	-8,38	-8,55	-7,94	2,192	0,139
0,1030	1,093382	1534,851	22,7	18,5	-8,06	-8,36	-7,88	2,238	0,060
0,1257	1,095495	1537,609	23,0	18,4	-7,92	-8,24	-7,82	2,248	0,034
0,1489	1,097638	1540,459	23,0	18,5	-7,79	-8,14	-7,74	2,253	0,017
0,1735	1,099912	1543,489	22,8	18,4	-7,65	-8,05	-7,63	2,255	0,009
0,1990	1,102294	1546,591	22,4	18,2	-7,52	-7,97	-7,49	2,257	0,011

Tabell A.6.23 Data for CaCl_2 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 25 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,079373	1561,211	21,5		-7,55		-7,21	3,109	0,077
0,0295	1,082145	1564,701	22,3	20,4	-7,38	-7,52	-7,11	3,129	0,059
0,0538	1,084413	1567,584	22,8	20,1	-7,23	-7,45	-7,00	3,141	0,052
0,1013	1,088822	1572,813	23,5	19,5	-6,97	-7,18	-6,72	3,164	0,056
0,1260	1,091060	1575,627	23,7	19,5	-6,84	-7,10	-6,54	3,178	0,067
0,1514	1,093394	1578,506	23,8	19,3	-6,71	-7,04	-6,32	3,197	0,085
0,2005	1,097881	1583,737	23,5	18,8	-6,47	-6,87	-5,80	3,251	0,140

Tabell A.6.24 Data for CaCl_2 i 20 vektprosent sukroseløysning ved 35 °C.

$m /$ mol kg ⁻¹	$\rho /$ g cm ⁻³	$u /$ m s ⁻¹	$V_2 /$ cm ³ mol ⁻¹	$V_\phi /$ cm ³ mol ⁻¹	$K_{S,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{S,\phi} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$K_{T,2} /$ 10 ⁻³ cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\alpha /$ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	$E_2 /$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
0,0000	1,075644	1579,338	21,6		-7,08		-7,47	3,811	-0,062
0,0565	1,080919	1585,582	23,1	19,9	-6,73	-6,93	-6,79	3,783	-0,007
0,0785	1,082936	1587,838	23,6	19,7	-6,59	-6,77	-6,50	3,783	0,020
0,1032	1,085210	1590,568	24,1	19,4	-6,45	-6,75	-6,15	3,790	0,054
0,1244	1,087118	1592,703	24,5	19,5	-6,32	-6,62	-5,83	3,804	0,087
0,1496	1,089401	1595,140	24,8	19,3	-6,17	-6,49	-5,43	3,830	0,129
0,1980	1,093732	1600,169	25,3	19,1	-5,90	-6,37	-4,57	3,916	0,223

Tabell A.6.25 Tettleik ρ (g cm^{-3}) for ulike natriumfosfat, kalsiumklorid og natriumhydroksid gjeve som 3. gradsfunksjon på forma $\rho = \rho_0 + am + bm^2 + cm^3$

Stoff	Temperatur / °C	ρ_0	a	b	c
NaH ₂ PO ₄	10	0,999702	0,092479	-0,013571	0,009443
	25	0,997048	0,089842	-0,016793	0,025408
	40	0,992220	0,088688	-0,016773	0,018324
Na ₂ HPO ₄	10	0,999702	0,142518	-0,031758	0,032962
	25	0,997048	0,137942	-0,042204	0,083392
	40	0,992220	0,134496	-0,037177	0,074942
Na ₃ PO ₄ [*]	10	0,999702	0,194106	-0,054177	0,052075
	25	0,997048	0,184570	-0,023828	-0,023369
	40	0,992220	0,181541	-0,017583	-0,074167
Na ₃ PO ₄	10	0,999702	0,192919	-0,050117	0,049722
	25	0,997048	0,184216	-0,031319	0,008950
	40	0,992220	0,180584	-0,024555	-0,031321
CaCl ₂	10	0,999702	0,094299	-0,016572	0,025749
	25	0,997048	0,091864	-0,016555	0,021418
	35	0,994036	0,091611	-0,023268	0,041318
NaOH ^a	10	0,999702	0,047282	-0,007680	0,010572
	25	0,997048	0,045343	-0,008817	0,010564
	40	0,992220	0,043569	-0,005719	0,006434

*Ikkje korrigert for hydrolyse ^aA. H. Roux et al³⁶

Tabell A.6.26 Tettleik ρ (g cm^{-3}) for ulike natriumfosfat, kalsiumklorid og natriumhydroksid i 20 vektprosent sukroseløysning gjeve som 3. gradsfunksjon på forma $\rho = \rho_0 + am + bm^2 + cm^3$

Stoff	Temperatur / °C	ρ_0	a	b	c
NaH ₂ PO ₄	15	1,082357	0,093020	-0,013761	-0,011727
	25	1,079469	0,088759	-0,001671	-0,008959
	35	1,075737	0,085144	0,034931	-0,130634
Na ₂ HPO ₄	15	1,082440	0,141476	-0,024343	0,032536
	25	1,079394	0,137130	0,004648	-0,057976
	35	1,075621	0,138282	-0,025895	0,024791
Na ₃ PO ₄ [*]	15	1,082367	0,181046	-0,034346	0,032248
	25	1,079381	0,178985	-0,042938	0,051026
	35	1,075744	0,175982	-0,055534	0,138124
CaCl ₂	10	1,083570	0,098200	-0,036783	0,080115
	25	1,079371	0,094765	-0,020163	0,040038
	35	1,075644	0,094434	-0,020089	0,022809

*Ikkje korrigert for hydrolyse

Figur A.6.27 Data for 0,0921 molar Na_2HPO_4 under trykk ved bruk av iterasjonsprosess.

$p /$ bar	$u /$ m s^{-1}	γ	Start av iterasjon		Siste iterasjon		
			$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$K_{T,\phi} / 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\rho /$ g cm^{-3}	$K_{T,\phi} / 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$
1,0	1 512,98	1,0122	6,68	-15,42	6,68	1,009467	-15,42
209,0	1 548,42	1,0147	9,75	-14,24	9,77	1,018462	-14,23
398,5	1 580,47	1,0175	12,40	-13,21	12,37	1,026336	-13,21
592,6	1 613,09	1,0205	14,91	-12,20	14,83	1,034097	-12,21
973,8	1 676,52	1,0265	19,30	-10,42	19,14	1,048531	-10,44
1386,1	1 743,70	1,0312	23,65	-8,76	23,09	1,063083	-8,79

Figur A.6.28 Data for 0,1154 molar Na_2HPO_4 under trykk ved bruk av iterasjonsprosess.

$p /$ bar	$u /$ m s^{-1}	γ	Start av iterasjon		Siste iterasjon		
			$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$K_{T,\phi} / 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\rho /$ g cm^{-3}	$K_{T,\phi} / 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$
1,0	1 516,80	1,0128	7,25	-15,08	7,25	1,012534	-15,08
210,5	1 552,75	1,0153	10,28	-13,99	10,29	1,021551	-13,99
402,2	1 585,17	1,0181	12,90	-12,95	12,87	1,029475	-12,95
602,3	1 618,86	1,0213	15,43	-11,95	15,36	1,037429	-11,95
995,9	1 684,31	1,0274	19,85	-10,16	19,71	1,052224	-10,17
1390,3	1 748,43	1,0318	23,85	-8,59	23,40	1,066053	-8,62

Referanseliste

1. H. J. M. van Dijk, *Neth. Milk Dairy J.*, **44** (1990) 65
2. C. Holt et al., *Journal of Dairy Research*, **56** (1989) 411
3. K. Schrader, W. Buchheim and C. V. Morr, *Nahrung*, **41** (1997) 133
4. R. López-Fandiño et al., *Journal of Dairy Research*, **65** (1998) 69
5. A. J. Trujillo et al., *Food Research International*, **33** (2000) 311
6. D. G. Schmidt og W. Buchheim, *Milchwissenschaft*, **25** (1970) 596
7. E. Vikingstad, A. Skauge og H. Høiland, *Journal of Colloid and Interface Science*, **72** (1979) 59
8. Ming S. Tung, *Calcium phosphates in biological and industrial systems*, (Ed: Z. A.), Kluwer Academic Publishers, Boston / Dodrecht / London (1998) 1
9. H. McDowell, W. E. Brown, J. R. Sutter, *Inorganic Chem.*, **10** (1971) 1638
10. T. M. Gregory, E. C. Moreno, J. M. Patel, Solubility of β -Ca₃(PO₄)₂ in the system Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O at 5, 15, 25 and 37°C, *J. Res. NBS*, **78A** (1974) 667-674
11. H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold publishing corporation, 3rd edition (1958) 15
12. J. C. R. Reis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78** (1982) 1595
13. M. J. Blandamer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (1998) 1057
14. F. J. Millero, *Chem. Rev.*, **71** (1971) 147
15. H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold publishing corporation, 3rd edition (1958) 358
16. H. Høiland, *Thermodynamic Data for Biocemistry and Biotechnology*, (Ed: H. J. Hinz), Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, (1986) 17
17. H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold publishing corporation, 3rd edition (1958) 386
18. H. Høiland, *Thermodynamic Data for Biocemistry and Biotechnology*, (Ed: H. J. Hinz), Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, (1986) 129
19. M. J. Blandamer, *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 73
20. H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold publishing corporation, 3rd edition (1958) 375
21. E. Vikingstad, A. Skauge og H. Høiland, *Journal of Colloid and Interface Science*, **72** (1979) 59
22. A. I. Vogel, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. - 5th ed.*, Longman Scientific & Technical, (1989) 349
23. *Anton Paar brukermanual*
24. P. Picker, E. Tremblay og C. Jolicoeur, *J. Sol. Chem.*, **3** (1974) 377
25. *Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd ed., CRC Press, Inc., (1984) F-9
26. E. Høgseth, G. Hedwig og H. Høiland, *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000)
27. V. A. Del Grosso og C. W. J. Mader, *J. Acoust. Soc. Am.*, **52** (1972) 1442
28. R. Garnsey, R. J. Boe, R. Mahoney og T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 5222
29. W. D. Wilson, *J. Acoust. Soc. Am.*, **31** (1959) 1067
30. C.-T. Chen og F. Millero, *J. Acoust. Soc. Am.*, **60** (1976) 1270
31. R. G. Bates, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **47** (1951) 127
32. C. E. Vanderzee, A. S. Quist, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 118
33. H. Bianchi og P. R. Tremaine, *J. Solution Chem.*, **24** (1995) 439
34. J. W. Larson, K. G. Zeeb og L. G. Hepler, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2141
35. H. Høiland, upublisert material
36. A. H. Roux, G. Perron og J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, **62** (1984) 878

37. A. Lo Surdo, K. Bernstrom, C.-A. Johnsson og F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 1255
38. A. M. Couture og K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **35** (1957)
39. F. J. Millero, G. K. Ward og P. V. Chertirikin, *J. Acoust. Soc. Am.*, **61** (1977) 1492
40. L. A. Dunn, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 2348
41. L. A. Dunn, *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968) 2951
42. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed., CRC Press, Inc., (1995-1996) 4-35
43. F. J. Millero, *Chem. Rev.*, **71** (1971) 147
44. F. J. Millero, *Geochim. Geochimica Acta*, **46** (1982) 11
45. K. N. Marsh (Ed.), *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1987)
46. V. A. Del Grosso og C. W. Mader, *J. Acoust. Soc. Am.*, **52** (1972) 1442
47. L. Haar, J. S. Gallagher og G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1984)
48. G. S. Kell og E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 3496
49. Chen-Tung Chen og Frank J. Millero, *J. Acoust. Soc. Am.*, **60** (1976) 1270
50. Chen-Tung Chen og Frank J. Millero, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 2142