

Niet-ideale Mengsels

Samenvatting colligatieve verschijnselen

Colligative properties

- Mixtures

- Ideal mixtures

$$\Delta_{mix}S = -nR \sum_j x_j \ln x_j \quad \text{and} \quad \Delta_{mix}H = 0$$

- Regular mixtures

$$\Delta_{mix}H = \frac{1}{2} n x_A x_B h_{ab}$$

- Dilute Solutions

- solvent chemical potential: collectivity

$$\Delta_{mix}\mu_A = \frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial n_A} = RT \ln x_A \approx -RT x_B$$

- solute chemical potential: identity

$$\Delta_{mix}\mu_B = h_{AB} + RT \ln x_B$$

- Colligative properties

- Transition point shifts: boiling point elevation, freezing point depression

$$\Delta T = \frac{RT_{tr}^2}{\Delta_{tr}H^\ominus} x_B$$

- Osmotic pressure: van 't Hoff's law

$$\Pi = \frac{RT}{V_A} x_B$$

Ideaal versus niet-ideaal gedrag

- Ideaal gedrag

- Gas $pV = nRT$ $p = \sum_j p_j$

- Menging $\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

- Evenwicht $K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$ $p_j = x_j p_j^*$

Entropie

- Niet-ideaal gedrag

- Viriaal ontwikkeling $p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$

- Activiteitscoëfficiënten $K = \frac{a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})}$

Moleculaire interacties

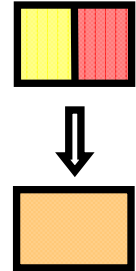


Enthalpische bijdrage

Mengsels van Gassen

Toestandsvergelijking één-component gas

- $$V = n \left\{ \frac{RT}{p} + B(T) \right\}$$



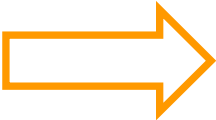
Uitbreiding naar twee componenten

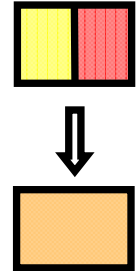
- $$V = n_A \left\{ \frac{RT}{p} + B_A(T) \right\} + n_B \left\{ \frac{RT}{p} + B_B(T) \right\} + \frac{2n_A n_B}{n_A + n_B} \delta_{AB}$$

$$\delta_{AB} = B_{AB} - \frac{1}{2}(B_A + B_B) \approx 0$$

Mengsels van Gassen

Gibbs energie

- $G = \sum_j n_j \mu_j$  $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{f_j}{p^\ominus}$



Chemische potentiaal

$$d\mu_j = V_j dp \quad V_j = \frac{\partial V}{\partial n_j} = \frac{RT}{p} + B_j$$

$$\mu_j = \int_{p^\ominus}^{p_j} \left[\frac{RT}{p} + B_j \right] dp \quad \mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus} + (p_j - p^\ominus) B_j$$

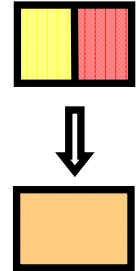
Mengsels van Gassen

Gibbs energie

$$\bullet \quad G = \sum_j n_j \mu_j \quad \Rightarrow$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{f_j}{p^\ominus}$$

Fugaciteit



Chemische potentiaal

$$d\mu_j = V_j dp$$

$$f_j = p_j \cdot e^{\frac{(p_j - p^\ominus) B_j}{RT}}$$

$$\mu_j = \int_{p^\ominus}^{p_j} \left[\frac{RT}{p} + B_j \right] dp$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus} + (p_j - p^\ominus) B_j$$

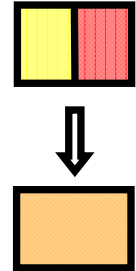
Mengsels van Gassen

Gibbs energie

$$\bullet \quad G = \sum_j n_j \mu_j \quad \Rightarrow$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{f_j}{p^\ominus}$$

Fugaciteit



Chemische potentiaal

$$d\mu_j = V_j dp$$

$$f_j = p_j \cdot e^{\frac{p_j B_j}{RT}}$$

$$p^\ominus \ll p$$

$$\mu_j = \int_{p^\ominus}^{p_j} \left[\frac{RT}{p} + B_j \right] dp$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus} + (p_j - p^\ominus) B_j$$

Eenvoudige oplossingen

Gibbs energie

- $$G = \sum_j n_j \mu_j$$

Chemische potentiaal

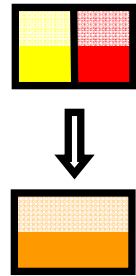
$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$$



$$= \mu_j^\ominus + RT \ln x_j + RT \ln \gamma_j$$

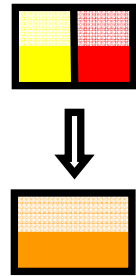
$$a_j = \gamma_j x_j$$

Activiteit



Eenvoudige oplossingen

Activiteit van oplosmiddel



- Raoult's vergelijking

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

- De damp is normaliter ideaal, maar dit hoeft niet te gelden voor de vloeistof!

- $\frac{p_A}{p_A^*} = x_A$ wordt in het niet-ideale geval $\frac{p_A}{p_A^*} = a_A$

- Activiteitscoëfficiënt van oplosmiddel $\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \rightarrow 1$ als $x_A \rightarrow 1$

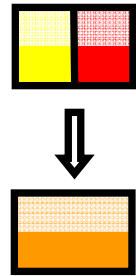
Eenvoudige oplossingen

Activiteit van opgeloste stof

- Voor verdunde oplossingen

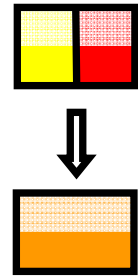
$$\mu_B = \mu_B^\ominus + h_{AB} + RT \ln x_B$$

Interactie met
oplosmiddel!



Eenvoudige oplossingen

Activiteit van opgeloste stof



- Voor verdunde oplossingen

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + h_{AB} + RT \ln x_B$$

- Verandering “standaardtoestand”

$$\mu_B^\ominus + h_{AB} \rightarrow \mu_B^\emptyset$$

Interactie tussen molekulen
opgeloste stof

- Hogere concentraties

$$\mu_B = \mu_B^\emptyset + RT \ln a_B \quad \text{en} \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} \rightarrow 1 \quad \text{als} \quad x_B \rightarrow 0$$

Reguliere oplossingen



Max Margules (1856 – 1920)

- Mengenthalpie

$$\Delta_{\text{mix}} H = \frac{1}{2} n x_A x_B h_{AB}$$

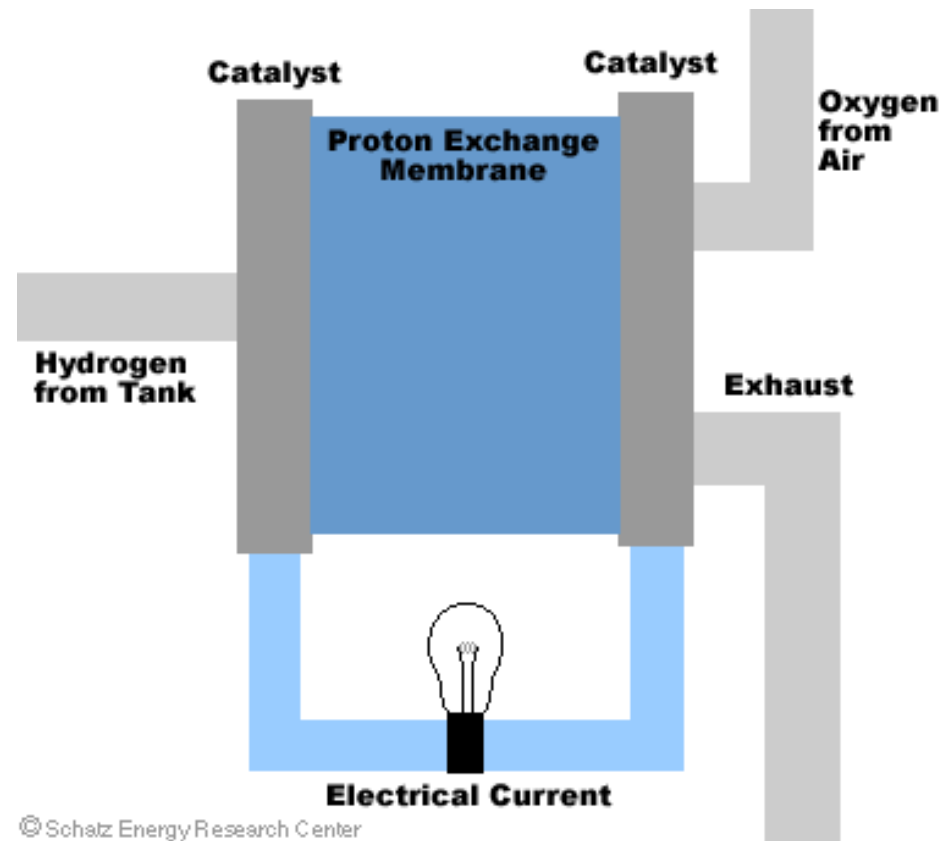
- Geeft aanleiding tot activiteitscoëfficiënten

$$\ln \gamma_j = \frac{1}{2} \frac{h_{AB}}{RT} (1 - x_j)^2$$

- Modificatie Wet van Raoult

$$p_j = x_j p_j^* \exp \left[\frac{h_{AB}}{2RT} (1 - x_j)^2 \right]$$

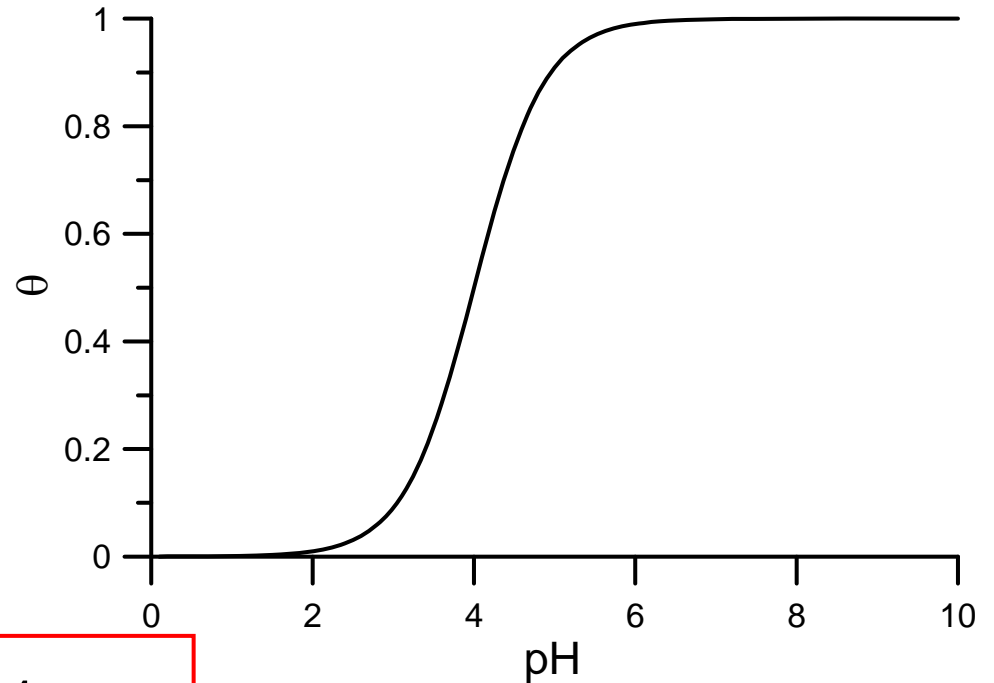
Elektrolyten: essentieel voor brandstofcellen



Elektrolyten

Dissociatie (zuur, zout)

- $AH \leftrightarrow A^- + H^+$
- Dissociatiegraad



$$\alpha = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]} = \frac{1}{1 + 10^{-pH+pK}}$$

- Sterkte
 - Waarde pK
 - Een sterk zuur is compleet gedissocieerd in normaal water

Afleiding

$$K = \frac{a(A^-)a(H^+)}{a(AH)} = \frac{[A^-] \times 10^{-pH}}{[AH]}$$

$$pH = -\log x_{H^+}$$

$$10^{-pH} = [H^+]$$

$$10^{-pK} = \frac{[A^-] \times 10^{-pH}}{[AH]}$$

$$10^{-pK} = K$$

$$\mathcal{g} = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]} = \frac{[A^-]}{[A^-] \times \frac{10^{-pH}}{10^{-pK}} + [A^-]} = \frac{1}{1 + 10^{-pH+pK}}$$

Elektrolyten-II

Elektroneutraliteit

- Oplossing $\text{MX} \rightarrow \text{M}^+ + \text{X}^-$
- Gibbs energie

$$G = \mu_{\text{M}^+}^{\ominus} + RT \ln x_{\text{M}^+} + \mu_{\text{X}^-}^{\ominus} + RT \ln x_{\text{X}^-} + RT \ln \gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{X}^-}$$

- Gemiddelde activiteitscoëfficiënt $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{M}^+} \gamma_{\text{X}^-}}$

Elektrolyten-III

Debye – Hückel theorie

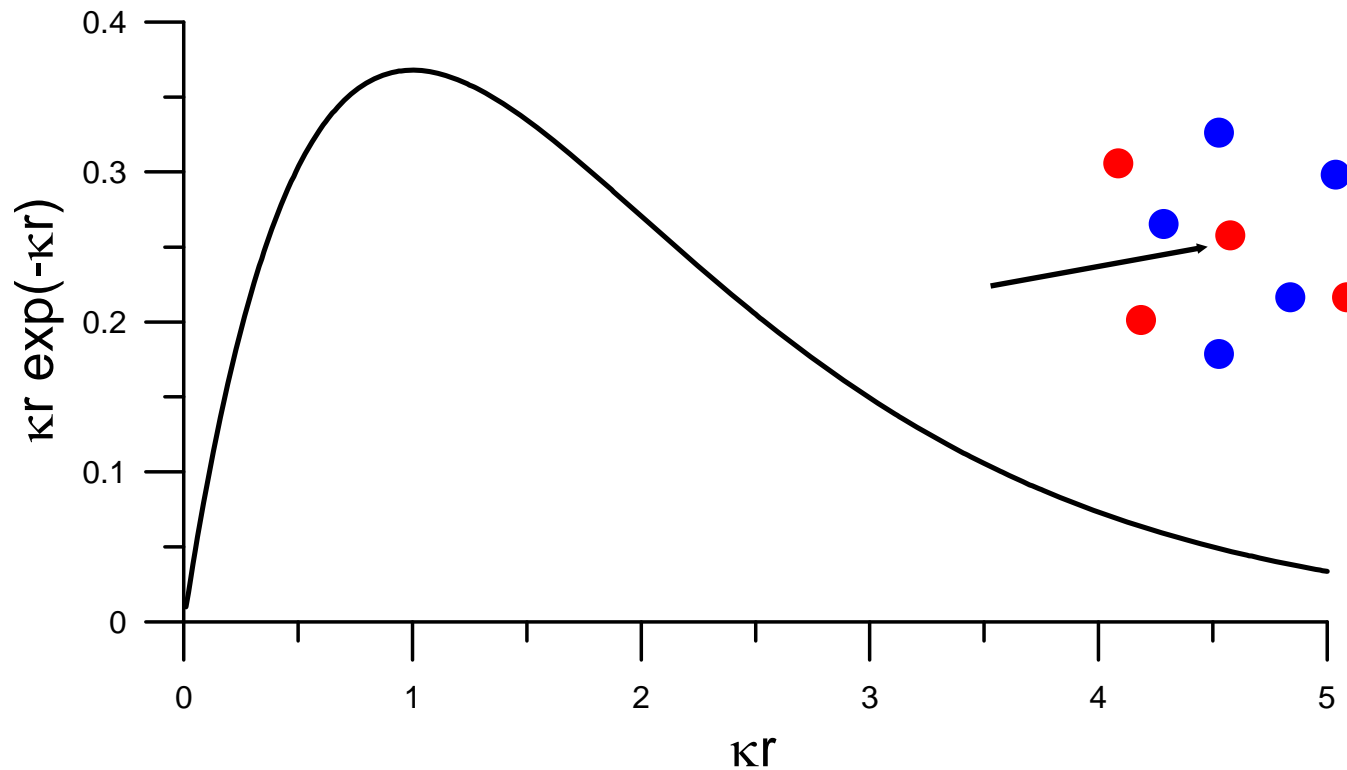
- Idee: ladingswolk om ionen



Peter Debye (1884 – 1966)



Erich Hückel (1896 – 1980)



Elektrolyten

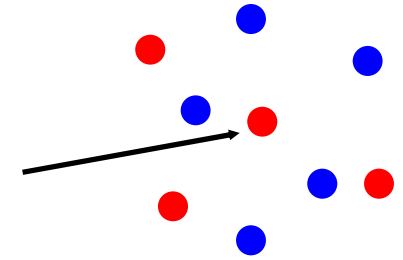
- Ionsterkte

$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$$

Molaliteit

- Debye afschermlengte

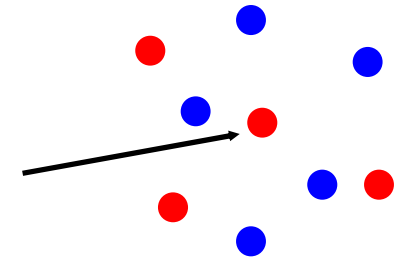
$$\kappa^{-1} \approx 3 \sqrt{\frac{m^\ominus}{I}} \text{ nm}$$



κ^{-1}/nm	[NaCl]/M
960	10^{-7}
30.4	10^{-4}
9.6	10^{-3}
0.3	1

Elektrolyten

- Gemiddelde activiteitscoëfficiënten



$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^o}}$$

0,509 bij 25 °C

valenties

ionsterkte

$$I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$$

