

DICTAAT

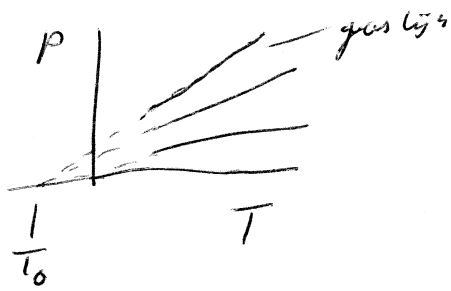
FYSISCHE CHEMIE

S.I. EENHEDEN



Boyle - Gaylussac

proef met gas : constant volume



Boyle $T_{\text{const}} : PV = c$

Gay Lussac $V_{\text{const}} : \frac{P}{T} = c$

$\Rightarrow PV = nRT$
└ gas constante $8,3 \text{ J gr/mol}$
└ aantal mol

par 1 De Wet van Boyle - Gay Lussac

Het verband tussen druk en volume van een gas wordt gegeven door de Wet van Boyle:

$$p \cdot V = \text{constant}$$

De constante blijkt evenredig te zijn met de temperatuur en, uiteraard, met de hoeveelheid gas. Hiermee rekening houdend komt men tot de Wet van Boyle - Gay Lussac:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

In deze formule geeft n het aantal Mol gas, T de absolute temperatuur en R de evenredigheidsconstante, die de Gasconstante genoemd wordt.

De getalwaarde van de gasconstante is afhankelijk van de eenheden waarmee men werkt. Drukt men de druk uit in atmosferen, het volume in liters en de temperatuur in Kelvin, dan krijgt men voor de hoeveelheid van 1 mol gas, bij 1 atmosfeer en 0°C (=273,1500 K), die een volume heeft van 22,41383 liter:

$$1 \text{ atm} \times 22,4 \text{ l} = 1 \text{ mol} \times R \times 273 \text{ K}$$

Daaruit volgt :

$$R = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T}{nT} = \frac{22,41383 \text{ liter atm}}{(1 \text{ mol}) \cdot (273,1500 \text{ K})} = 0,0820569 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Een standaard atmosfeer is gelijk aan de druk van een kolom van 0,76 m kwik, dichtheid 13595,1 kg m⁻³, op een plaats op aarde, waar de zwaartekracht g = 9,80665 m s⁻².

De eenheid van druk is de kracht van één Newton op één m²; de Pascal (Pa).

De druk van 1 atm in Pa is dus :

$$1 \text{ atm} = (0,76 \text{ m}) (13595,1 \text{ kg m}^{-3}) (9,80665 \text{ m s}^{-2}) = 101325 \text{ Nm}^{-2} = 101325 \text{ Pa}$$

De gasconstante wordt dan : $\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = [\text{kg m}^{-1} \text{ sec}^{-2}]$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(101325 \text{ Nm}^{-2}) (22,41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol}) (273,150 \text{ k})} = 8,31441 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Drukt men de energiemaat niet in Joules, maar in calorieën uit, dan wordt, met 1 cal = 4,184 J :

$$R = \frac{8,31}{4,184} = 1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1 mol is niets anders dan een getal, ongeveer gelijk aan 6,02 x 10²³ en geeft de hoeveelheid moleculen aan waarvoor de gasconstante gedefinieerd is. Men kan de gasconstante ook voor één enkel molecule uitrekenen; dan is

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

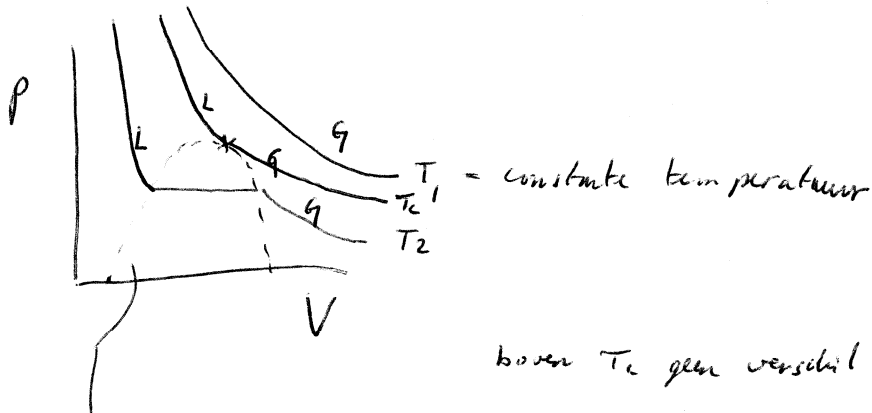
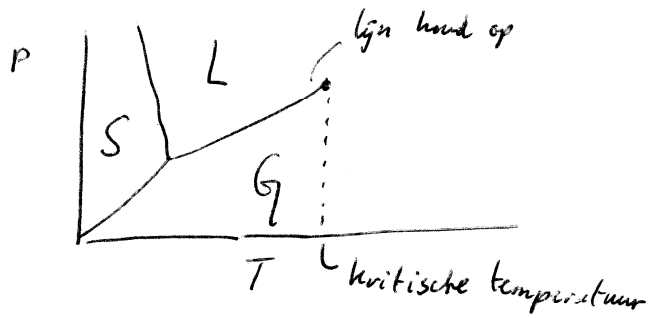
Deze nieuwe grootheid, aangeduid met k, noemt men de Constante van Boltzmann.

De Wet van Boyle - Gay Lussac kunnen we nu ook anders schrijven:

$$\frac{p \cdot V}{T} = a \cdot k$$

Hierin is a het aantal moleculen.

Agregatie toestanden.



boven T_c geen verschil tussen vloeistof en damp

vloeistof + gas
= 2 fasen gebied.

buig punt bij T_c : P_c, V_c

$$\left(\frac{\partial P_c}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \wedge \quad \left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial V_c^2}\right)_{T_c} = 0$$

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{n^2 a}{V_c^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial P_c}{\partial V_c} = \frac{-nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V_c^3} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 P_c}{\partial V_c^2} = \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V_c^4} = 0 \quad (3)$$

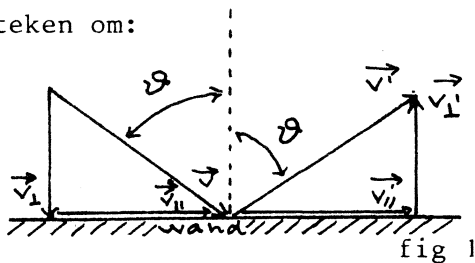
Ondertussen zijn er weinig gassen die exact voldoen aan de Wet van Boyle-Gay Lussac; dergelijke gassen noemt men *ideale gassen*. Afwijkingen van deze wet moet men zoeken in het feit dat moleculen op elkaar attractiekrachten uitoefenen, waardoor een correctie op de druk noodzakelijk wordt. Ook het volume zou gecorrigeerd moeten worden ten gevolge van het eigen volume van de moleculen. Men krijgt dan :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{v.d. Waals 1873}$$

$\frac{n^2 a}{V^2}$ is de correctie voor de cohesie druk; nb is de correctie voor het eigen volume

par 2 De Snelheid der Moleculen

Vanuit moleculair standpunt bezien, eist het feit dat een gas de gehele ruimte die het tot zijn beschikking heeft vult, een grote beweeglijkheid van de moleculen. Als uitgangspunt voor een verklaring van de ideale gaswet (= de Wet van Boyle - Gay Lussac) stellen wij ons voor dat de moleculen van het gas kriskras door het volume bewegen met een snelheid, die we voorlopig voor alle moleculen even groot nemen. Deze moleculen zullen met elkaar en met de wand botsen. Welke consequentie heeft nu zo'n botsing met de wand? We nemen gemakshalve aan dat dergelijke botsingen elastisch zijn. Dit is niet correct, maar het werkelijke gedrag komt op hetzelfde neer. Bij een dergelijke elastische botsing blijft de snelheidscomponent evenwijdig aan de wand behouden, maar keert de beweging loodrecht op de wand van teken om:



\vec{v}_\perp en \vec{v}_\parallel zijn de componenten van \vec{v} vòòr de botsing.
 \vec{v}'_\perp en \vec{v}'_\parallel zijn de componenten van \vec{v}' , de snelheid na de botsing

De verticale component \vec{v}_\perp wordt $\vec{v}'_\perp = -\vec{v}_\perp$. Hierdoor wordt aan de wand een hoeveelheid van beweging (impuls) overgedragen ter grootte:

$$2 m |v_\perp| = 2 m v \cos \theta$$

Dit betekent dat er een kracht op de wand wordt uitgeoefend. De som van de impulsverandering van alle moleculen die per tijdseenheid een oppervlakte-eenheid van de wand treffen geeft dus een kracht door het gas op de wand uitgeoefend: druk.

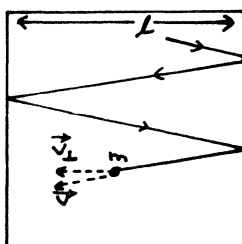


fig 2

Stel dat één enkel molecule rondvliegt in een afgesloten kubus met ribbe l . De massa van het molecule zij m en de snelheidscomponent loodrecht op de wand \vec{v}_\perp .

Het aantal malen dat het molecule gas per seconde tegen bv de rechterwand botst is $\frac{|v_\perp|}{2l}$. De kracht is massa x snelheidsverandering per seconde, dus:

$$\frac{-2nRT_c}{(V_c - nb)^3} + \frac{4n^2a}{V_c^3(V_c - nb)} = \phi \quad \textcircled{2} \times 2$$

$$\frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6n^2a}{V_c^4} = \phi \quad \textcircled{3}$$

$$\frac{-6n^2a}{V_c^4} + \frac{4n^2a}{V_c^3(V_c - nb)} = \phi$$

$$\frac{-3}{V_c} + \frac{2}{V_c - nb} = \phi$$

$$V_c = 3nb \rightarrow \textcircled{2} \quad \frac{-nRT_c}{(2nb)^2} + \frac{2n^2a}{(3nb)^3} = \phi$$

↳ aantal gram/mol.

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$T_c \text{ en } V_c \text{ in } \textcircled{1} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

V extensieve grootte : afhankelijk van de hoeveelheid

P, T intensieve grootte

$$\frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8} R \quad \text{in het kritische punt}$$

gereduceerde grootheden vb $P_r = \frac{P}{P_c}$

$$\left(P_r P_c + \frac{n^2 a}{V_r V_c} \right) (V_r V_c - nb) = n R T_r T_c$$

$$\left[\left(P_r + \frac{3n^2}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{n}{3} \right) = \frac{8}{3} n T_r \right] \quad \text{gereduceerde v.d. Waals verg.}$$

$$K = m \cdot \frac{v_{\perp}}{2} \cdot 2 v_{\perp} = \frac{m v_{\perp}^2}{2}$$

Uitbreidend naar n moleculen, met een gemiddelde waarde van het kwadraat van v_{\perp} : $\overline{u^2}$, zal de kracht op de wand zijn:

$$K = \frac{n \cdot m \cdot \overline{u^2}}{2}$$

Men kan bewijzen dat $\overline{u^2}$ gelijk is aan $1/3$ van het gemiddelde kwadraat van de werkelijke snelheid van de moleculen, dus:

$$K = \frac{1}{3} \frac{n \cdot m \cdot \overline{v^2}}{2}$$

Dit is de kracht op de gehele rechter zijwand. Per oppervlakte-eenheid wordt deze kracht (= druk):

$$p = \frac{1}{3} \frac{n \cdot m \cdot \overline{v^2}}{2} = \frac{1}{3} \frac{n \cdot m \cdot \overline{v^2}}{V} \quad \text{voor } V = \ell^3$$

Vergelijken we deze formule met de Wet van Boyle - Gay Lussac, dan is blijkbaar:

$$R \cdot T = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \overline{v^2} \quad (\text{voor } 1 \text{ mol is } n = N, \text{ 't getal van Avogadro})$$

Voor één enkel molecule is $k = R/N$, ingevuld:

$$k \cdot T = \frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2}, \quad \text{of} \quad \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

Daar $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ de kinetische energie van een molecule is, blijkt uit deze formule dat *de temperatuur evenredig is met de kinetische energie der moleculen.*

Voor een ideaal een-atomig gas, is de gehele energie inhoud kinetisch (er is geen potentiële energie); de energie per mol is dan:

$$U = \frac{3}{2} RT$$

De soortelijke warmte bij constant volume is voor dergelijke gassen dus:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

Deze constante waarde voor c_V wordt inderdaad gevonden.

Naast deze bevestiging van de theorie kan men ook kijken naar de snelheid van de moleculen als functie van temperatuur en massa. Er moet gelden:

$$v_m = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cdot 1000$$

(M is het molecuulgewicht van het gas, zodat $M/1000$ de massa van 1 mol gas in kg is).

Bij kamertemperatuur vindt men voor H_2 en N_2 bijvoorbeeld, resp 1900 en 500 ms^{-1} . Vergelijk deze waarden met de geluidssnelheid van omstreeks 300 ms^{-1} . Daar de moleculen de dragers zijn van de geluidsgolf zal de geluidssnelheid altijd lager zijn dan v_m .

Ook de Wet van Avogadro, gelijke volumina gassen bevatten bij gelijke temperatuur en druk evenveel moleculen, volgt uit de formule

$$p \cdot V = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$$

Voor verschillende gassen kiest men immers p en V gelijk (def. vd wet),

idem voor T. Daardoor is ook $\frac{1}{2} mv^2$ steeds gelijk, maar dan zal ook n steeds gelijk zijn.

par 3 Verdelingswet van Maxwell - Boltzmann

In een systeem dat

- a. is opgebouwd uit deeltjes die via de warmtebeweging energie uitwisselen
 - b. in een evenwichtstoestand verkeert,
 - c. een hoeveelheid energie van een zekere soort bevat,
- is deze energie *niet* gelijk over alle deeltjes verdeeld, maar is er een distributie volgens:

$$n_E = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Wet van Maxwell-Boltzmann})$$

n_E is het aantal deeltjes met energie E, A is een grootte die soms een konstante, soms afhankelijk van E kan zijn.

In een speciaal geval zullen we deze wet afleiden:

De dichtheid van de aardatmosfeer neemt af met toenemende hoogte. Als men de vereenvoudiging maakt dat een kolom gas verticaal in de atmosfeer op constante temperatuur is, kan een formule afgeleid worden voor de variatie van de gasdruk in het zwaartekrachtsveld.

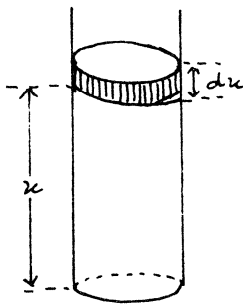


fig 3

Het gewicht van een dun laagje gas, ter dikte dx, met een oppervlak van 1 m^2 , is de massa x de versnelling van de zwaartekracht: $\rho g dx$. Hierin is dx het volume en ρdx de massa, $\rho =$ dichtheid. Het verschil in druk tussen boven en onderkant van het laagje is $-dp$ en gelijk

aan het gewicht per oppervlak, dus:

$$-dp = \rho g dx$$

Voor een ideaal gas is $pV = nRT$, terwijl de dichtheid $\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$ (M = molecuulgewicht). Invullen geeft dan:

$$-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{RT} dx$$

Na integratie tussen de limieten $p = p_0$ bij $x = 0$ en p bij x krijgt men

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgx}{RT}$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgx}{RT}\right) \quad (\text{NB. M uitgedrukt in kg. mol}^{-1})$$

Mgx is niets anders dan de zwaartekrachtsenergie op het punt x voor 1 mol.

Voor een enkel molecule :

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_p}{kT}\right)$$

\mathcal{E}_p is de potentiële energie van één molecule in het zwaartekrachtsveld.

We kunnen deze formule niet alleen voor gassen gebruiken, maar ook voor oplossingen en suspensies. Het concentratieverval, dat men van beneden naar bovengaan zal kunnen constateren is op dezelfde manier uit te rekenen. Men moet er rekening mee houden dat in de uitdrukking voor de potentiële energie mgh (of mgx) in een dergelijk geval de schijnbare massa ingevuld moet worden:

$$m' = m \left(1 - \frac{\rho_{\text{vloeistof}}}{\rho_{\text{deeltjes}}} \right)$$

In plaats van p kan men dan in bovenstaande formule ook concentraties (c en c_0) invullen, of aantallen deeltjes (n en n_0). Voorts geldt de formule ook voor twee willekeurig gekozen punten in het zwaartekrachtsveld. De energieterm in de teller van de exponent is dan niets anders dan het verschil in zwaartekrachtsenergie (potentiële energie) tussen de beschouwde punten. De formule geldt algemeen; niet alleen als de warmtebeweging ingaat tegen een zwaartekrachtsveld, maar bv ook als een elektrisch of magnetisch veld invloed uitoefent op deeltjes die in warmtebeweging verkeren. In elk geval waarbij sprake is van een evenwichtstoestand tussen in warmtebeweging verkerende deeltjes die een verschillende energie bezitten, kan men de verhouding van aantallen deeltjes met verschillende energie door deze formule weergeven.

par 4 Viscositeit

In een opstelling zoals in fig 4 is weergegeven beweegt de bovenste plaat met een bepaalde snelheid. De onderste plaat is in rust. De gasmoleculen krijgen bij botsing met de bovenste plaat de snelheid van deze plaat. De onderste plaat vernietigt echter elke netto beweging in de x-richting

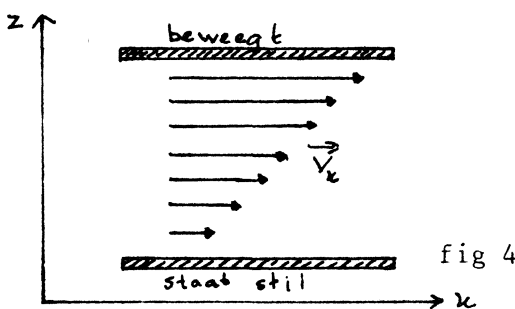


fig 4

van moleculen die daar aankomen. Er komt dus een situatie waarin de bovenste laag van het gas met de bovenste plaat mee beweegt en de onderste stilstaat. Hierbij wrijven de gaslagen tegen elkaar. Men spreekt van een *laminare stroming* in het gas.

De grootte van de wrijvingskracht is evenredig met de snelheidsgradiënt in het gas en met de grootte van het beschouwde oppervlak in de x-richting waarop de kracht aangrijpt:

$$K = \eta \cdot 0 \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z}$$

De evenredigheidsconstante η is de viscositeitscoëfficiënt, die de volgende eigenschappen bezit:

1. η is onafhankelijk van de druk
2. bij chemisch identieke, maar in massa verschillende moleculen

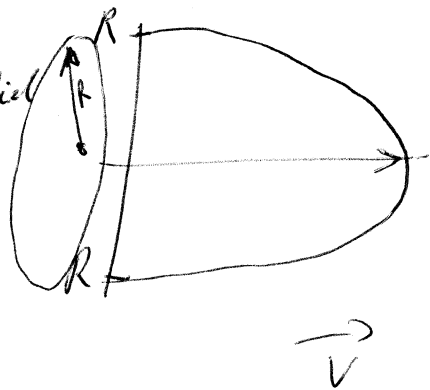
is $\eta \sim \sqrt{m}$.

uitsluitend (isotopen)

$$\frac{\Delta P}{4 \eta l}$$

$$r^2 / R = -v + c$$

stabilheids profiel



De S.I. eenheid van viscositeit is de Pascalseconde (Pa s), dat is de viscositeit van een vloeistof met een inwendige wrijvingskracht van 1 Newton aangrijpend op een oppervlak van 1 m^2 bij een stroomsnelheidsverval 1 m s^{-1} per M loodrecht op de stromingsrichting. $1 \text{ Pa s} = 1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

De cgs eenheid van viscositeit is de poise; 1 poise = 0,1 Pa s.

Voorbeeld:

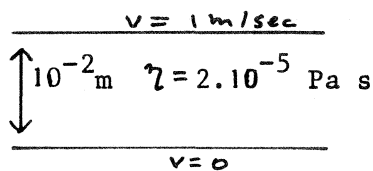


fig 5

$$K/O = 2.10^{-5} \cdot \frac{1}{0,01} = 2.10^{-3} \text{ N/m}^2$$

Dit is een vrij kleine kracht. De krachten worden pas belangrijk als de gradiënten steil zijn, bv bij stroming

door een buis: gas staat stil aan de wand en loopt hard in het midden. Voorts ook bij vloeistoffen die η 's hebben die $10^2 - 10^3$ maal zo groot kunnen zijn als van gassen. Hoe stroperiger de vloeistof is, hoe groter η .

Bij gassen is η evenredig met de warmtesnelheid van de moleculen, dus met de temperatuur. Door de grotere doordringbaarheid van de moleculen uit verschillende laagjes in elkaar is de remmende werking op elkaar groter. Bij vloeistoffen wordt η juist kleiner bij hogere temperatuur, hetgeen daarvan het gevolg is, dat er bij hogere temperatuur meer open holten tussen de dicht op elkaar gepakte vloeistofmoleculen ontstaan, zodat de verschuiving van de moleculen t.o.v. elkaar gemakkelijker wordt.

Als men een gas of vloeistof langzaam door een buis laat stromen terwijl de inwendige wrijvingskracht wordt overwonnen door een drukverschil tussen de uiteinden van de buis, kan men uitrekenen hoeveel vloeistof er door deze buis stroomt.

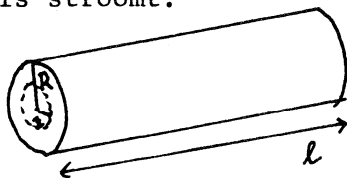


fig 6

Drukverschil: Δp , oppervlak waarop drukverschil werkt is de doorsnede van de buis, bij r is dit πr^2 . Dus de uitwendige kracht op de stromende vloeistof is $\Delta p \cdot \pi r^2$.

De inwendige kracht was blijkens de viscositeitsformule $K = \eta \cdot 0 \cdot \frac{dv}{dr}$. In dit geval is $0 =$ binnenoppervlak in de buis $= 2\pi r \cdot l$ bij r , zodat de inwendige wrijvingskracht bij r $2\pi r \cdot l \cdot \eta \frac{dv}{dr}$ wordt. Is er evenwicht dan zijn de krachten gelijk maar tegengesteld, dus:

$$\Delta p \cdot \pi \cdot r^2 = - 2\pi \cdot r \cdot l \cdot \eta \cdot \frac{dv}{dr}$$

Integratie levert:

$$\frac{\Delta p \cdot \pi}{2\pi \cdot \eta \cdot l} \int r dr = - \int dv$$

$$\frac{\frac{1}{2} \pi r^2 \cdot \Delta p}{2\pi \cdot \eta \cdot l} = - v + \text{constante}$$

Aan de wand is $r=R$, de straal van de buis. Daar geldt tevens $v = 0$, zodat we nu de constante kunnen uitrekenen:

$$\text{constante} = \frac{R^2 \cdot \Delta p}{4 \eta \cdot l}$$

waarna we deze kunnen invullen:

$$v = \frac{(R^2 - r^2) \cdot \Delta p}{4 \eta \cdot l}$$

wrijving. $w = 6\pi \eta r \cdot v$



— vloeistof stroomt niet anders getrokken bol.

omtrek $2\pi r$

experimenteel factor 3

Uit deze formule blijkt duidelijk dat aan de rand $v = 0$, daar $r = R$, zodat $(R^2 - r^2)$ dan nul is; in het midden is $r = 0$, dan is v maximaal. Om uit te rekenen hoeveel vloeistof er door de buis stroomt kijken we naar een klein ringetje ter dikte dr in de buis. De hoeveelheid vloeistof die per

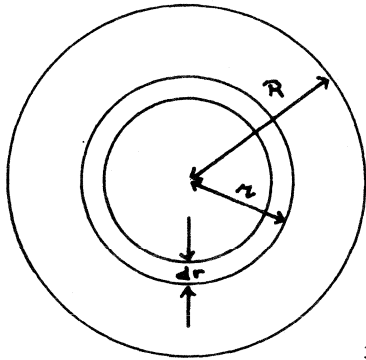


fig 7

seconde door dit ringetje stroomt is gelijk aan de hoeveelheid vloeistof die zich bevindt binnen de cilinderoppervlakken op het ringetje met een lengte die door de vloeistof in 1 seconde kan worden afgelegd: opp.ringetje x snelheid

$$2\pi r dr \times v$$

Om de totale hoeveelheid vloeistof te vinden moeten we integreren over het totale doorsnee oppervlak van de buis:

$$V = \sum \text{opp.ringetje} \times \text{snelheid} = \int_{r=0}^{r=R} 2\pi r dr \cdot \frac{(R^2 - r^2) \cdot \Delta p}{4\eta l}$$

$$V = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta p}{8\eta l}$$

In deze formule is V het per seconde doorgevoerde volume vloeistof door de buis. De eenheid van V is dus $m^3 s^{-1}$.

Deze formule noemt men de Wet van Poiseuille ; met behulp ervan kunnen wij η meten.

Bij zo'n proef zorgt men ervoor dat de vloeistof uit een groot reservoir vloeit via het capillair naar een tweede reservoir. Bedraagt het praktisch constant gedachte hoogteverschil tussen de niveau's in de beide reservoirs h , dan geldt $\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$, als ρ de soortelijke massa van de vloeistof en g de versnelling van de zwaartekracht is.

Een tweede methode om de viscositeit te bepalen vindt men door de vloeistof niet door een buis te laten stromen, maar met een bepaalde snelheid tegen een stilstaande kogel. Of, daar de beweging relatief is, door een kogel door de vloeistof te laten vallen.

Op een bolletje of kogel in olie werken drie krachten:

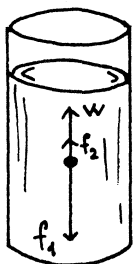


fig 8

$$W = \text{wrijving} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$

$$f_1 = \text{zwaartekracht} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot d_b \cdot g$$

$$f_2 = \text{opwaartse druk} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot d_v \cdot g$$

Hierin is d_b = dichtheid kogel

d_v = dichtheid vloeistof

g = zwaartekrachtversnelling

Als het deeltje eenparig valt, mogen er geen netto krachten meer op werken dan :

$$f_1 - f_2 - w = 0, \text{ dus}$$

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (d_b - d_v)}{v}$$

vb $D_{\text{water}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

bij kamere temperatuur vloeistoffen $2-7 \text{ E}-5$

Door de valsnelheid v van het bolletje te meten kan η bepaald worden. Het verband tussen wrijving en valsnelheid noemt men de Wet van Stokes. In deze vorm geldt hij alleen voor bolvormige lichamen. In het algemeen geldt:

$$w = f \cdot v$$

waarin f de wrijvingscoëfficiënt genoemd wordt. In die gevallen waarin de Wet van Stokes opgaat is $f = 6\pi\eta r$. Door de Wet van Stokes toch toe te passen op niet bolvormige lichamen, i.c. moleculen, kan men een r -waarde uitrekenen die een globale indruk geeft van de grootte van het molecule.

par 5 Diffusieverschijnselen

Ook de diffusie van moleculen en kleine gesuspendeerde deeltjes in een gas of een vloeistof is het gevolg van de warmte-beweging. Diffusie is het verschijnsel, dat moleculen en kleine gesuspendeerde deeltjes zich in een medium (wat ook een vacuüm kan zijn) langzaam verplaatsen van gebieden met hoge naar gebieden met lage concentratie.

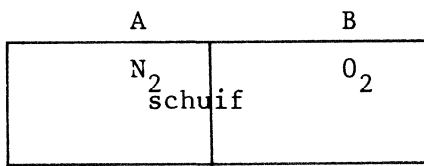
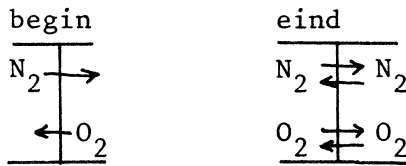


fig 9



Na wegtrekken van de schuif vindt diffusie plaats.

Stel dat men een oplossing heeft van suiker in water waarvan de concentratie (c) in de x -richting geleidelijk afneemt: er is een *concentratie-veral* ($\frac{dc}{dx}$).

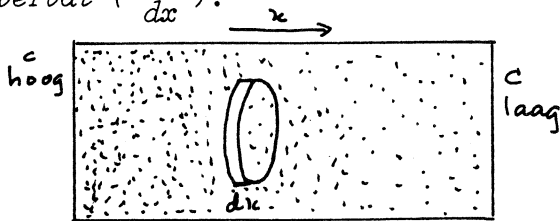
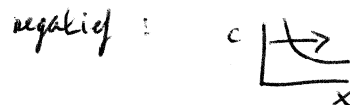


fig 10

De netto hoeveelheid opgeloste massa dm die in korte tijd dt door een oppervlak O met een dikte dx diffundeert blijkt evenredig te zijn met O , dt en het concentratieverval over

de dunnen schijf $\frac{dc}{dx}$. Kiest men de x -richting naar rechts positief, dan is $\frac{dc}{dx}$ een negatieve grootheid: de concentratie neemt immers af met toenemende x . De gediffundeerde hoeveelheid dm is uiteraard positief, ook O en dt zijn positieve grootheden. De evenredigheidsconstante zal daarom δf negatief zijn δf in de formule moet een minteken gezet worden. Men heeft voor het laatste gekozen:

$$dm = - D \cdot O \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

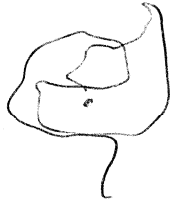


De evenredigheidsconstante D noemt men de diffusiecoëfficiënt. Bovenstaande vergelijking is de Eerste Wet van Fick..

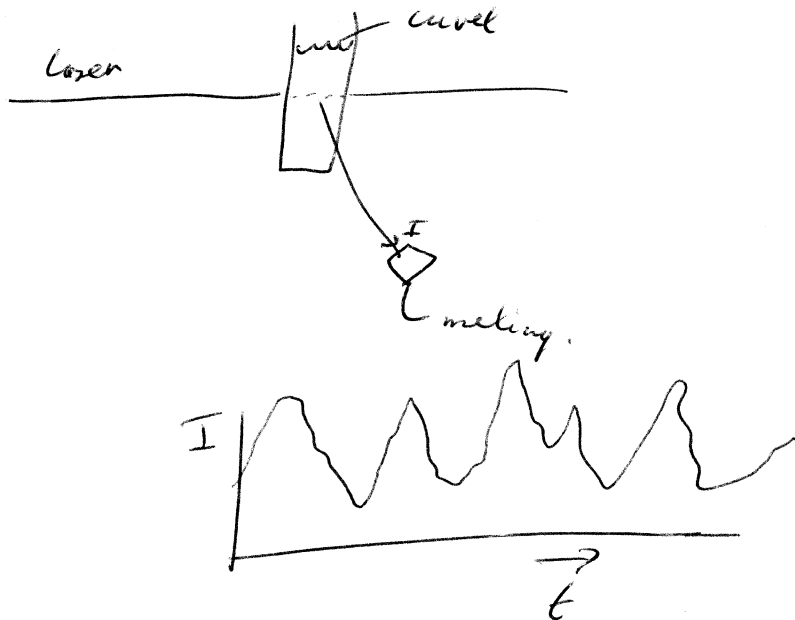
$$D : [m^2 sec^{-1}]$$

Brownse beweging

vel bolletje



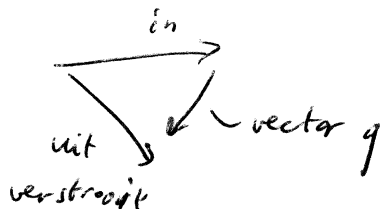
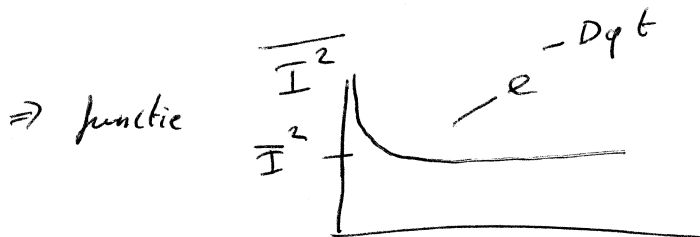
$$\overline{\Delta x^2} = 6 D t$$



bereken $\Sigma \overline{I(t)^2}$

$$\Sigma_n I(t+n\Delta t) * I(t+(n+1)\Delta t)$$

correlatie



De eenheid van D is als volgt uit te rekenen :

$$\text{mol} = [D] \cdot \text{m}^2 \cdot \frac{\text{mol}/\text{m}^3}{\text{m}} \cdot \text{sec}$$

$$[D] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}} \cdot \text{s}} = \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Merk op dat, om in SI eenheden te werken men de concentratie niet in mol/l moet opgeven, maar in mol m⁻³, hetgeen in getalwaarde een factor 1000 verschilt.

Niet alleen opgeloste moleculen maar ook grotere deeltjes kunnen diffunderen. Als fijne deeltjes klei of hars in een vloeistof zijn gesuspenderd, zullen de deeltjes op onregelmatige wijze botsingen ondervinden van de moleculen van het medium en daardoor een grillige beweging beschrijven (Brown-beweging).

Ook rookdeeltjes, gesuspenderd in lucht, vertonen deze beweging. Bevindt zich op een bepaalde plaats in het medium een hoge concentratie van deeltjes dan zullen zij als gevolg van deze chaotische beweging op den duur in alle richtingen worden verspreid. Dit is het verschijnsel van de diffusie.

*groot
massa
verschil
(kussen botsen
deeltjes)*

Voor de afleiding van de diffusiecoëfficiënt D uit moleculaire grootheden maken we gebruik van een oplossing die in evenwicht is onder invloed van de zwaartekracht.

Een opgelost, bolvormig, deeltje heeft onder invloed van de zwaartekracht een snelheid (Wet van Stokes):

$$v = \frac{w}{6\pi\eta r} \quad \text{en daar } w - (f_1 - f_2) = 0, \text{ terwijl}$$

$$f_1 - f_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 (d_b - d_v) \cdot g = m'g :$$

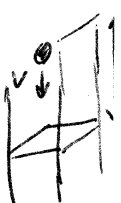
(m' = schijnbare massa in medium)

$$v = \frac{m'g}{6\pi\eta r}$$

De hoeveelheid mol, die onder invloed van deze kracht per sec en per m² zou passeren, is

$$c \cdot v = c \cdot \frac{m'g}{6\pi\eta r}$$

want per seconde trekt voorbij de inhoud van een kolom ter lengte van de afstand die per seconde wordt afgelegd (v). Als we de concentratie weer in mol m⁻³ uitdrukken en de snelheid in m s⁻¹ en we de doorgang van 1 m² bekijken heeft deze kolom een inhoud van v m³ en bevat hij c.v mol.



Uit de diffusie volgt:

$$\frac{dm}{dt} / 0 = -D \frac{dc}{dx}$$

Het eerste lid van deze vergelijking is juist de stroom mol die per tijdseenheid (seconde) en per m² diffundeert. Daar de oplossing onder invloed van de zwaartekracht in evenwicht is (fig 11), zal de diffusie naar boven gelijk zijn aan de val naar beneden, dus:

volume dat passeert = V.O.t *c = molen/volume*

aanval mol = c \times V = c \cdot v \cdot 0t *= c \cdot v (1/m^2 sec) = \frac{cm'g}{6\pi\eta r}*

$$dm = -D \frac{dc}{dx} dt$$

diffusie transport ↑

$$\frac{dm}{dt} / 0 = -D \frac{dc}{dx}$$

massa Stokes transport ↓

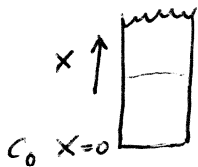
$$cV = -D \frac{dc}{dx} = \frac{c m'g}{6\pi\eta r}$$

$$\int \frac{m'g}{D 6\pi\eta r} dx = \int \frac{-dc}{c}$$

$$\frac{m'g x}{6\pi\eta r D} = -\ln c + C$$

door gewicht bol ↓

even wicht : diffusie ↑ : concentratie ↓



$$mgx = \text{energie}$$

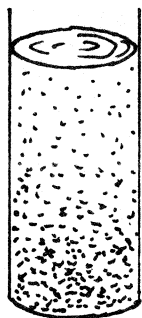
$$\rightarrow 6\pi\eta r D = \text{energie} : \text{Boltzmann}$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{6t}$$

Stokes/Einstein ..

Einstein

fig 11



$$\frac{dm}{dt} / 0 = c \cdot v = c \cdot \frac{m'g}{6\pi\eta r} = -D \frac{dc}{dx}$$

Integratie van het laatste gedeelte :

$$\int - \frac{m'g}{6\pi\eta rD} dx = \int \frac{dc}{c} \quad \text{levert}$$

$$c = A \cdot \exp\left[- m'gx/6\pi\eta rD\right]$$

De integratie constate A is te vinden door $x = 0$ in te vullen. Dan wordt:

$$A = c_0, \text{ dus } c = c_0 \exp(-m'gx/6\pi\eta rD)$$

Uit de Maxwell-Boltzmann verdeling weten we echter

$$c = c_0 \exp(-m'gx/kT)$$

Deze beide formules moeten gelijk zijn aan elkaar, zodat het duidelijk is dat

$$6\pi\eta rD = kT; \text{ hieruit volgt } D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \text{ (voor bolvormige mol. of deeltjes)}$$

$$\text{of } D = \frac{kT}{f} \text{ (voor niet-bolvormige moleculen of deeltjes)}$$

We zien hieruit dat de diffusiecoëfficiënt rechtevenredig is met de temperatuur. Voor de diffusie van verschillende moleculair verdeelde stoffen (bijv. gassen) geldt dat de diffusiecoëfficiënten bij dezelfde temperatuur omgekeerd evenredig zijn met de wortel uit de molecuulgewichten: de stof met het laagste molecuulgewicht diffundeert het snelst. Dit is plausibel, daar bij temperatuur-evenwicht geldt dat de translatie-energie $\frac{1}{2}mv^2$ van de moleculen gemiddeld gelijk is, waaruit volgt dat moleculen met kleinere m een hogere snelheid en daarmee een hogere diffusiesnelheid hebben, en wel zò dat de snelheden omgekeerd evenredig zijn met de wortel uit de massa's.

par 6 Osmose

Het zal duidelijk zijn, dat kleine moleculen als H_2 beter door een poreuze wand kunnen diffunderen dan moleculen van andere gassen als N_2 . Plaatst men een groot bekglas met H_2 over een poreuze pot, van binnen gevuld met lucht, dan diffundeert de H_2 naar binnen, terwijl de lucht minder snel naar buiten kan, waardoor er een overdruk ontstaat. Zie fig 12.

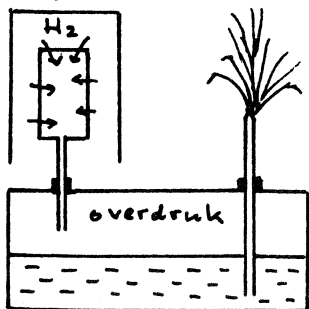
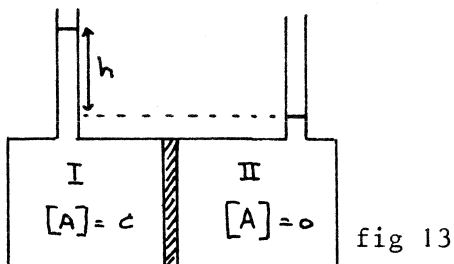


fig 12

Zolang de partiele druk van de waterstof binnen en buiten nog niet gelijk is, zal er H_2 naar binnen diffunderen. Kwalitatief kan men een dergelijk experiment doen door i.p.v. een poreuze pot een busje van gloeiend Pt-blik te nemen. Het platina heeft nl de ei-

genschap om H_2 selectief door te laten. N_2 diffundeert in het geheel niet door platina.

Bij oplossingen vinden we iets soortgelijks. Twee ruimtes I en II zijn gescheiden door een wand die niet doorlaatbaar is voor moleculen A. Stel dat men in I een oplossing van A in water brengt en in II zuiver water. Als nu de watermoleculen wel door de wand kunnen diffunderen zullen er aanvankelijk meer watermoleculen van II naar I gaan dan omgekeerd. Dit



gaat door, totdat er een evenwichtssituatie ontstaan is; er is dan een hoogteverschil ontstaan tussen de vloeistofniveau's in de stijgbuisjes: in I is een overdruk ontstaan die er voor zorgt dat het aantal water dat nu van I naar II gaat per

tijdseenheid gelijk is aan het aantal dat van II naar I gaat. De overdruk h (in cm of mm waterdruk) is afhankelijk van de concentratie van A. Men noemt deze druk de osmotische druk van de oplossing in I; hij is het verschil in *botsingsdruk* (afgifte van hoeveelheid van beweging) op de wand tussen de watermoleculen uit I en die uit II. Dit verschil is juist gelijk aan de botsingsdruk van de moleculen A op de halfdoorlatende wand. Volgens de Wet van Boyle-Gay Lussac is de druk van een stof in een zeker volume gegeven door:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ of } p = \frac{n}{V} R \cdot T$$

Voor stoffen opgelost in een oplossing met volume V is $\frac{n}{V}$ juist de concentratie c (in mol m^{-3}), dus :

$$p = c \cdot R \cdot T$$

Zo kwam Van 't Hoff tot de regel: De osmotische druk van een oplossing heeft dezelfde waarde als de druk, die de opgeloste stof zou uitoefenen als zij als een gas in het volume van de oplossing bij dezelfde temperatuur aanwezig zou zijn.

Hebben we dus een *osmometer* van 22,4 liter inhoud geheel gevuld met een oplossing van 1 mol suiker bij 0°C , dan zullen de botsingen van deze suikermoleculen op de wand juist overeenkomen met een druk van 1 atm.

De formule voor de osmotische druk, ook wel geschreven als

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

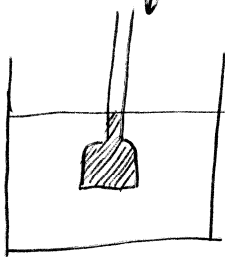
of,

als men de concentratie c in mol/l uitdrukt:

$$\pi = 1000 \cdot c \cdot R \cdot T$$

In planten komen soms osmotische drukken van vele atmosferen voor. De celwanden fungeren dan als halfdoorlaatbare wand. Het celvocht bevat een oplossing van stoffen als K-zouten van plantenzuren, glucose, looistoffen e.d. Komt de cel in aanraking met zuiver water, dan zal water naar binnen

π osmotische druk om de spiegel op de zelfde plaats te houden.



chemische potentiaal binnen en buiten in evenwicht

μ = inwendige vrije energie / massa

chem pot w = buiten: $\mu_{\text{water}} = \mu^{\circ}_{\text{water}}$

$$\mu_{\text{water in oplossing}} = \mu^{\circ}_{\text{water}} + RT \ln X_{\text{water}} + \frac{\partial \mu}{\partial p} \pi$$

↑
druk

$$X_{\text{water}} = \frac{n_{\text{gram mol water}}}{n_{\text{gram water}} + n_{\text{g-mol suiker}}}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad \text{zuiver water: } X_w = 1$$

↳ molfractie

met suiker $X_w < 1$ $\ln X =$ negatief.

$\mu_{\text{water in oplossing}}$ neemt af door suikeroplossing
en neemt toe door uitwendige druk.

$$RT \ln X_{\text{water}} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) \pi = 0$$

$$\mu = \text{energie/massa} = \text{energie/mol.}$$

$$= p \cdot V = nRT$$

$$\rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{pV}{p} = V : \text{partiele volume water}$$

$$V = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) dn$$

volume toename na toevoeging stof

vb 1l H_2O + 1cc H_2SO_4

$\Rightarrow < 1,001$ l

∴ $\frac{\partial V}{\partial n}$ negatief.

diffunderen, hetgeen de cel doet opzwellen en haar een zekere spanning: turgor, geeft.

De Wet van Van 't Hoff kan ook afgeleid worden met behulp van de formule van Maxwell-Boltzmann voor de luchtdruk (lees waterdampdruk) op verschillende hoogten. In fig 14 is een osmometer afgebeeld, gevuld met een suikeroplos-

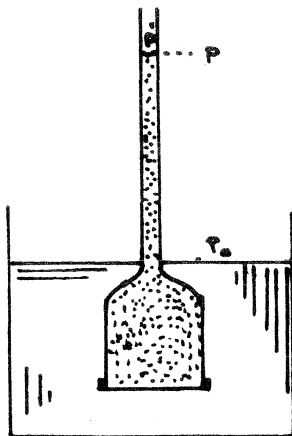


fig 14

sing en geëquilibreerd in een bakje zuiver water. De stijghoogte is h.

De punten gemerkt met p_0 , p en p' geven punten met waterdampdruk aan vlak boven het wateroppervlak buiten de osmometer, op een hoogte h daarboven en op diezelfde hoogte in de stijgbuis.

Volgens Maxwell-Boltzmann geldt voor de waterdampdrukken p_0 en p :

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad (M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1} \text{ voor H}_2\text{O})$$

Zoals we in de volgende paragraaf zullen zien vermindert de dampdruk van een oplosmiddel als daarin een stof (niet vluchtig) wordt opgelost. De vermindering is gelijk aan de z.g. *molfractie* van de opgeloste stof maal de oorspronkelijke dampdruk. We kunnen ook zeggen: de resterende dampdruk van het oplosmiddel is gelijk aan de molfractie van het oplosmiddel maal de oorspronkelijke dampdruk. De *molfractie* van een stof X is dat deel van het totaal aantal moleculen van het mengsel dat bestaat uit moleculen X; hieruit volgt dus dat de som van de molfracties van alle stoffen uit een mengsel altijd 1 is. Dus als x_1 de molfractie van suiker is in een suikeroplossing en x_0 de molfractie van het water in die suikeroplossing, is $x_1 + x_0 = 1$.

Voor de waterdampdruk boven de suikeroplossing in de osmometer, p' , moet dus gelden $p' = x_0 \cdot p_0$

Hierin is x_0 de molfractie van het water in de suikeroplossing in de osmometer en p_0 is de verzadigde dampspanning van zuiver water, zoals te meten op het wateroppervlak, buiten de osmometer. Daar de plaatsen p' en p op dezelfde hoogte liggen en in open verbinding met elkaar zijn, moet $p' = p$. Dus $p = x_0 \cdot p_0$. Hieruit volgt, door substitutie in de verdelingswet:

$$x_0 = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad \text{of}$$

$$\ln x_0 = -\frac{Mgh}{RT}$$

Daar $x_0 + x_1 = 1$, als x_1 de suiker-molfractie is:

$$\ln(1 - x_1) = -\frac{Mgh}{RT}$$

Als x_1 klein is, is $\ln(1 - x_1)$ in een reeks te ontwikkelen die we na het eerste lid afbreken:

$$\ln x \approx x - 1$$

$$-RT \ln X_w = V_i \pi$$

$$RT X_s = V_i \pi$$

$$\pi = RT \frac{X_{\text{sukker}}}{V_{\text{water}}} = RT C_{\text{sukker}}$$

osmotische druk is die druk die er zou komen als de opgeloste stof als gas is.

$$\text{vb } 1 \text{ mol/l opgelost: } 22,4 \text{ l}_g/\text{l}_w : 22,4 \text{ Atm}$$

$$\ln(1-x_1) = -x_1 - \frac{x_1^2}{2} - \frac{x_1^3}{3} - \frac{x_1^4}{4} - \dots$$

$$\approx -x_1$$

Dus $x_1 = \frac{Mgh}{RT}$ en $h = \frac{x_1}{Mg} RT$

De osmotische druk uitgerekend is $\pi = \rho gh$, als ρ de dichtheid van de oplossing in de osmometer is, dan

$$\pi = \frac{\rho \cdot x_1}{M} RT$$

$$x_1 = \frac{\text{aantal mol suiker in } 1 \text{ m}^3 \text{ oplossing}}{\text{totaal aantal mol suiker en water in } 1 \text{ m}^3 \text{ opl.}} \approx \frac{c}{\text{aantal mol water in } 1 \text{ m}^3 \text{ opl.}}$$

waarbij c uitgedrukt is in mol m^{-3}

Het aantal mol water in 1 m^3 oplossing is $\frac{\rho}{M}$, dus $x_1 \approx \frac{c}{\rho/M}$

zodat na invullen blijkt: $\pi = c.R.T$

par 7 Dampdrukverlaging - Eerste Wet van Raoult

Bevindt een vloeistof, bv water, zich in een afgesloten ruimte in evenwicht met zijn verzadigde damp, dan zal er bij het grensvlak water - damp een kinetisch evenwicht aanwezig zijn, waarbij er per tijdseenheid evenveel watermoleculen van de vloeistof naar de damp gaan als omgekeerd.

Wordt de vloeistof nu echter vervangen door een oplossing van suiker in water, dan zijn er dus enkele watermoleculen vervangen door suikermoleculen. Het gevolg is dat het evenwicht verstoord is: er zullen nu minder H_2O moleculen kunnen verdampen dan condenseren. Een nieuw evenwicht zal pas ontstaan als de dampconcentratie in dezelfde verhouding is verlaagd als de concentratie van de H_2O moleculen in de vloeistof. Eerst dan is de druk die de watermoleculen vanuit de damptoestand en vanuit de vloeistoftoestand op het grensvlak uitoefenen weer gelijk.

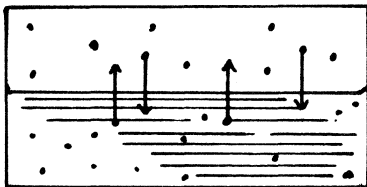


fig 15

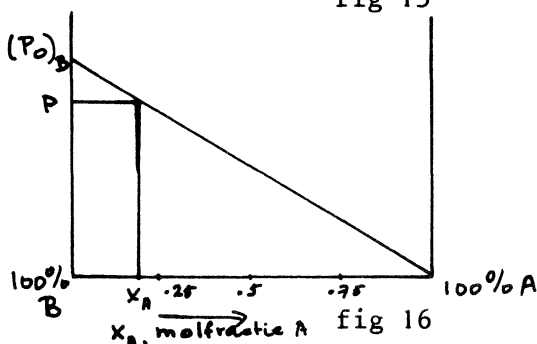
Indien een *niet-vluchtige* stof A is opgelost in een vluchtige stof B; indien de moleculen van A en B ongeveer even groot zijn en indien er geen attractiekrachten tussen A en B werkzaam zijn, zal de dampdruk van de oplossing als functie van de molfractie er uitzien als in fig 16.

Voor een willekeurige molfractie van A, x_A , zal de druk p van de oplossing:

$$p : p_0 = (1 - x_A) : 1$$

zodat: $p = p_0 (1 - x_A)$ en daar $x_B = 1 - x_A$:

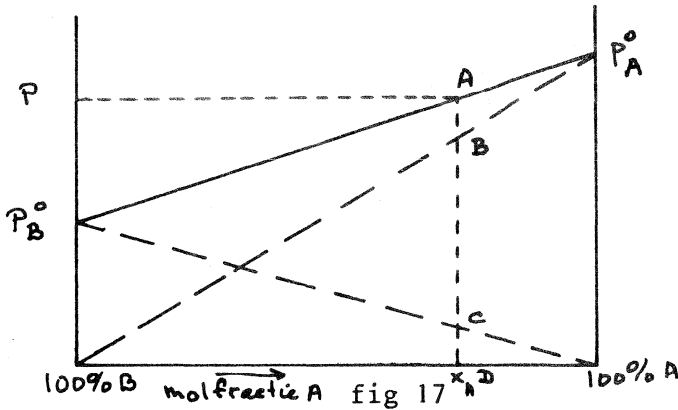
$$p = x_B (p_0)_B$$



Dit verband is de Eerste Wet van Raoult. Hij geldt voor oplossingen die een ideale oplossing zeer nabij komen. Er blijkt uit dat de dampdrukverlaging

($p_o - p$) onafhankelijk is van de aard van de opgeloste stof, slechts afhankelijk van de molfractie, dus van het aantal moleculen : dampdrukverlaging is een colligatief verschijnsel, d.w.z. alleen afhankelijk van het aantal moleculen.

Ia A ook een vluchtige stof en vormen A en B opnieuw een ideale oplossing, dan ziet fig 16 er uit als in fig 17 is aangegeven; p_A^o is de dampdruk van zuiver A en p_B^o is opnieuw de dampdruk van zuiver B. De dampdruk van het



mengsel met molfractie x_A is nu

$$p = \overline{DC} + \overline{CB} + \overline{BA}$$

$$p = \overline{DB} + \overline{BA}$$

Eenvoudige meetkunde leert dat

$$\overline{BA} = \overline{DC} \text{ , dus}$$

$$p = \overline{DB} + \overline{DC}$$

Nu is \overline{DC} niets anders dan de

Eerste Wet van Raoult voor een oplossing van A in B : $\overline{DC} = x_B p_B^o$; terwijl \overline{DB} juist het omgekeerde is, n.l. voor een oplossing van B in A: $\overline{DB} = x_A p_A^o$. Hieruit volgt dat de totale dampdruk van het mengsel gelijk is aan

$$p = x_A p_A^o + x_B p_B^o$$

Het systeem 1,2 dibroomethaan (A) - 1,2 dibroompropan(B) is een voorbeeld van een mengsel dat over het gehele gebied de Wet van Raoult volgt; een verschijnsel dat zelden gevonden wordt. Idealiteit in oplossingen impliceert gelijkheid van interacties tussen de componenten. Oplossingen van isotope moleculen echter zijn goede voorbeelden van ideale oplossingen.

par 8 Kookpuntsverhoging en Vriespuntsdaling

Met de dampdrukverlaging van een oplossing hangt samen de kookpuntsverhoging van een oplossing als daarin een niet-vluchtige stof is opgelost. Voor deze kookpuntsverhoging geldt eveneens dat zij *evenredig* is met de moleculaire concentratie van de opgeloste stof en niet afhankelijk van de aard van die opgeloste stof (Tweede Wet van Raoult).

Een dergelijke evenredigheid geldt ook voor de vriespuntsdaling die een dergelijke oplossing ondergaat.

Men heeft ingevoerd de z.g. Moleculaire Kookpuntsverhoging en de Moleculaire Vriespuntsdaling, dat zijn de theoretische waarden die respectievelijk optreden als kookpuntsverhoging en vriespuntsdaling als men 1 mol van een niet-vluchtige, niet-dissociërende stof in 1 Kg van een bepaald oplosmiddel zou oplossen.

Uit dergelijke waarden kan men direct berekenen hoe groot de kookpuntsverhoging of vriespuntsdaling van een oplossing van willekeurige concentratie wordt. Omgekeerd wordt door een meting van deze grootheden aan oplossingen met een bekend aantal grammen stof dikwijls het molecuulgewicht van de stof bepaald.

Kookpuntsverhoging en vriespuntsdaling hangen uiteraard wel af van de aard van het oplosmiddel. De waarden kunnen sterk uiteenlopen. Tabel I geeft enkele voorbeelden:

Tabel I. Moleculaire kookpuntsverhogingen en vriespuntsdalingen

Oplosmiddel	Kookpunt	Mol.k.p.v	smeltpunt	Mol.v.p.d.
azijnzuur	118°C	3,1°	17°	3,9°
benzeen	80	2,7	5,5	5,12
chloroform	61	3,9	-63,5	4,7
cyclohexaan	-	-	6,4	20,5
kamfer	-	-	178	38,4
terachloormethaan	78	4,9	-	-
water	100	0,52	0	1,86

par 9 De vergelijking van Clapeyron

De waarde van de dampspanning van een stof bij een bepaalde temperatuur is ook theoretisch af te leiden uit de Maxwell-Boltzmann verdelingswet.

Stel dat er per volume eenheid vloeistof n_L en per volume eenheid gas n_G moleculen zijn bij het evenwicht vloeistof-verzadigde damp. Volgens de wet van Maxwell-Boltzmann is dan:

$$\frac{n_G}{n_L} = \exp(-N.U / R.T), \text{ waarin voorts } R = \text{gasconstante,}$$

T = abs.temp.

N = getal v.Avo.

terwijl U het gemiddelde verschil in potentiële energie is tussen een molecule dat zich in de dampfase bevindt en een molecule in de vloeibare fase. Dit verschil per mol, N.U is gelijk aan de moleculaire verdampingswarmte verminderd met de uitwendige arbeid die het systeem verricht als de vloeibare fase in de gasvormige overgaat. Deze laatste is gelijk aan $p.\Delta V$, waarin $\Delta V = V_G - V_L$, het verschil in volume tussen 1 mol gas en 1 mol vloeistof; $p.\Delta V$ noemt men ook wel de volume arbeid.

Ver van het kritische punt, waarbij geen onderscheid meer tussen gas en vloeistof gemaakt kan worden, is het volume van een gas altijd zeer groot

ten opzicht van het volume van eenzelfde massa vloeistof, zodat:

$$p \cdot \Delta V = p \cdot (V_G - V_L) \approx p \cdot V_G, \quad \text{dus}$$

$$\frac{n_G}{n_L} = \exp\left(-\frac{Q_{L-G} - p \cdot V_G}{RT}\right), \quad \text{hieruit volgt}$$

$$\ln \frac{n_G}{n_L} = -\frac{Q_{L-G} - p \cdot V_G}{RT}$$

Differentiëren naar T, en bedenkend dat het aantal moleculen in de vloeibare fase, n_L , weinig of niet zal veranderen bij verandering van T, dus

$$\frac{dn_L}{dT} = 0, \quad \text{geeft} \quad \frac{d \ln n_G}{dT} = \frac{N \cdot U}{RT^2} = \frac{Q_{L-G} - pV_G}{RT^2}$$

Volgens de Wet van Boyle-Gay Lussac is

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad \text{met } n = \text{aantal mol gas}$$

Dus, daar $n_G = n \cdot N$ ($N = \text{getal van Avogadro}$):

$$n_G = \frac{p \cdot V \cdot N}{R \cdot T}$$

In het SI is de volume-eenheid 1 m^3 , dus voor $V = 1$ wordt

$$n_G = \frac{p \cdot N}{R \cdot T} \quad \text{en dus}$$

$$\ln n_G = \ln p + \ln N - \ln R \cdot T \quad \text{zodat}$$

$$\frac{d \ln n_G}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} + \left(\frac{d \ln N}{dT} = 0\right) - \frac{1}{RT} \frac{dRT}{dT}$$

$$\frac{d \ln n_G}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} - \frac{1}{T}$$

wij kunnen nu beide gegevens voor $d \ln n_G / dT$ aan elkaar gelijkstellen en vinden:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} - \frac{1}{T} = \frac{Q_{L-G} - pV_G}{RT^2} = \frac{Q_{L-G} - RT}{RT^2} = \frac{Q_{L-G}}{RT^2} - \frac{1}{T}$$

Uit deze vergelijking leidt men dan het verband af voor de afgeleide van p naar T:

$$\frac{dp}{dT} = \int \frac{Q_{L-G}}{RT^2} = \frac{Q_{L-G}}{T \cdot V_G}$$

↖ mist term voor druk

Een nauwkeuriger afleiding geeft dit verband als de zgn. Vergelijking van Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \int \frac{Q_{L-G}}{T (V_G - V_L)}$$

dp/dT is de helling van de lijn die in een grafiek het verband weergeeft tussen de temperatuur T en de verzadigde dampspanning van een vloeistof. Dezelfde redenering gaat ook op voor het evenwicht tussen een vaste stof en de verzadigde damp erboven. De warmte hoeveelheid Q_{S-G} is dan de

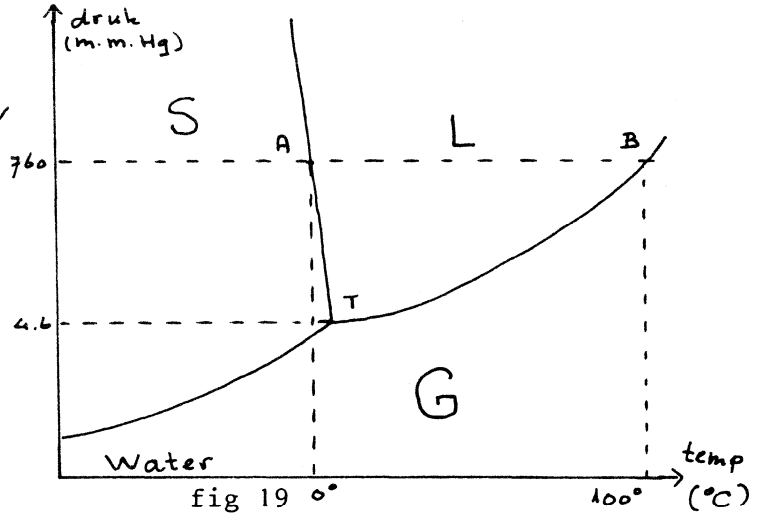
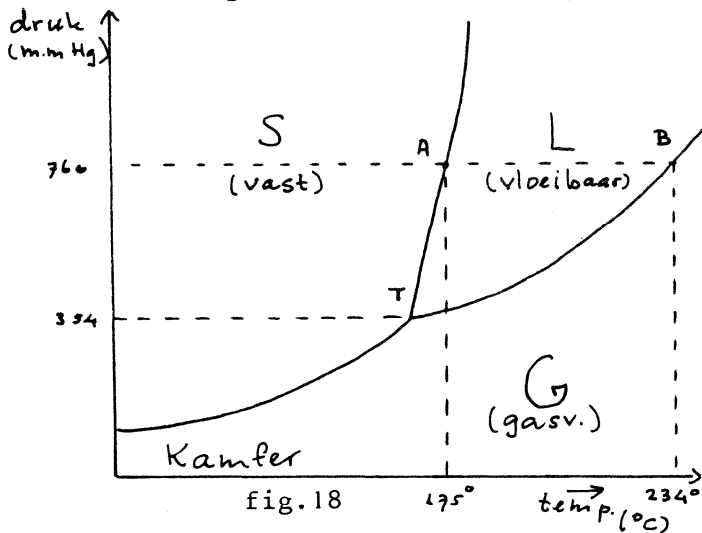
sublimatiewarmte:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{S-G}}{T(V_G - V_S)}$$

En voor het evenwicht tussen een vaste stof en zijn vloeistof:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{S-L}}{T(V_L - V_S)} \quad \text{waarin } Q_{S-L} \text{ de smeltwarmte is.}$$

Een grafiek die het verband aangeeft tussen p en T voor de verschillende fasen, zoals vast, vloeibaar en gasvormig, waarin stoffen kunnen voorkomen noemt men een Fasendiagram. Figuur 18 geeft het fasendiagram van kamfer, een diagram zoals men dit bij zeer veel stoffen kan aantreffen.



Figuur 19 is het fasendiagram van water, dat in één belangrijke zaak van dat van kamfer verschilt, n.l. in de helling van de smeltlijn. Bij de meeste stoffen is deze positief: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{S,L} > 0$, waardoor $V_L - V_S > 0$. Bij water en enkele andere stoffen is $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{S,L} < 0$, dus $V_L - V_S < 0$. Veel vloeistoffen zullen iets boven hun vriespunt onder hogere druk vast worden; stoffen als ijs en bismuth smelten onder invloed van hogere druk iets onder hun smeltpunt bij normale druk. In de figuren 18 en 19 zijn de punten A, B en T respectievelijk het smeltpunt, kookpunt en tripelpunt van de stoffen.

De vergelijking van Clapeyron wordt nogal eens toegepast in een geïntegreerde vorm. Als men, ver van het kritische punt V_L t.o.v. V_G verwaarloost, krijgt men:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{L-G}}{T \cdot V_G} = \frac{Q_{L-G}}{RT^2/p} \quad \left(\text{want } V = \frac{RT}{p} \right)$$

dus $\frac{dp}{p} = \frac{Q_{L-G}}{RT^2} dT$. Integreeren geeft

$$\int \frac{dp}{p} = \ln p = \int \frac{Q_{L-G}}{RT^2} dT = -\frac{Q_{L-G}}{RT} + C$$

C is uiteraard de integratieconstante, die men kan berekenen door bekende waarden voor p, T en Q in te vullen.

$c = \text{concentratie}$

$$c = \frac{n_2 \cdot \text{molen}}{\text{liter}}$$

$x_1 = \text{molfractie oplosmiddel}$

$x_2 = \text{molfractie op geloste stof}$

$\rho: \text{gr/cm}^3$

~~$$n_1 = \frac{(1000 \rho - n_2 m_2)}{M_1}$$~~

$n_1 = \frac{(1000 \rho - n_2 m_2)}{M_1}$ ← gewicht oplosmiddel

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + \frac{1000 \rho - n_2 m_2}{M_1}}$$

$$x_2 = \frac{n_2 M_1}{n_2 M_1 + 1000 \rho - n_2 M_2} = \frac{n_2 M_1}{1000 \rho + n_2 (M_1 - M_2)}$$

voor verdunde oplossingen

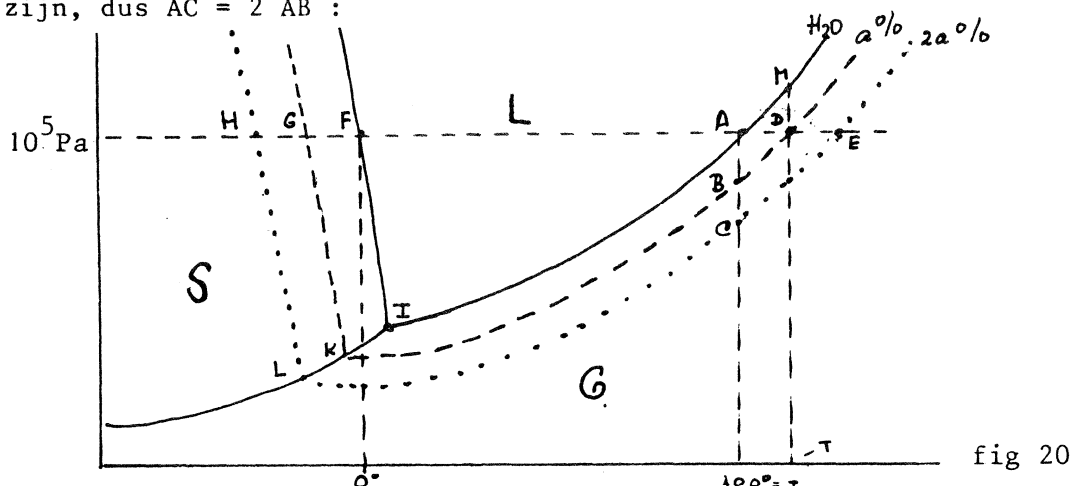
$n_2 (M_1 - M_2) \ll 1000 \rho \Rightarrow \text{concentratie}$

verdunde
waterige oplossingen.

$$x_2 \approx \frac{n_2 M_1}{1000} = \frac{M_1}{1000} \cdot c$$

Het zo verkregen verband tussen p en T mag alleen gebruikt worden voor kleine temperatuursintervallen (omdat Q niet constant is) en ver van de kritische temperatuur.

Met behulp van het fasendiagram van een stof kan men ook een inzicht krijgen in de samenhang van de 1e en 2e Wetten van Raoult. In fig 20 zijn drie verzadigde dampspanningslijnen getekend, nl één voor het zuivere oplosmiddel (hier water), één voor een $a\%$ -ige oplossing en één voor een $2a\%$ -ige oplossing. Volgens de 1e Wet van Raoult zal de dampspanningsverlaging van de $2a\%$ -ige oplossing 2 maal die van de $a\%$ -ige oplossing zijn, dus $AC = 2 AB$:



Bij benadering zijn BD en CE evenwijdig, dus zal ook $AE = 2 AD$ en AE en AD zijn nu juist de kookpuntsverhogingen van de $2a$ resp $a\%$ -ige oplossingen; waaruit volgt dat de kookpuntsverhoging evenredig is met de ~~concentratie~~ *molfractie*

De loop van de drie verzadigde dampspanningslijnen is zodanig, dat $IL = 2 IK$ en ook $FH = 2 FG$; waaruit volgt dat ook de vriespuntsdaling van een oplossing evenredig is met de concentratie.

Integratie van de Wet van Clapeyron tussen de punten M en A levert:

$$\int_A^M \frac{dp}{p} = \int_A^M \frac{Q_{L-G}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{p_M}{p_A} = - \frac{Q_{L-G}}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_A} \right)$$

T_M is het kookpunt van de $a\%$ -ige oplossing (T) en T_A dat van het zuivere oplosmiddel (T_0). Bij de temperatuur $T_M (=T)$ is de dampdruk van het zuivere oplosmiddel gelijk aan p_M , en de dampdruk van de oplossing van $a\%$ is p_A . Voor dergelijke dampdrukken zegt de 1e Wet van Raoult :

$$p_A = x \cdot p_M = \frac{N}{N+n} p_M$$

x is de molfractie van het oplosmiddel: de verhouding van het aantal oplosmiddelmoleculen (N) tot het totale aantal moleculen in de oplossing ($N+n$). Dus:

vb $\Delta T_{kpv} = \frac{RT_0^2}{1000 Q_{L9}} n M$

$\left\{ \begin{array}{l} L \text{ molgewicht opgeloste stof} \\ L \text{ mol/kilo oplosmiddel} \end{array} \right.$

$$\ln \frac{p_A}{p_M} = \ln \frac{N}{N+n} = \frac{Q_{L-G}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

In verdunde oplossingen is $n \ll N$, bij benadering geldt dan :

$$\ln \frac{N}{N+n} = -\frac{n}{N}$$

Getallenvoorbeeld: $\ln \frac{98}{98+2} = -0,0202$; $-\frac{2}{98} = -0,0204$

$$\text{Dus: } \frac{n}{N} = \frac{Q_{L-G}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{Q_{L-G}(T_0 - T)}{R \cdot T \cdot T_0}$$

Bij de reeds genoemde zeer verdunde oplossingen zal T weinig van T_0 verschillen, waardoor $T \cdot T_0 \approx T_0^2$

Bekijken we de hoeveelheid van 1 Kg oplosmiddel. n is het aantal mol stof hierin opgelost. Voor een oplosmiddel met molgewicht M is het aantal mol oplosmiddel in 1 Kg $N = \frac{1000}{M}$. Men krijgt dan:

$$\frac{n \cdot M}{1000} = \frac{Q_{L-G}}{R \cdot T_0^2} (T - T_0) = \frac{Q_{L-G}}{R \cdot T_0^2} \cdot \Delta T$$

ΔT is dan de kookpuntsverhoging. Volgens de definitie van de Moleculaire kookpuntsverhoging is $n = 1$, in dat geval is ΔT :

$$\Delta T_{\text{kpV}} = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M}{1000 Q_{L-G}}$$

Op analoge wijze komt men tot de formule voor de Moleculaire Vriespuntsdaling:

$$\Delta T_{\text{vpD}} = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M}{1000 Q_{S-L}}$$

In deze formule is T_0 uiteraard het vriespunt van het zuivere oplosmiddel.

par 10 Het Fasendiagram van Zwavel

~~Zwavel~~ Stoffen die in meer dan drie fasen kunnen voorkomen zijn stoffen die het verschijnsel van allotropie of polymorfie vertonen. Bij elementen spreekt men dan van allotropie, bij verbindingen van polymorfie.

De vaste fase treedt in verschillende modificaties op. Twee mogelijkheden onderscheidt men hierbij:

1. Enantiotropie: Elk der modificaties heeft een eigen bestendigheidsg gebied. Er is een reële overgangstemperatuur.
2. Monotropie : Bij iedere temperatuur is één der modificaties stabiel de andere zijn (is) metastabiel. Er is geen reël overgangspunt.

Voorbeelden:

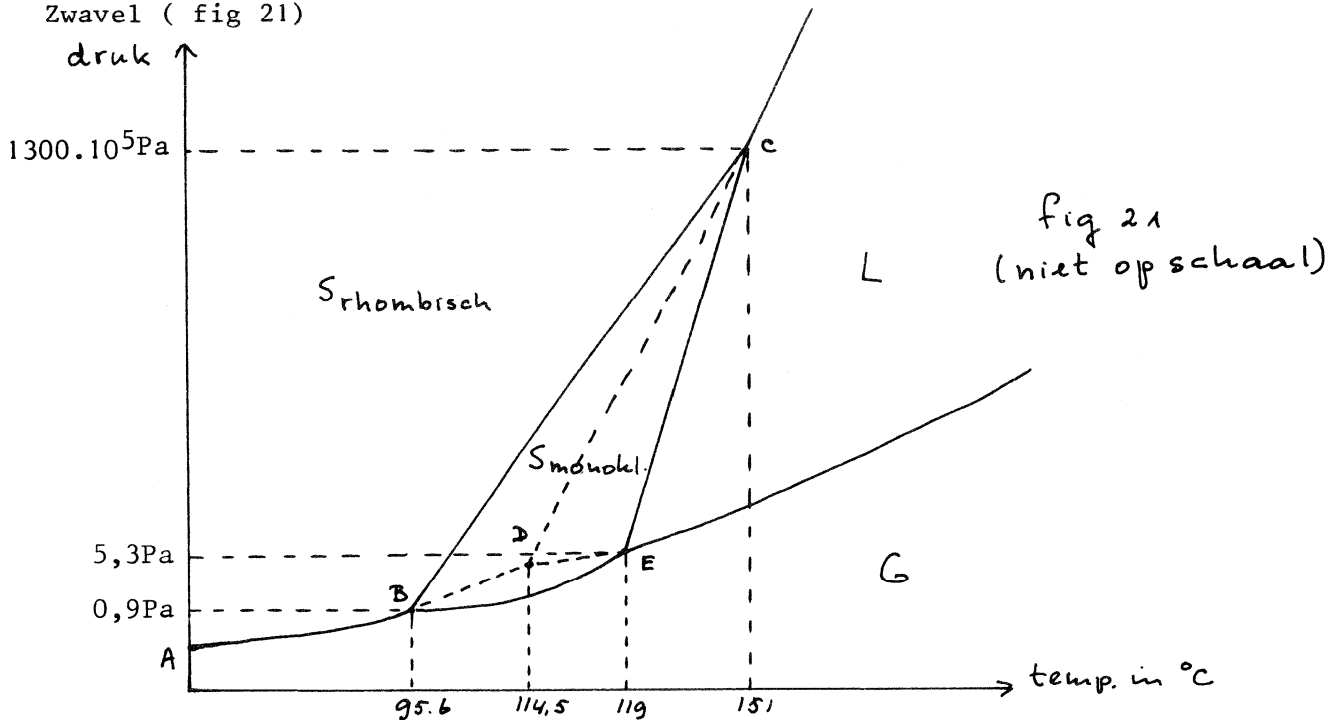
Enantiotropie

Rhombische S ₈	$\xrightleftharpoons{95,6^{\circ}\text{C}}$	Monokliene S ₈
Grauw Sn	$\xrightleftharpoons{13,2^{\circ}\text{C}}$	Wit Sn
Rood HgI ₂	$\xrightleftharpoons{126^{\circ}\text{C}}$	Geel HgI ₂

Monotropie

Violette P ₄ stabiel	/	Witte P metastabiel
Grafiet stabiel	/	Diamant metastabiel
Benzofenon (49°)	/	Benzof.(27°) metast.

Als voorbeeld van Enantiotropie onderzoeken we het fasendiagram van Zwavel (fig 21)



Er zijn hier 4 verschillende fasen: S_r, S_m, L en G. We kunnen dan zes mogelijkheden voor evenwicht verwachten:



Alle evenwichtslijnen zullen uiteraard voldoen aan de Wet van Clapeyron.

Verwarmt men rhombische zwavel in een afgesloten ruimte, dan neemt de dampspanning van de zwavel langzaam toe (langs lijn AB). Bij B zal de stof in monokliene zwavel overgaan. Bij snelle verwarming treedt gemakkelijk oververhitting op, en blijft de rhombische zwavel ook boven 95,6° rhombisch; het evenwicht verloopt dan verder langs BD.

De overgangswarmte $S_{8(rh)} \rightarrow S_{8(m)}$ is 2,52 cal/g. Bij het punt B geldt voor de sublimatielijns:

$$S_{8(rh)} \rightleftharpoons \text{gas} \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_{rh} = \frac{Q_{rh-g}}{T \cdot V_g}$$

Voor de sublimatielijns $S_{8(m)} \rightleftharpoons \text{gas}$ geldt ook:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_m = \frac{Q_{m-g}}{T \cdot V_g}$$

Daar $Q_{rh-G} > Q_{m-G}$ zal $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{rh} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_m$

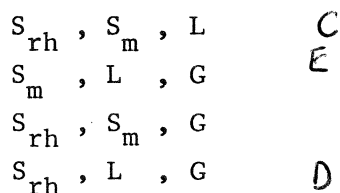
Vanuit punt B zal de helling van de lijn BD groter zijn dan van de lijn BE ; hetgeen ook blijkt uit de grafiek.

De monokliene zwavel, gaande langs BE, smelt in E. Bij verdere verhitting van de gesmolten zwavel bereikt men tenslotte het kritische punt (1040°C).

Hoewel de lijnen BC en EC nagenoeg verticaal lopen als men de grafiek van fig 21 op schaal zou tekenen, blijkt dat de drukverhoging een kleine stijging van het smeltpunt van monokliene zwavel tengevolge heeft.

Hetzelfde geldt voor de overgangstemperatuur $S_8(rh) \rightarrow S_8(m)$, echter in sterkere mate. Beide lijnen snijden elkaar daardoor in C (151°C , 1288 atm). Boven 1288 atm komt geen $S_8(m)$ meer voor ; hier kan het evenwicht $S_8(rh) \rightleftharpoons L$ zich instellen. Ook dit smeltpunt stijgt bij druktoeneming. Het optreden van grote kristallen $S_8(rh)$ in de natuur kan worden verklaard door aan te nemen, dat gesmolten zwavel bij hoge druk (boven 1288 atm) langzaam is uitgekristalliseerd en daarbij rechtstreeks in $S_8(rh)$ is overgegaan.

Tussen de verschillende fasen kan men ook tripelpunten verwachten:



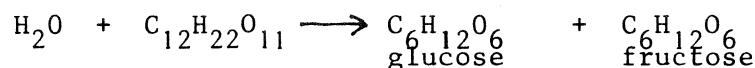
Het vierde punt, S_{rh} , L, G is metastabiel en komt overeen met het smeltpunt van oververhitte rhombische zwavel.

Er bestaat geen quadrupelpunt.

H O O F D S T U K II - R E A C T I E S N E L H E I D E N E V E N W I C H T

par 11 Reactiesnelheid

Kwalitatieve waarnemingen van de snelheid van chemische reacties zijn al zeer vroeg gedaan door alchemisten, brouwers en metallurgen, maar de eerste kwantitatieve waarneming werd pas in 1830 gedaan aan de inversie van riet-suiker:



Deze reactie kon gevolgd worden met een polarimeter.

De afneming in de suikerconcentratie (c) met de tijd (t) bleek evenredig met de overblijvende suikerconcentratie:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

k is de reactiesnelheidsconstante en bleek in bovenstaand voorbeeld afhan-

kelijk te zijn van de concentratie van zuur in de oplossing. Daar H_3O^+ ionen niet voorkomen in bovenstaande 'overall'-vergelijking, gedragen zij zich als een zgn katalysator: de reactiesnelheid beïnvloedend, zonder zelf geconsumeerd te worden.

Integratie van bovenstaande vergelijking levert:

$$\ln c = -kt + \text{constante}$$

Voor $t=0$ heeft c de beginwaarde c_0 , zodat de constante gelijk aan $\ln c_0$ wordt:

$$\begin{aligned} \ln c &= -kt + \ln c_0 \quad \text{of:} \\ c &= c_0 \exp(-kt) \end{aligned}$$

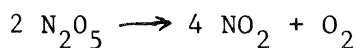
In veel gevallen blijkt de reactiesnelheid, geschreven als de afnemings van de concentratie van een reactant (bv A), $-\frac{dc_A}{dt}$, evenredig te zijn met het produkt van de concentraties der reactanten:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot \dots \cdot c_N^n$$

voor een reactie $aA + bB + \dots + nN$

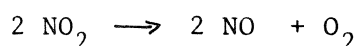
De orde van de reactie is *per definitie* de som van de exponenten van de concentratiefactoren in de formule van de reactiesnelheid. De formule voor de reactiesnelheid volgt niet altijd de reactievergelijking van de 'overall' reactie. Voorbeeld:

De ontleding van N_2O_5 volgens



blijkt $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$

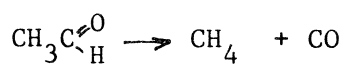
maar die van NO_2 volgens:



is $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k \cdot [\text{NO}_2]^2$

Eerstgenoemde is een *eerste-orde-reactie*, de tweede een *tweede-orde-reactie*.

De ontleding van acetaldehyde is een *drietweede-orde reactie*, daar van



de snelheid is $-\frac{d[\text{CH}_3\text{COH}]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COH}]^{3/2}$

Er is geen noodzakelijk verband tussen de orde van een reactiesnelheid en de stoechiometrie in de reactievergelijking.

De reactiesnelheid in het algemeen blijkt afhankelijk te kunnen zijn van één of meerdere der volgende zaken:

1. de chemische aard der stoffen (bv F_2 actiever dan I_2)
2. de allotropie bij de stoffen (P_4 wit actiever P_4 rood)
3. de temperatuur (B $\text{Et}_3 < 10^\circ$ niet zelfontbrandbaar)

par. 11 a. Radio-actieve omzettingen.

Bij radio-actieve omzettingen hebben we te maken met een soort reacties waarbij de concentraties heel gemakkelijk bepaald kunnen worden, nl. uit de radio-activiteit, welke immers evenredig is met de concentratie. De verandering van de concentratie, de snelheid van de radio-actieve omzetting, is evenredig met de concentratie, en dus met de stralingsintensiviteit.

$$- \frac{dc}{dt} = kc$$

De snelheidsconstante K noemt men de verval constante.

Bij radio-actieve processen werkt men vaak met de zgn. halveringstijd. Dat is de tijd waarin de concentratie van de radio-actieve deeltjes met een factor 2 afneemt. Dit kan men als volgt vinden :

Integratie levert :-

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = k (t_2 - t_1)$$

Als $c_1 = 2 c_2$ dan is de halveringstijd ($t_{\frac{1}{2}}$) :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

4. evt. aanwezigheid van een katalysator (zie boven, inversie suiker)
5. aanwezigheid van (uv)-licht ($2 \text{ AgBr} \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{ Br}_2$)
6. verdelingsgraad (P_4 uit CS_2 op papier, verbrandt)
7. concentratie der deelnemende stoffen.

par 12 Het verband tussen concentratie en snelheid

We denken ons een reactie $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

zich afspelend in een homogeen systeem, bv in de gasfase. De concentraties zijn c_A en c_B . Per liter heeft men dan $N \cdot c_A$ en $N \cdot c_B$ moleculen. Door het samen aanwezig zijn zullen er per tijdseenheid n botsingen tussen A en B plaatsvinden. Een zeker deel van deze botsingen is effectief en leidt tot AB vorming, dus a.n. effectieve botsingen. Doet men het experiment met A in de concentratie $2 c_A$ en overige zaken gelijkhoudend, dan zal men $2 n$ botsingen, dus 2 a.n. effectieve botsingen per tijdseenheid mogen verwachten. De vorming van AB, de snelheid van de reactie, verdubbelt met c_A . Ofwel: de reactiesnelheid is recht evenredig met de concentratie. Uiteraard geldt hetzelfde voor B; zodat we kunnen schrijven:

$$v \propto c_A$$

$$v \propto c_B$$

dus:
$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

k is de in par 11 al genoemde reactiesnelheidsconstante.

Algemeen kent men voor de snelheid van de reactie

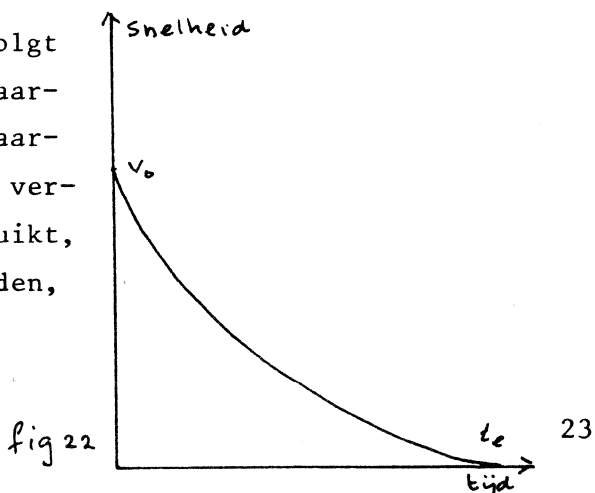


$$v = k \cdot [\text{A}]^n \cdot [\text{B}]^o \cdot [\text{C}]^p \dots$$

Dit is de Wet van de Massawerking, ofwel de Wet van Guldberg en Waage.

Snelle reacties zijn gekenmerkt door een hoge waarde van k , langzame door een lage. k is onafhankelijk van de concentraties, echter verder wel afhankelijk van de aan het eind der vorige paragraaf genoemde zaken.

Uit de Wet van de Massawerking volgt onmiddellijk dat v moet afnemen naarmate de reactie vordert, of wel naarmate de concentraties der stoffen verminderen. Is een der stoffen verbruikt, dan is een der factoren nul geworden, dus $v = 0$. Zie fig 22.



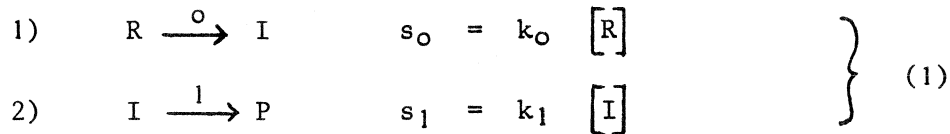
par. 12a. "Steady State" benaderingen.

Vaak worden series reacties uitgevoerd onder omstandigheden waar een zgn. snelheids bepalende stap (dat is een zeer langzame reactie in een serie reacties) niet bestaat.

In zo'n geval, kan men de totale opbrengst van de reactie serie niet relateren aan zo'n langzaamste stap.

Men maakt dan wel gebruik van de zgn. "Steady State Hypothese".

Een eenvoudig mechanisme waaraan men dit kan zien is :-



Via het tussenproduct I wordt R in P omgezet.

De netto opbrengst voor I is :

$$s_I = \frac{d[I]}{dt} = s_0 - s_1 = k_0 [R] - k_1 [I] \quad (2)$$

De "Steady State" benadering neemt nu aan, dat $[I]$ gelijk blijft gedurende de tijd dat men de reactie bestudeert; dus :

$$s_I \approx 0 \quad (3)$$

De opbrengst van de tweede reactie, s_1 , vindt men dan :

$$s_1 \approx k_0 [R] \quad (4)$$

en deze vergelijking geldt dus als $s_1 \approx s_0 \gg s_I$

Als de concentratie van I niet zeer snel verandert maar tevens klein is tov. de concentratie van R zal s_I inderdaad klein zijn tov. s_0 .

Dus, daar $s_1/s_0 = k_1 [I]/k_0 [R] \approx 1$, moet uit $[I]/[R] \ll 1$ volgen:

$$k_1/k_0 \gg 1 \quad (5)$$

Als het intermediaire product I zeer reactief is, zal k_1 inderdaad groot zijn, en mag de "Steady State" hypothese toegepast worden.

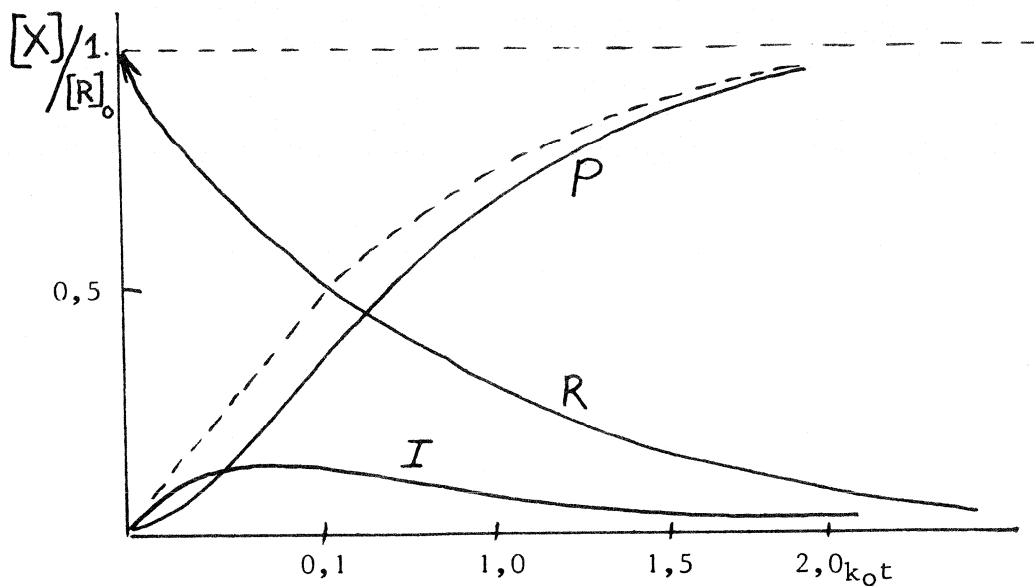


fig. 22a.

Verwijzend naar fig. 22a, geldt :

$[X]$ is de concentratie van een der stoffen R, P of I.

In het voorbeeld is gekozen $k_1 = 10 k_0$

De getrokken lijnen zijn de werkelijke concentraties tijdens de reactie.

De gestreepte lijn is de verhouding $\frac{[P]}{[R]_0}$ volgens de "steady state" hypothese :

$$\frac{[P]}{[R]_0} = 1 - e^{-k_0 t} \quad (6)$$

deze vgl. krijgt men door (4) te integreren :

$$s_1 = \frac{d[P]}{dt} = k_0 [R]$$

$$\int \frac{d[P]}{[R]} = \int k_0 dt$$

$$\int \frac{d[P]}{[R]_0 - [P]} = \int k_0 dt$$

$$\ln \frac{([R]_0 - [P])}{([R]_0 - [P])_0} t = - k_0 t$$

Op tijdstip 0 is $[R]_0 - [P] = [R]_0$ zodat

$$\frac{[R]_0 - [P]}{[R]_0} = e^{-k_0 t}$$

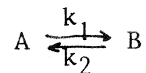
en hieruit volgt :

$$\frac{[P]}{[R]_0} = 1 - e^{-k_0 t}$$

Uit de tekening blijkt dat reeds voor $k_1 = 10 k_0$ een tamelijk aardige aanpassing verkregen wordt; als de verhouding k_1/k_0 groter wordt, wordt de aanpassing steeds beter.

par 13 Evenwichtsreacties

Naast de aflopende reacties kent men de evenwichtsreacties. Deze komen schijnbaar tot stilstand na een bepaalde tijd, voordat de stoffen verbruikt zijn. Bij de reactie:



zal A in B omzetten volgens $v = k_1 \cdot c_A$

Zodra B gevormd is echter, komt een teruggaande reactie op gang, waarbij B in A omzet. De nettosnelheid is nu:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$$

Als de beginconcentratie van A c_0 is en op een zeker tijdstip $c_0 - x$, dan is de concentratie van B x . Invullen levert:

$$-\frac{d(c_0 - x)}{dt} = k_1(c_0 - x) - k_2 \cdot x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x$$

Integreren levert:

$$\int dt = \int \frac{dx}{k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x} = t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \int \frac{d\{k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x\}}{k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x}$$

$$t = -\frac{1}{k_1 + k_2} \left[\ln \{k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x\} - \ln k_1 c_0 \right] = -\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1 c_0 - (k_1 + k_2)x}{k_1 c_0}$$

dus:

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_0 \left\{ 1 - \exp\left(- (k_1 + k_2)t\right) \right\}$$

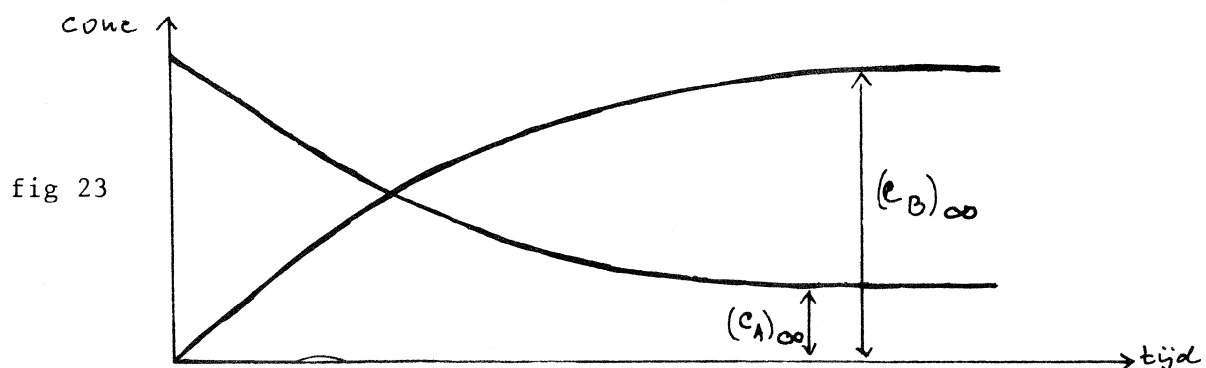
Voor $t = \infty$ wordt dan $\exp\{- (k_1 + k_2)t\} = 0$, zodat

$$c_B = x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot c_0$$

$$c_A = c_0 - x = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot c_0$$

$$\left(\frac{c_B}{c_A}\right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{k_1}{k_2} = K = \text{evenwichtsconstante}$$

Figuur 23 geeft het verloop weer van de concentraties van A en B



De teruggaande reactie heeft aanvankelijk de waarde 0 en wordt groter terwijl de snelheid van de heengaannde reactie kleiner wordt. Op zeker

tijdstip worden er evenveel moleculen A gevormd als er in B worden omgezet er is dan evenwicht; beide reactiesnelheden zullen even groot zijn, of wel

$$k_1 \cdot c_A = k_2 \cdot c_B$$

En weer vinden we de betrekking:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Ook deze wet geldt algemeen; voor een evenwicht van het type:



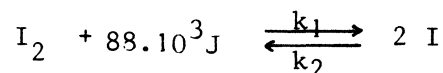
geldt de Wet van de Massawerking:

$$K = \frac{c_P^s \cdot c_Q^t \cdot c_R^u \cdot \dots}{c_A^n \cdot c_B^o \cdot c_C^p \cdot \dots}$$

De concentraties waarop K betrekking heeft zijn dus nooit de begin-concentraties, maar de zgn evenwichtsconcentraties, n.l. voot $t \rightarrow \infty$. K zal evenals de samenstellende k_1 en k_2 afhankelijk zijn van de in par 11 genoemde factoren. De invloed van katalysatoren echter is op k_1 en k_2 even groot, dwz k_1 en k_2 bevatten beide dezelfde factor voor het katalysator-effect. Het gevolg is dat dit effect in K ($= \frac{k_1}{k_2}$) niet aanwezig is. Een katalysator heeft dus geen invloed op de *ligging* van het evenwicht; wèl echter op de snelheid waarmee dit evenwicht bereikt wordt.

par 14 Het effect van de temperatuur

Na de instelling van een chemisch evenwicht is er een vaste verhouding tussen de concentraties. de vraag is hoe de temperatuur deze verhouding beïnvloedt. Bij het evenwicht



zal temperatuurverhoging invloed hebben zowel op k_1 als op k_2 en wel in positieve zin. Nu is k_1 een endotherme en k_2 een exotherme reactie, en de endotherme reactie blijkt sterker toe te nemen dan de exotherme: door verhoging van de temperatuur bevordert men de opneming van calorieën, hetgeen in de eerste plaats de endotherme reactie zal bevorderen. Het gevolg is een vergroting van K ($= \frac{k_1}{k_2}$) zodat volgens:

$$K = \frac{c_I^2}{c_{I_2}}$$

c_I moet toenemen en c_{I_2} afnemen. Men zegt: het evenwicht schuift naar rechts. Dit gaat volgens de reactievergelijking gepaard met een opneming van calorieën. Daardoor valt de temperatuurverhoging kleiner uit.

Hier toont zich het Principe vande Kleinste Dwang, geformuleerd door Van 't Hoff en Le Chatelier:

Brengt men in een evenwichtsstelsel een verandering aan, dan verschuift het evenwicht zodanig, dat de voorgenomen verandering wordt tegengewerkt.

Uit de bepaling van de evenwichtsconstante bij de verschillende temperaturen volgde het verband tussen K en T :

$$K = Z \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right)$$

A is een maat voor het energieverval tussen de stoffen links en rechts van het evenwichtsteken. Z is een evenredigheidsconstante, karakteristiek voor de reactie.

Nauwkeurige berekeningen geven het verband in de vorm van de Maxwell-Boltzmann formule:

$$K = Z \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Op grond van deze formule voor de evenwichtsconstante kwam Arrhenius tot de zgn Arrheniusvergelijking voor de reactiesnelheidsconstante. Immers K is een verhouding van twee reactiesnelheidsconstanten:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

De constante A wordt wel de frequentiefactor genoemd. E_a is de activeringsenergie van de reactie. De moleculen moeten eerst een zekere kritische energie E_a bereiken, voordat ze kunnen reageren. In een hoeveelheid moleculen komen bij elke temperatuur verschillende energieën voor.

De Boltzmann-factor, $\exp(-E_a/RT)$, is juist die fractie van de moleculen die de energie E_a heeft.

Figuur 24 geeft het verband tussen activeringsenergie van heen- en teruggaande reacties. Hierin komt ook de betrekking met E van een evenwichtsconstante tot uiting:

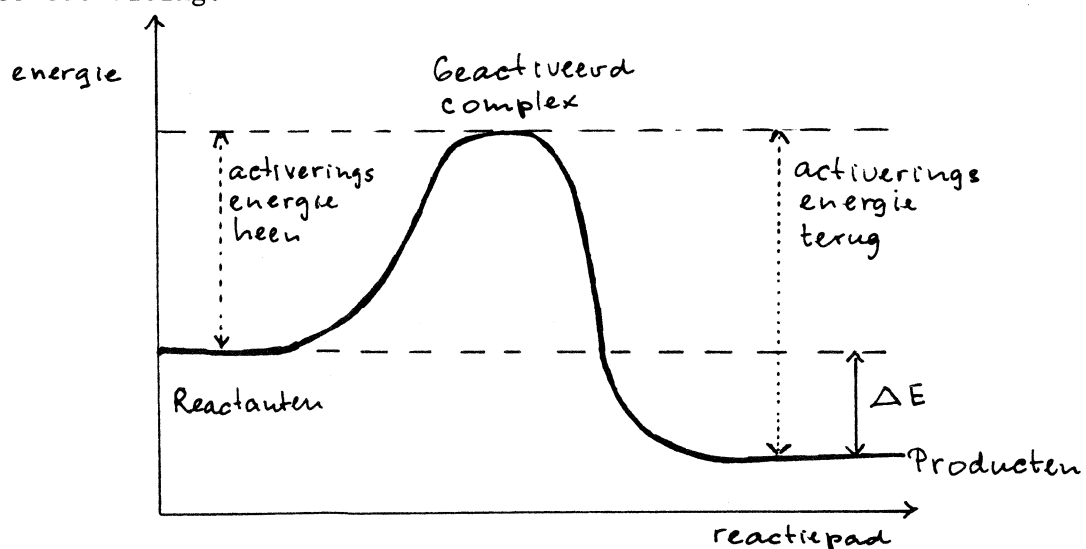
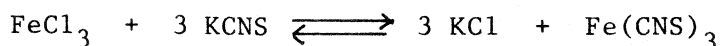


fig 24

par 15 Verschuiving van evenwicht onder concentratieverandering en druk

Voegt men een verdunde, lichtgele oplossing van FeCl_3 toe aan een verdunde kleurloze oplossing van KCNS , dan stelt zich het volgende evenwicht in:



hetgeen waarneembaar is aan de rode kleur van het $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. De reactieconstante is:

$$K = \frac{[\text{KCl}]^3 \cdot [\text{Fe}(\text{CNS})_3]}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KCNS}]^3}$$

Toevoeging van enkele druppels geconcentreerde FeCl_3 oplossing vergroot de noemer. Daar K bij gelijkblijvende temperatuur een constante is, zal het evenwicht zo verschuiven dat de noemer weer kleiner wordt en de teller groter. Dat wil zeggen: het evenwicht verschuift naar rechts. Dit is zichtbaar aan een verdieping van de rode kleur. Omgekeerd zal toevoeging van een geconcentreerde KCl oplossing een verschuiving naar links leveren: verbleking van de kleur van de oplossing.

Ook deze gang van zaken is een illustratie van het Principe van de Kleinste Dwang.

Als men bij het jodium evenwicht uit par 14 de druk vergroot, door bijv. het volume met een factor 2 te verkleinen, dan zullen, als het evenwicht niet zou verschuiven de concentraties c_{I} en c_{I_2} met een factor 2 toenemen. De verhouding wordt dan:

$$\left(\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{I}_2}} \right)_{\text{nieuw}} = \frac{(2 c_{\text{I}} \text{ oud})^2}{2 c_{\text{I}_2 \text{ oud}}} = 2 \left(\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{I}_2}} \right)_{\text{oud}}$$

Volgens de formule $K = c_{\text{I}}^2 / c_{\text{I}_2}$ mag de nieuwe concentratieverhouding niet verschillen van de oude. Het gevolg van de drukverhoging zal dan ook een verschuiving van het evenwicht inhouden, waardoor er minder I en meer I_2 gevormd wordt: een verschuiving naar links.

Algemeen geldt: Door drukverhoging verschuift ieder evenwicht naar die kant, waar het kleinste totale aantal gasmoleculen voorkomt. Deze verschuiving doet dus de voorgenomen drukvergroting kleiner uitvallen.

par 16 Het verband tussen K_c en K_p

Bij het bestuderen van evenwichten in de gasfase werkt men vaak niet met concentraties maar met de partiële drukken van de deelnemende gassen. Hoewel getalwaarde en dimensie van de evenwichtsconstante anders zijn, blijft niettemin de vorm van de Wet van de Massawerking onveranderd:

$$K_p = \frac{p_p^s \cdot p_o^t \cdot p_r^u \cdot \dots}{p_a^n \cdot p_b^o \cdot p_c^p \cdot \dots}$$

*) 1 mol \rightarrow n mol

α mol \rightarrow n α mol.

had 1 mol : splits α . over $(1-\alpha)$ mol.

$$\begin{array}{l} \text{komt bij} \\ n\alpha \end{array} : 1-\alpha + n\alpha \rightarrow \begin{array}{l} 1-\alpha(1-n) \\ 1+(n-1)\alpha \end{array}$$

Voor het gas-evenwicht $2 A + B \rightleftharpoons C$

kan men dus twee constanten opschrijven:

$$K_c = \frac{c_C}{c_A^2 \cdot c_B} \quad \text{en} \quad K_p = \frac{p_C}{p_A^2 \cdot p_B}$$

Voor n mol gas met spanning p geldt volgens de Wet van Boyle-Gay Lussac:

$$p = \frac{n}{V} R \cdot T$$

Nu is $\frac{n}{V}$ juist de concentratie van de stof, c. Dus:

$$p = c \cdot R \cdot T$$

Dan wordt

$$K_p = \frac{c_C R T}{(c_A R T)^2 \cdot c_B R T} = \frac{c_C}{c_A^2 \cdot c_B \cdot (R T)^2} = \frac{K_c}{R^2 T^2}$$

Als Δn de *toeneming* van het aantal gasmoleculen in de evenwichtsvergelijking is, gaande van *links naar rechts*, dan geldt algemeen:

$$K_p = K_c \cdot (R T)^{\Delta n}$$

par 17 De dissociatie van gassen

Dissociatie is een chemische reactie waarbij moleculen in eenvoudiger samengestelde delen uiteenvallen.

Bestudering van dissociaties in de gastoestand levert veel informatie over evenwichten. Veel dissociaties in de gasfase gaan namelijk gepaard met hun omgekeerde reactie, associatie, en zijn dus evenwichten.

De evenwichtsconstante van een dissociatieevenwicht noemt men wel de *dissociatie constante*, niet te verwarren met het begrip *dissociatie graad*. De dissociatiegraad (α) is de verhouding tussen het aantal gedissocieerde moleculen (dus *niet* het aantal door dissociatie gevormd moleculen) en het oorspronkelijke aantal moleculen. α ligt altijd tussen 0 en 1.

α is te bepalen uit dampdichtheidsmetingen.

De dampdichtheid, D, van een gas t.o.v. een referentiegas (bijv. waterstof) is de verhouding tussen de massa's van gelijke volumes van het gas en van waterstof bij gelijke temperatuur en druk.

Als 1 molecule zich splitst in n nieuwe gasvormige moleculen, dan ontstaat uit 1 Mol stof bij een dissociatiegraad α , $n\alpha$ Mol. Het totale aantal moleculen in het gasmengsel is nu $1 + (n-1)\alpha$ maal zo groot geworden. Volgens de Wet van Avogadro: Bij gelijke temperatuur en druk bevatten gelijke volumes gassen gelijke aantal moleculen, zal het tot de oorspronkelijke druk en temperatuur herleide gasmengsel een $1 + (n-1)\alpha$ maal zo groot volume bezitten. De totale massa blijft tijdens de dissociatie echter gelijk. Dit impliceert dus een $1 + (n-1)\alpha$ maal kleinere dampdichtheid. Als de dampdichtheden voor en

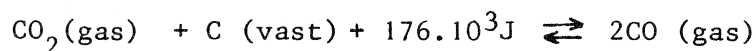
na de dissociatie resp. D_0 en D_1 zijn, dan is

$$\frac{D_0}{D_1} = 1 + (n - 1) \alpha$$

par 18 Heterogene evenwichten

vaste stof: $C=1$

Een voorbeeld van een heterogeen evenwicht is



Nu wordt in een heterogeen evenwicht de invloed van een vaste stof op het reactieverloop voornamelijk bepaald door het oppervlak van de stof waaraan de reactie plaats vindt. Deze invloed is juist als bij de invloed van een katalysator een gelijke factor in heen en teruggaande reactiesnelheidsconstanten en valt dus weg in de evenwichtsconstante K . Daardoor kan men in de formules voor de evenwichtsconstanten van heterogene evenwichten de vaste stoffen eenvoudig weglaten.

De formule voor K van het bovenstaande evenwicht is dus:

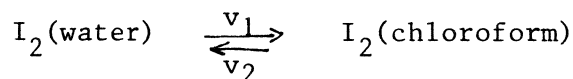
$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Het zal duidelijk zijn, dat drukverhoging dit evenwicht naar links doet schuiven.

par 19 De Verdelingswet van Nernst

Als een stof oplosbaar is in twee niet-mengbare vloeistoffen, zal de verhouding van de concentraties van die stof in de beide vloeistoffen in een (heterogeen) mengsel een constante zijn (Wet van Nernst)

Voegt men jodium toe aan het twee lagen systeem van chloroform en water, dan treedt er na enig schudden een evenwicht op tussen jodiummoleculen die uit de waterlaag naar de chloroform overgaan en moleculen die uit de chloroformlaag naar het water overgaan:



De snelheid zal evenredig zijn met het scheidingsoppervlak der beide lagen (voor v_1 en v_2 gelijk) en met de concentratie in de laag van waaruit men de snelheid beziet:

$$v_1 = k_1 \cdot 0 \cdot C_{\text{I}_2}(\text{water}) \quad \text{en}$$

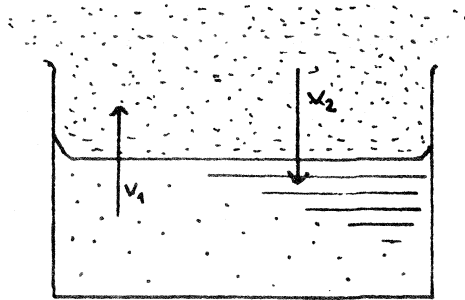
$$v_2 = k_2 \cdot 0 \cdot C_{\text{I}_2}(\text{chloroform})$$

Bij evenwicht is $v_1 = v_2$, dus: $k_1 \cdot 0 \cdot C_{\text{I}_2}(\text{water}) = k_2 \cdot 0 \cdot C_{\text{I}_2}(\text{chloroform})$, zodat

$$\frac{C_{\text{I}_2}(\text{chloroform})}{C_{\text{I}_2}(\text{water})} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Bij dergelijke evenwichten wordt een snelle instelling bevorderd door een grote waarde voor 0 . Dit betekent eenvoudig: door te schudden.

Verdeelt men een gas over de lege ruimte en een vloeistof die daarmee in contact is, dus bv zuurstof opgelost in water in contact met lucht, dan geldt ook hier een verdelingswet (fig 25).



$$v_1 = k_1 \cdot O \cdot C_{O_2} \text{ (water)}$$

$$v_2 = k_2 \cdot O \cdot C_{O_2} \text{ (lucht)}$$

$$C_{O_2} \text{ (water)} = K' \cdot C_{O_2} \text{ (lucht)}$$

Daar $C_{O_2} \text{ (water)}$ in zeer verdunde oplossingen, waarvoor deze afleiding geldt, evenredig is met de Molfractie van de zuurstof in het water, en $C_{O_2} \text{ (lucht)}$ evenredig is met de druk (omstreeks 0,20 atm), kan men ook schrijven:

$$X_{O_2} = K \cdot p_{O_2} \quad \text{of} \quad p_{O_2} = k \cdot X_{O_2}$$

Dit is de formulering van de Wet van Henry: Voor zeer verdunde oplossingen (al of niet ideaal) is de dampspanning van een opgeloste stof evenredig met zijn molfractie.

Wij zijn een dergelijke wet al eerder tegengekomen bij ideale oplossingen: de eerste wet van Raoult. Bij deze wet was echter de evenredigheidsconstante de p° waarde van de stof.

Voor een verdunde ideale oplossing geldt voor de (partiële) dampspanning van het oplosmiddel de 1e wet van Raoult.

Brengt men *dit oplosmiddel zelf*, als opgeloste stof in een zeer lage concentratie in een niet-ideale oplossing, dan geldt de wet van Henry, dus

$$X_{\text{hoog}} \text{ omstreeks } 1 \quad p = p^{\circ} \cdot X \text{ (Raoult)}$$

$$X_{\text{laag}} \text{ omstreeks } 0 \quad p = k \cdot X \text{ (Henry)}$$

Voor ideale oplossingen, als de stoffen sterk op elkaar lijken is $k = p^{\circ}$.

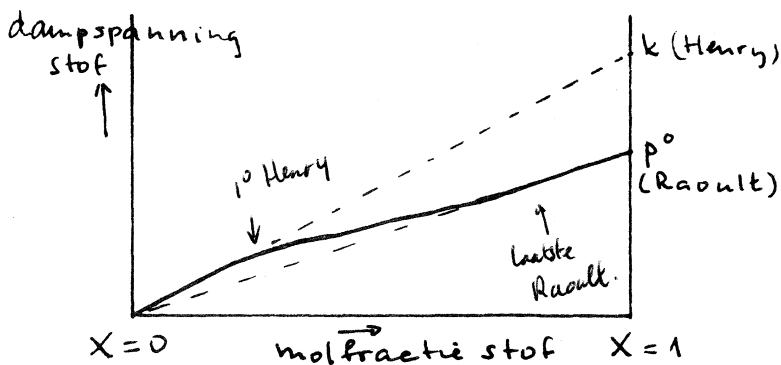


Fig.26 geeft het verband tussen de twee wetten grafisch weer.

fig 26

par 20 Het Donnan - evenwicht

Ook bij diffusie door membranen treden evenwichtsverschijnselen op. In het algemeen zullen er links en rechts van een membraan, permeabel voor Na^+ en Cl^- , na het bereiken van een evenwichtstoestand, evenveel Na^+ en Cl^- ionen voorkomen.

os motische druck

$$\text{begin } n \approx 2(C_2 - C_1)$$

$$\text{and } 2C_1 + 2x \qquad 2C_2 - 2x$$

$$2(C_2 - 2x) - 2(C_1 + 2x)$$

$$2C_2 - 2C_1 = 8x$$

↑ os motische druck need of.

Bevindt zich echter aan een kant van het membraan het Na-zout van een poly-elektrolyt, waarvan het anion niet door het membraan kan diffunderen, dan kan de verhouding van NaCl links en rechts aanmerkelijk van 1 verschillen.

Het naar links en rechts diffunderen van Na^+ en Cl^- is weer te geven door de evenwichtsvergelijking $\text{Na}^+(1) + \text{Cl}^-(1) \rightleftharpoons \text{Na}^+(2) + \text{Cl}^-(2)$

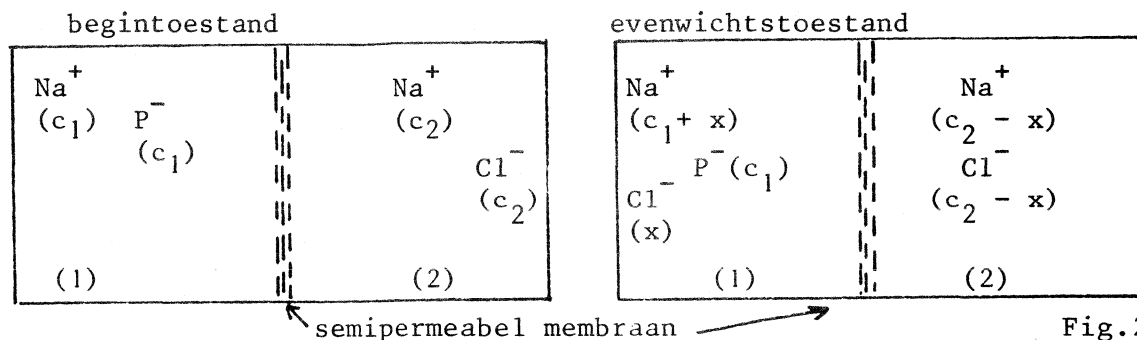


Fig.27

De snelheid waarmee de ionen naar rechts diffunderen is:

$$v_1 = k \cdot [\text{Na}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1$$

en terug:

$$v_2 = k \cdot [\text{Na}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2$$

In de evenwichtstoestand zal weer $v_1 = v_2$:

$$[\text{Na}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2$$

$$(c_1 + x) \cdot x = (c_2 - x)^2$$

$$c_1 x + x^2 = (c_2 - x)^2$$

$$\frac{(c_2 - x)^2}{x^2} = \frac{c_1}{x} + 1$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]_2}{[\text{Cl}^-]_1} \cdot \frac{c_2 - x}{x} = \sqrt{\frac{c_1}{x} + 1}$$

Hieruit blijkt, dat als in de evenwichtstoestand er naast het polymeer bv 0,01 x zoveel NaCl zich zou bevinden, (dus $\frac{c_1}{x} = 100$), er per volume eenheid meer dan 10 x zoveel NaCl rechts als links kan bevinden zonder dat door diffusie de zoutconcentratie links oploopt!

Dit zgn Donnan-effect is van groot belang bij biologische processen.

Bij het bepalen van het molgewicht van polyelektrolyten door middel van osmotische drukmetingen, moet men rekening houden met dit evenwichtssysteem.

par 21 Adsorptie-formule van Langmuir

Onder adsorptie verstaat men het verschijnsel, dat een stof aan het grensvlak van twee fasen in een grotere concentratie aanwezig is dan in ieder van die fasen zelf. Schudt men bijv. beenderkool met een alcoholische jodiumoplossing, dan wordt een deel van het jodium aan het oppervlak van de kool geadsorbeerd. Het grote adsorptievermogen van sommige stoffen, als beenderkool, silicagel,

$$\frac{n}{N} = \frac{b \cdot c}{1 + bc} \quad \text{of geabsorbeerde gram}$$

$L \rightarrow a$

$$x \approx \frac{n}{N} \approx a \frac{bc}{1+bc}$$

$= a \frac{bc}{1+bc}$
 \downarrow
gram

$$n \rightarrow N \div \frac{n}{N} \geq 1 \Rightarrow x \rightarrow a$$

aluminiumoxide e.d. is een gevolg van het grote oppervlak van het poreuze materiaal.

Deze adsorptie is een evenwichtsverschijnsel; er stelt zich een evenwicht in tussen de hoeveelheid geadsorbeerde stof en de concentratie van het adsorbaat in de oplossing.

De lijn die in een grafiek het verband weergeeft tussen de hoeveelheid geadsorbeerde stof en de resterende concentratie van het adsorbaat bij een bepaalde temperatuur noemt men een adsorptie - isotherm. De vergelijking van deze adsorptie-isotherm komt goed overeen met de formule die Langmuir daarvoor ontwikkelde.

Stel dat er maximaal N moleculen adsorbaat op het oppervlak van 1 g kool een plaats kunnen vinden en er in de evenwichtstoestand daarvan slechts n bezet zijn. Voor verdere adsorptie zijn dan $N - n$ plaatsen beschikbaar; zij de resterende concentratie in de oplossing c dan zal de *adsorptie-snelheid* :

$$v_a = k_1 \cdot c \cdot (N-n)$$

zijn. Voor de desorptie is slechts het aantal geadsorbeerde moleculen van belang, dus:

$$v_d = k_2 \cdot n$$

Bij evenwicht is $v_a = v_d$, dus:

$$\begin{aligned} \text{bezet} & \quad k_2 \cdot n = k_1 \cdot c \cdot (N-n) = k_1 c N - k_1 c n \\ \text{dus} \quad \frac{n}{N} & = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c} = \frac{k_1/k_2 \cdot c}{1 + k_1/k_2 \cdot c} = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \\ \text{totaal} & \end{aligned}$$

Het aantal bezette plaatsen aan het kooloppervlak (n) zal evenredig zijn met het aantal g geadsorbeerde stof per g kool; N is uiteraard een constante; dus als x het aantal g geadsorbeerde stof per g kool is, dan is:

$$x = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

Dit is de formule van Langmuir, waarin men voor gassen i.p.v. c ook de partiële druk kan schrijven. Voor $c \rightarrow \infty$ zijn alle N plaatsen bezet en is $x = a$. De waarde van b neemt bij hogere temperatuur af: door de grotere kinetische energie van de moleculen neemt de desorptie-constante k_2 sterk toe.

Experimenteel blijkt overigens dat de vergelijking voor de adsorptie-isotherm ook goed benaderd wordt door de formule van Freundlich:

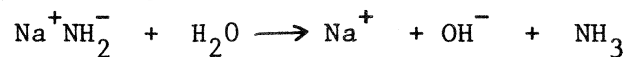
$$x = k c^n$$

k is een temperatuur-afhankelijke constante, n is een exponent, kleiner dan 1 , in de buurt van $0,5$.

par 22 Ionen-evenwichten, zuren, basen, zouten

Sommige stoffen blijken in waterige oplossing(en ook in vele andere oplos-

middelen, doch we beperken ons hier tot water) geheel of gedeeltelijk in ionen te splitsen. Dergelijke stoffen zijn elektrolyten. Is de splitsing volledig, dan heeft men te doen met een aflopende reactie, de stof is een sterke elektrolyt; is de splitsing onvolledig, dan heeft men een evenwicht, de stof is een zwakke elektrolyt. Bijna alle zouten zijn sterke elektrolyten; bijna alle zuren en basen zijn zwakke elektrolyten. Uitzonderingen zijn de bekende sterke zuren (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HSO₃F, HSO₃Cl, HNO₃, HPF₆, HASF₆, HSbCl₆, HClO₄, H₂SiF₆, HBF₄ en enkele sterke 'organische' zuren) en de sterke basen (NaOH, KOH, RbOH, CsOH en Ba(OH)₂). Tot de sterke basen zou men ook stoffen als NaNH₂ moeten rekenen, doch in water zet deze stof zich onmiddellijk om:

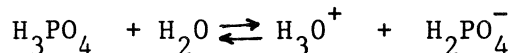


zodat de resulterende basische oplossing het gevolg is van de OH⁻ ionen en niet van de NH₂⁻ ionen. In feite is OH⁻ de sterkste base die in waterige oplossing bestaanbaar is. zoals ook H⁺ of beter H₃O⁺, het sterkste zuur is dat in water kan bestaan.

Als definities hanteren we : Een zuur is een stof die protonen kan afstaan; een base is een stof die protonen kan opnemen. Deze zgn. Brønsted definitie gaat voorbij aan de zgn Lewis-zuren en - basen en enkele andere geavanceerde definities. In waterige oplossing voldoet de Brønsted theorie echter uitstekend. Beschouwen we een stof als KH₂PO₄, dan zijn hieraan de volgende observaties mogelijk:

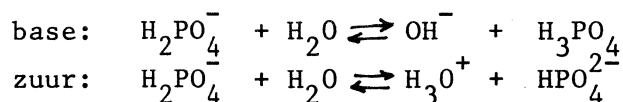
1. KH₂PO₄ is een zout, een sterke elektrolyt en is in water volledig in ionen gesplitst: $\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

2. Het H₂PO₄⁻ ion is een zuurrest van een zwak zuur:



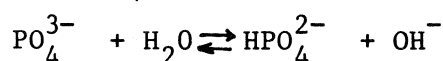
en daarom een base; het bevat echter nog actieve protonen en kan ook als

3. zuur reageren:



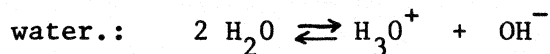
Een dergelijke stof noemt men amfooteer. De bovenstaande evenwichten met water heten hydrolyse-evenwichten.

4. Ook het door hydrolyse ontstane HPO₄²⁻ is een amfotere stof en kan zowel met protonen in H₂PO₄⁻ worden teruggevormd, als met behulp van een base in PO₄³⁻ worden omgezet. Het PO₄³⁻ is uiteraard een base wegens



Een zuur-base paar dat door één hydrolyse-stap in elkaar over te voeren is noemt men geconjugeerd.

De evenwichtsconstanten van het zuur evenwicht en van het evenwicht van zijn geconjugeerde base zijn met elkaar verbonden via de evenwichtsconstante van

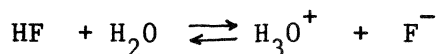


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

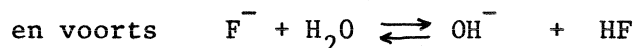
daar $[\text{H}_2\text{O}]$ in een waterige oplossing bij benadering een constante is, wordt deze concentratie steeds opgenomen in de evenwichtsconstante ; dus:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Voor fluorwaterstofzuur geldt:



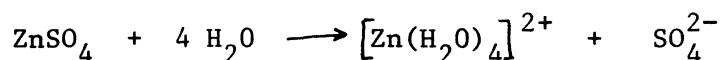
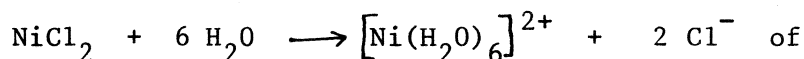
$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$



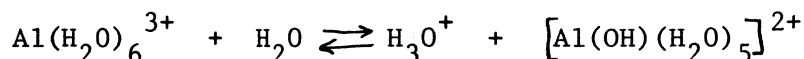
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$$

Men ziet gemakkelijk dat $K_z \cdot K_b = K_w$

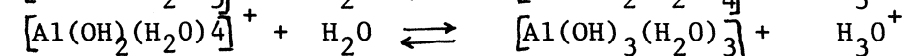
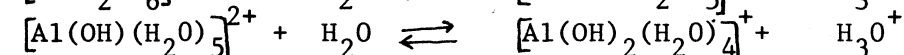
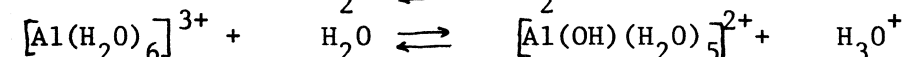
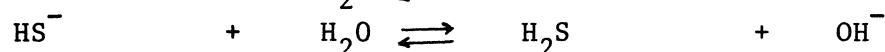
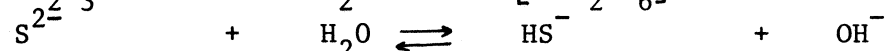
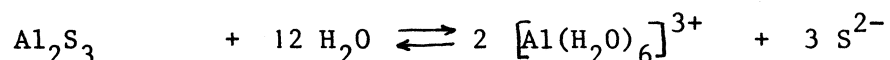
Metaalionen in water zijn steeds *gesolvateerd* door watermoleculen. Evenmin als H^+ ionen in water vrij kunnen bestaan, kunnen metaalionen dat. Het aantal solvatatie- watermoleculen is geen vast getal (ook bij H^+ is het dat niet, H_3O^+ is maar een benadering). Voor de meeste metaalionen kan men de werkelijke situatie het best weergeven met 4 of met 6 watermoleculen, bv:



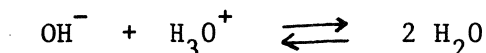
De gesolvateerde metaalionen zijn zuren ; hoe hoger de lading hoe sterker zuur:



Stoffen waarbij na solvatatie uit het metaalion een zuur en uit het zuurrestion een base gevormd wordt zijn aan sterke hydrolyse onderhevig:



Zijn bij dergelijke systemen $[\text{OH}^-]$ en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ zò groot dat daardoor hun produkt $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] > K_w$ zou worden, dan treedt reactie op:



waardoor bovenstaande evenwichten naar rechts aflopen en er H_2S en $\text{Al}(\text{OH})_3$ gevormd wordt. Een dergelijk proces noemt men *totale hydrolyse*.

par 23 Bufferoplossingen

Een oplossing van ammoniumacetaat en zuiver water hebben beide een pH ($= -\log [H_3O^+]$) van ongeveer 7. Toevoeging van wat zoutzuur aan beide oplossingen heeft tot gevolg dat de pH van de ammoniumacetaat oplossing weinig verandert, terwijl die van het zuivere water sterk verandert (naar zuur toe, dus kleiner dan 7).

Een oplossing waarvan de pH weinig of niet verandert bij toevoeging van kleine hoeveelheden zuur of base, of bij verdunning, noemt men een *bufferoplossing*.

Bufferwerking treedt op als we in voldoende concentraties zuur en geconjugeerde base in één oplossing hebben. In een oplossing van azijnzuur geldt:

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [AcO^-]}{[HAcO]}$$

Hierin is $[AcO^-]$, de geconjugeerde base van het azijnzuur, zeer klein: van dezelfde grootte als $[H_3O^+]$. De bufferwerking van een dergelijke oplossing is niet groot. Voegt men echter natriumacetaat toe, dan vergroot men $[AcO^-]$, het zuurhydrolyse evenwicht wordt dan iets meer naar links teruggedrongen zodat de $[HAcO]$ praktisch gelijk is aan de brutobeginconcentratie van het azijnzuur. Ook $[AcO^-]$ zal praktisch gelijk zijn aan de brutoconcentratie die men berekent op grond van de toegevoegde hoeveelheid acetaat. Vooropgesteld moet worden dat $[HAcO]$ en $[AcO^-]$ ongeveer van dezelfde grootte orde zijn.

Men kan bovenstaande evenwichtsvoorwaarde herschrijven:

$$[H_3O^+] = K_z \cdot \frac{[HAcO]}{[AcO^-]} \quad \text{ofwel}$$
$$pH = pZ - \log \frac{[HAcO]}{[AcO^-]} \quad \text{waarin } pZ = -\log K_z$$

Als $[HAcO] = [AcO^-]$, dan is $pH = pZ$

Stel men heeft een liter bufferoplossing met $[HAcO] = [AcO^-] = 1 \text{ Mol/l}$, dan is $pH = pZ = 4,74$. Toevoeging van 100 ml 0,1 Mol/l zoutzuur, een behoorlijk sterk zuur met $pH = 1$, zal 0,01 mol AcO^- omzetten in 0,01 mol $HAcO$, zodat $[HAcO] = 1,01$ en $[AcO^-] = 0,99$; de waarde van $\log \frac{[HAcO]}{[AcO^-]}$ blijkt nauwelijks te veranderen.

Zelfs toevoeging van een liter 0,1 Mol/l zoutzuur heeft slechts een kleine verandering der pH tot gevolg: $[HAcO] = \frac{1,1}{2} = 0,55$ en $[AcO^-] = \frac{0,9}{2} = 0,45$ dus $pH = 4,74 - \log \frac{0,55}{0,45} = 4,74 - 0,087 = 4,65$

Of een bufferoplossing een goede *buffercapaciteit* bezit hangt uiteraard af van de verhouding en de hoeveelheden waarin zuur en zijn geconjugeerde base in de oplossing gebracht zijn.

$$S_{\text{vast}} \stackrel{\approx}{=} S_{\text{opt}} \text{lossing}$$

$$K = \frac{[S_{\text{opt}}]}{[S_{\text{vast}}]} = 1$$

$$A X_{\text{vast}} \stackrel{\approx}{=} A^+_{\text{opt}} + X_{\text{opt}}^-$$

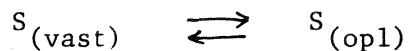
$$K = \frac{[A^+_{\text{solu}}] \cdot [X_{\text{solu}}^-]}{[A X_{\text{vast}}]}$$

$$\begin{aligned} L &= \text{optimal hierarchical product} \\ &= [A^+_{\text{solu}}] [X_{\text{solu}}^-] \end{aligned}$$

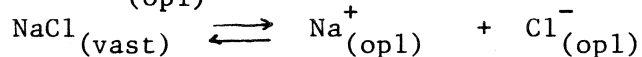
De buffer capaciteit kan men definiëren als de hoeveelheid toegevoegde H_3O^+ of OH^- nodig om de pH één eenheid te doen verschuiven. Dus
 buffercapaciteit = $\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dpH}$

par 23a Oplosbaarheidsprodukten

Een vaste stof in evenwicht met zijn verzadigde oplossing kan als volgt weer-
 gegeven worden :



Is S een elektrolyt, dan zal $S_{(opl)}$ in ionen gesplitst zijn.:



Is het elektrolyt slecht oplosbaar, dan geldt dat het produkt der ionen-
 concentraties in de oplossing een constante is, slechts bepaald door de
 aard van elektrolyt en oplosmiddel en de temperatuur.

Men kan dan definiëren:

Het *oplosbaarheidsprodukt* is de maximale waarde die het ionenconcentraties-
 produkt van een slecht oplosbare sterke elektrolyt in water kan aannemen.

Het is duidelijk dat op grond van deze regel de oplosbaarheid van een derge-
 lijke stof geringer zal zijn, als men een der ionen van die stof aan het
 oplosmiddel toevoegt.

vb CaF_2 $K_{\text{CaF}_2} \approx 3,5 \cdot 10^{-11}$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,5 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{F}^-] \rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

toevoegen van $\text{NaF} \rightarrow [\text{F}^-]$ neemt toe

$[\text{Ca}^{2+}]$ neemt af door neervallen CaF_2

H_2S systeem

Stof om zelden in nitraat: elke nitraat oplosbaar

1 HCl toevoegen (si à 0,2 M) $\text{AgCl} \downarrow$

$\text{PbCl} \downarrow$ verwarmt: oplossing

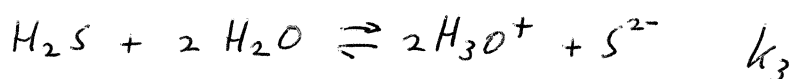
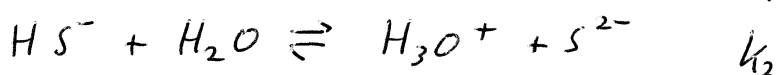
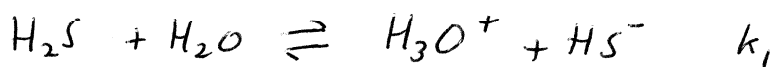
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$

2 zure filtraat verzadigen met H_2S

$[\text{S}^{2-}]$ klein $\text{HgS} \downarrow$ $\text{CuS} \downarrow$ $\text{PbS} \downarrow$ $\text{CdS} \downarrow$

3 Filtraat neutraliseren $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toevoegen

$\text{ZnS} \downarrow$ $\text{FeS} \downarrow$ $\text{MnS} \downarrow$



$$K_1 \cdot K_2 = K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

$[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0,11$ mol/liter: oplosbaarheid van H_2S in water

$[\text{H}_2\text{S}] \gg [\text{HS}^-] \gg [\text{S}^{2-}] \rightarrow [\text{H}_2\text{S}] = 0,11$ mol/liter

Immers, voor een stof als CaF_2 is het oplosbaarheidsprodukt:

$$L_{\text{CaF}_2}^{20^\circ} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \approx 3,5 \cdot 10^{-11}$$

In zuiver water met CaF_2 zal $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{F}^-]$, dus als $[\text{Ca}^{2+}] = x$, dan is

$$L = 4 x^3 = 3,5 \cdot 10^{-11} \Rightarrow x = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

M.a.w. een verzadigde oplossing van CaF_2 bevat bij 20° $2,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l CaF_2 .

Voegt men echter aan een verzadigde oplossing van CaF_2 wat NaF toe, een goed oplosbare elektrolyt, dan zal er CaF_2 neerslaan. Stel $[\text{F}^-]$ wordt tengevolge van het NaF 0,1 Mol/l, dan kan $[\text{Ca}^{2+}]$ maximaal

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{L}{[\text{F}^-]^2} = \frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/l}$$

zijn. Er moet dus wat CaF_2 neerslaan.

Op het verschil in oplosbaarheidsprodukt van een aantal metaalsulfiden berust de mogelijkheid om bij metaalanalyses de metalen te onderscheiden in verschillende groepen.

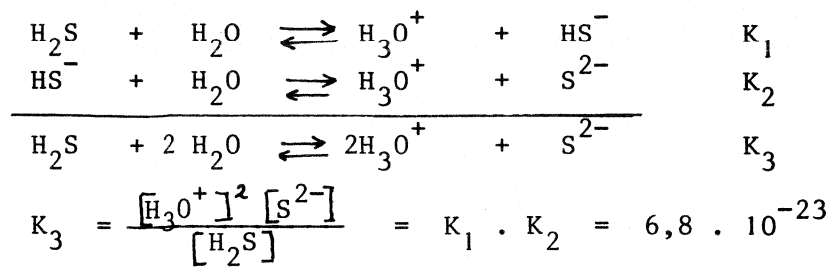
Heeft men een metaalzoutmengsel in een of andere waterige oplossing, dan kan men met een aantal reagentia zekere metalen in de vorm van een zout neerslaan.

Het eerste reagens dat gebruikt wordt is zoutzuur, ongeveer 0,2 M. Krijgt men een neerslag, dan zal dit neerslag een onoplosbaar chloride zijn: AgCl , PbCl_2 of Hg_2Cl_2 : de metalen Ag, Pb(II) en Hg(I) staan in de eerste of HCl-groep. Na filtratie gaat men verder met het (zure) filtraat. Door hierin tot verzadiging H_2S in te leiden, slaan, zo de metalen aanwezig zijn, de volgende sulfiden neer: HgS , CuS , PbS en CdS ; tevens enkele hogere sulfiden (van Bi^{3+} , As^{3+} etc.). De metalen van deze sulfiden staan in de H_2S -groep.

Na volgende filtratie wordt het filtraat geneutraliseerd en men voegt $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toe. Er kunnen dan opnieuw sulfiden neerslaan, n.l. die van Zn, Fe(II) of Mn(II); de metalen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -groep.

Dat sommige metaalsulfiden in de H_2S -groep en andere in de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -groep neerslaan, komt door hun verschillende oplosbaarheidsprodukt en door het

verschil in $[S^{2-}]$ in het reactiemilieu van de H_2S -groep en de $(NH_4)_2S$ -groep. H_2S is een zwak, tweewaardig zuur, dus:



De oplosbaarheid van H_2S in water is ongeveer 0,11 Mol/l, dus

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 0,11$$

Echter:

$$[S^{2-}] \ll [HS^-] \ll [H_2S] \quad \text{zodat}$$

$$[H_2S] \approx 0,11$$

Dit betekent dat voor een verzadigde oplossing van H_2S in water geldt:

$$[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-24}$$

Het is duidelijk dat in het zure filtraat $[S^{2-}]$ kleiner is dan in het neutrale filtraat, waarin bovendien door toevoeging van $(NH_4)_2S$ voor voldoende S^{2-} ionen gezorgd kan worden. In het zure filtraat is $[H_3O^+] = 0,2$ dus

$$[S^{2-}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-24}}{0,2^2} = 1,9 \cdot 10^{-22}$$

In woorden: de S^{2-} concentratie in het zure filtraat, bij inleiden van H_2S kan nooit hoger worden dan $1,9 \cdot 10^{-22}$ Mol/l en is bij verzadigen met H_2S gelijk aan $1,9 \cdot 10^{-22}$ Mol/l. Als men dan een metaalion uit de oplossing als sulfide wil neerslaan en de eindconcentratie van metaalion in de oplossing maximaal 10^{-5} Mol/l wil laten zijn, dan zal het oplosbaarheidsproduct van dat sulfide maximaal

$$L = [M_{\text{metaal}}^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-5} \cdot 1,9 \cdot 10^{-22} \approx 2 \cdot 10^{-27}$$

moeten zijn (berekend voor tweewaardige metalen). Is L van een metaalsulfide iets meer dan $2 \cdot 10^{-27}$ dan slaat het sulfide onvolledig neer: bijv. bij CoS is $L = 3 \cdot 10^{-26}$, dan $[Co^{2+}] \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$. Bij een dergelijke restconcentratie spreekt men reeds van onvolledig neergeslagen.

Als L veel meer is dan $2 \cdot 10^{-27}$ zal het sulfide in de H_2S -groep niet neerslaan: bijv. bij Zn is $L = 10^{-23}$, dan $[Zn^{2+}] = 0,05$ Mol/l; dit is een normale metaalconcentratie en het ZnS zal nog juist niet neerslaan. Zou men een hoger geconcentreerde Zn^{2+} oplossing nemen, bijv. $[Zn^{2+}] = 1$ Mol/l, dan slaat er wèl ZnS neer, daar dan L_{ZnS} wordt overschreden:

$$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1 \cdot 1,9 \cdot 10^{-22} = 1,9 \cdot 10^{-22}$$

Echter verhoging van de zuurgraad van $[H_3O^+] = 0,2$ naar 1 Mol/l doet 't ZnS alweer oplossen, omdat dan $[S^{2-}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-24}}{1^2} = 7,5 \cdot 10^{-24}$ wordt, dus

uitrekenen bij welke pH aminozuur minimaal oplosbaar is

$$C [\text{amino aanzijn zuur}] = [\text{kation}] + [\text{anion}] + [\text{Zwitter ion}]$$

↳ constant = P

$$C = f(\text{pH})$$

■ maximum 1^o afgeleide = 0
 2^o " = negatief

$$\frac{dC}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0$$

$$C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot P}{K_1} + \frac{K_2 \cdot P}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + P$$

$$\frac{dC}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{P}{K_1} - \frac{K_2 P}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\frac{dC}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2PK_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} = P^0$$

: minimum

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{P}{K_1} \cdot K_2 P} = \sqrt{K_1 K_2}$$

$$C = \frac{P \sqrt{K_1 \cdot K_2}}{K_1} + \frac{P \cdot K_2}{\sqrt{K_1 K_2}} + P$$

$$C = P \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + P \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} + P = P \left[1 + 2 \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \right]$$

$$[\text{kation}] = [\text{anion}]$$

$$[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 1,75 \cdot 10^{-24} = 7,5 \cdot 10^{-24}$$

juist iets minder dan L_{ZnS} , dus ZnS oplosbaar.

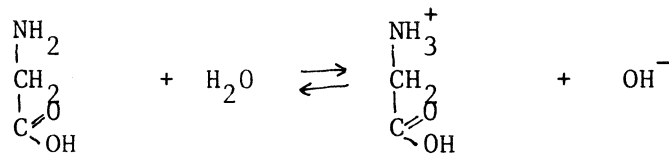
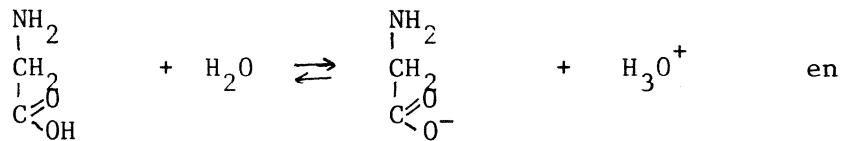
Bij pH = 7, neutrale oplossing, kan de S^{2-} blijikbaar:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-24}}{(10^{-7})^2} = 7,5 \cdot 10^{-10}$$

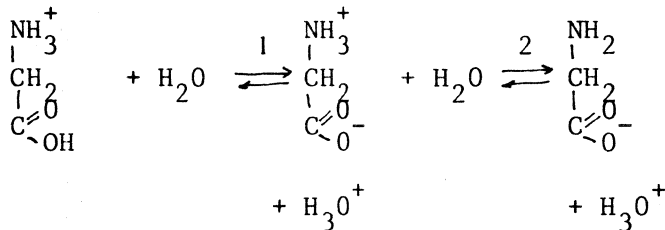
worden; alle sulfiden met $L < 7,5 \cdot 10^{-15}$ slaan dan volledig neer; sulfiden met $L \geq 7,5 \cdot 10^{-10}$ slaan niet neer.

par 24 Amino-zuren en evenwichten

Amino-zuren zijn verbindingen die de groepen $-\text{NH}_2$ en $-\text{COOH}$ bevatten. De $-\text{NH}_2$ (amino)groep is een base; de $-\text{COOH}$ (carboxyl)groep is een zuur. Amino-zuren zijn voorbeelden van amfotere stoffen. Amino-azijnzuur (glycine) :



Het amino-zuur is eigenlijk een tweebasisch zuur:



Moleculen $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ komen in oplossing weinig voor; het zuurproton is bijna geheel op het N-atoom aanwezig. Het ion $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ noemt men een 'Zwitterion', netto draagt het ion geen lading; de ladingsverdeling leidt tot een groot dipoolmoment.

We hebben te maken met de evenwichtsconstanten

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Zwitterion}]}{[\text{kation}]} \quad \text{en} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{anion}]}{[\text{Zwitterion}]}$$

We kunnen uitrekenen bij welke pH het amino-zuur minimaal oplosbaar is.

Voor de totale concentratie van al of niet geioniseerd amino-zuur in de oplossing geldt:

$$c = [\text{kation}] + [\text{Zwitterion}] + [\text{anion}]$$

Als we veronderstellen dat $[\text{Zwitterion}] = p =$ onafhankelijk van pH, dan bezit c een minimale waarde, $\left(\frac{dc}{d[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) = 0$, voor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 \cdot K_2$$

pH uitrekenen

$$\underbrace{-2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]}_{\text{pH}} = -\log K_1 + \log K_2$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

$$\frac{dc}{d[H_3O^+]} = \frac{d}{d[H_3O^+]} \left\{ \frac{p \cdot [H_3O^+]}{K_1} + p + \frac{p \cdot K_2}{[H_3O^+]} \right\} = \frac{p}{K_1} - \frac{p \cdot K_2}{[H_3O^+]^2} = 0$$

dus als $[H_3O^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$

Substitutie van K_1 en K_2 leidt tot

$$[H_3O^+]^2 = \frac{[\text{kation}]}{[\text{anion}]} \cdot [H_3O^+]^2, \quad \text{dus}$$

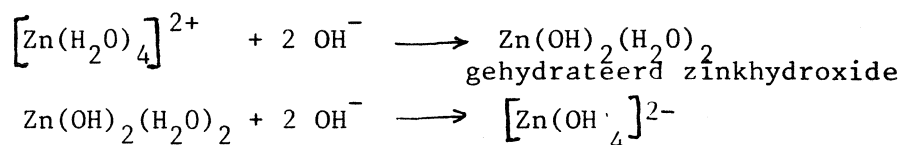
$$[\text{kation}] = [\text{anion}]$$

Voor zo'n aminozuur is er dus een pH waarbij de oplosbaarheid minimaal is: $pH = \frac{1}{2} (pZ_1 + pZ_2)$. Tegelijkertijd is de verhouding tussen Zwitterion en c (de totale aminozuur concentratie) maximaal. Dit is te bewijzen door de grootheid $\frac{[\text{Zwitterion}]}{c}$ naar $[H_3O^+]$ te differentieren.

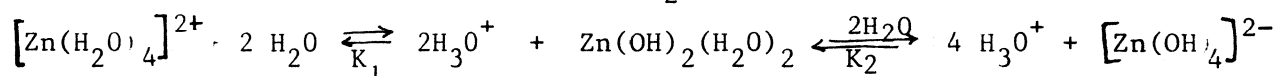
De pH waarbij dit gebeurt noemt men het *iso-elektrische punt* van het aminozuur.

par 25 Amfotere hydroxiden

Amfoteer karakter zoals dat van aminozuren vindt men ook bij sommige anorganische hydroxiden, n.l. onder andere bij die van Zn, Al, Sn, Pb, As, Sb. Voegt men bijv. aan een $ZnCl_2$ oplossing een sterke base toe, dan zal nadat het oplosbaarheidsprodukt $L_{Zn(OH)_2}$ bereikt is, $Zn(OH)_2$ neerslaan; dit produkt gaat na toevoeging van meer base weer in oplossing als zinkaat anion:



Voor een verzadigde oplossing van $Zn(OH)_2$ geldt dus:



In totaal zal er sprake zijn van 4 ionisatietrappen. Eenvoudigheidshalve zijn deze hier door twee weergegeven.

Zoals ook voor aminozuren, kan men voor deze amfotere hydroxiden een pH berekenen waarbij het hydroxide minimaal oplosbaar is. Voor 't $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ -ion berekent men op dezelfde wijze als voor aminozuren dat deze pH gevonden wordt bij

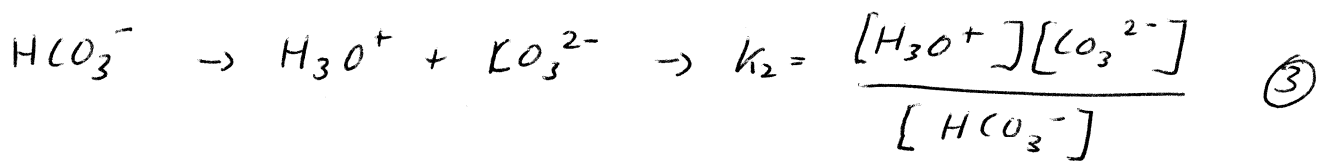
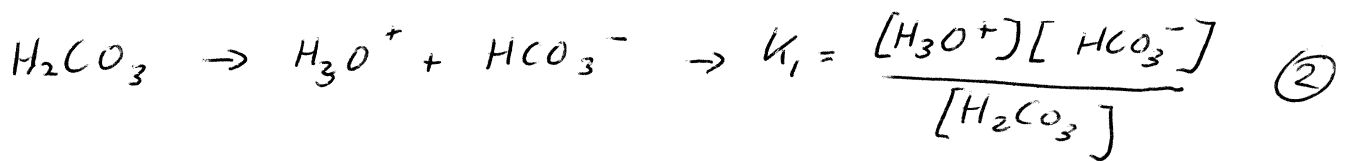
$$pH = \sqrt[4]{K_1 \cdot K_2}$$

Op dat punt is dan ook weer $[Zn(H_2O)_4]^{2+} = [Zn(OH)_4]^{2-}$

par 26 Berekenen van concentraties

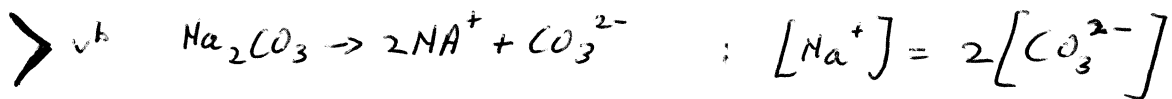
Hoe groot het aantal verschillende ionen en moleculen in een oplossing ook is, altijd zijn er juist voldoende vergelijkingen om de concentraties ervan

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_w \quad \text{waterkonstante} \quad (1)$$



$$[NA^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (4)$$

↳ elektro neutraliteit



$$[Na]_{\text{total}} = 2[Na_2CO_3] + [NaHCO_3] \quad (5)$$

$$[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = [Na_2CO_3] + [NaHCO_3] + [H_2CO_3] \quad (6)$$

: begin concentratie

uit te rekenen.

Voor water bijvoorbeeld heeft men altijd $\frac{1000}{18}$ 56 Mol/liter, dus

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{O}] = 56$$

Een dergelijke vergelijking noemt men de

vergelijking der bruto-concentraties (BC)

Dan is er de *evenwichtsvergelijking (K)*

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

En tenslotte de zgn *electrische neutraliteit - vergelijking (EN)*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Voor het berekenen van de drie concentraties in zuiver water, die van H_2O , H_3O^+ en OH^- heeft men dus juist drie vergelijkingen.

Voegt men nu aan 't water een elektrolyt toe, dan vermeerdert elke nieuwe ionsoort 't aantal onbekenden met één, echter het aantal vergelijkingen neemt per ionsoort met één toe, nl de BC vergelijking voor dat ion.

Heeft men een zwakke elektrolyt, dan heeft men extra rekening te houden met de conc. van het ongeïoniseerde molecuul. Het aantal vergelijkingen neemt echter ook met één toe, nl de K-vergelijking voor de toegevoegde elektrolyt.

Bij hydrolyse, complexvorming, amfoteer karakter, neerslagvorming, komen nieuwe deeltjes te voorschijn, zodat er ook nieuwe concentraties te berekenen zijn. Steeds blijkt ook het aantal vergelijkingen toe te nemen (hydrolyse evenwichtsvergelijking, complexvormingsevenwicht, oplosbaarheidsproduct etc.)

Vaak leidt het strikt toepassen van bovenstaande vergelijkingen tot rekenmoeilijkheden, daar reeds bij drie vergelijkingen met drie onbekenden de kans bestaat, dat men een derdegraadsvergelijking moet oplossen. Dit is reeds zeer moeilijk. Meestal zal men bij het berekenen van meerdere concentraties de voorkeur geven aan benaderingen.

Voorbeeld:

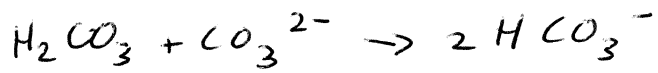
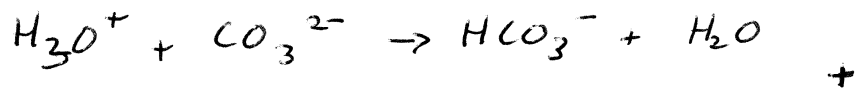
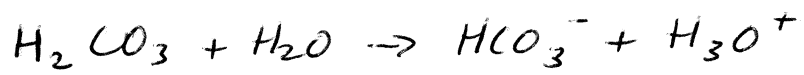
Men lost op in 1 liter water: 0,1 Mol Na_2CO_3 , 0,05 Mol NaHCO_3 en 0,02 Mol H_2CO_3 . Gevraagd: alle concentraties.

Oplossing:

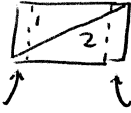
Er zijn de volgende concentraties te berekenen: $[\text{Na}^+]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $[\text{OH}^-]$.

We moeten dus zes vergelijkingen vinden:

1. $[\text{Na}^+] = 2 \times 0,1 + 0,05 = 0,25$
 2. $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,1 + 0,05 + 0,02 = 0,17$
 3. $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$
 4. $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$
- } constante voor de opgeloste stof



wig van Bjerrum



factor 10 verschil tussen 1 en 2 te zien

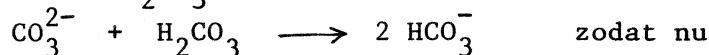
$$\log 10 = 1$$

indicator op oog: 1 pH eenheid

$$5. \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad (\text{water konstante})$$

$$6. \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Een moeilijke zaak dit exact op te lossen. Als benadering veronderstelt men dan dat uit het Na_2CO_3 en het H_2CO_3 de volgende reactie geheel afloopt:



$$[\text{HCO}_3^-] = 0,05 + 2 \cdot 0,02 = 0,09$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 - 0,02 = 0,08$$

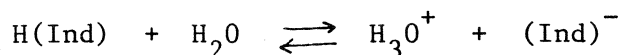
eenvoudig uit te rekenen.

Substitutie in 4) geeft $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \cdot 10^{-11}$,

daarna zijn de andere concentraties

par 27 pH - bepaling met indicatoren

Zuur-base indicatoren zijn gewoonlijk zwakke organische zuren, waarbij het vrije zuur anders gekleurd is dan het anion. Voor zo'n indicatorzuur geldt:



$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[(\text{Ind})^-]}{[\text{H(Ind)}]}$$

Als een indicator in zeer kleine hoeveelheden aan een reactiemengsel wordt toegevoegd, zal de indicator zelf geen invloed op $[\text{H}_3\text{O}^+]$ kunnen uitoefenen. Daardoor wordt de waarde van de breuk

$$\frac{[(\text{Ind})^-]}{[\text{H(Ind)}]}$$

geheel bepaald door $[\text{H}_3\text{O}^+]$ van het mengsel waaraan de indicator is toegevoegd. De *kleursoort* die men dan waarneemt wordt bepaald door de waarde van deze breuk. De *kleurintensiteit* wordt bepaald door de concentratie van de indicator.

Als men aanneemt dat de 'omslagkleur' die men waarneemt juist optreedt bij $[(\text{Ind})^-] = [\text{H(Ind)}]$, dan is dus de pH bij 't omslagpunt gelijk aan de pZ van de indicator. Ons oog onderscheidt echter slechts een omslagtraject i.p.v. een omslagpunt. Hierdoor is 't ook beter te spreken van een traject waarbinnen de indicator te gebruiken is. Gewoonlijk is dit traject $\text{pZ} \pm 1$. Iets nauwkeuriger kan men de pH bepalen door de kleursoort van de indicator in het reactiemengsel te vergelijken met de kleursoort van een bekende verhouding $[(\text{Ind})^-]$ en $[\text{H(Ind)}]$. Dit kan bv gebeuren in een apparaatje dat men de Wig van Bjerrum (de ontdekker) noemt. In dit apparaat is de verhouding van de afstanden die het doorvallende licht aflegt door vloeistoffen met zuiver $(\text{Ind})^-$ en H(Ind) bepalend voor hun concentratieverhouding in de te meten vloeistof. In fig 28 is $\frac{AB}{BC} = \frac{[(\text{Ind})^-]}{[\text{H(Ind)}]}$ en daarmee kan men $[\text{H}_3\text{O}^+]$ gemakkelijk bepalen als de evenwichtsconstante van de indicator tenminste bekend is.

v6 10 ml 0,1 N HCl titreren met
0,1 N NaOH

toevoegen NaOH (ml) (q ml)

$$q=0 \quad [H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/l} \quad pH = 1$$

$$q=1 \dots 9 \quad pH = -\log \left(\frac{0,1(10-q)}{10+q} \right)$$

$$q=10 \quad pH = -\log [0] = +\infty$$

Dit is onzin!

De fout komt door dat we het water evenwicht
vergeten $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$

Daarom is bij $q=10$ de $pH=7$

voor $q=9$ zijn er nog $5 \cdot 10^{-3}$ mol $[H_3O^+]$ / liter
aan we zien dat is $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ mol / liter $[H_3O^+]$

we mogen door de waterconstante vergeten

zwakke zuur sterke base

- zuur slechts gedeeltelijk geïoniseerd.
- zout bij neutralisatie ontstaan is geheel geïoniseerd
en drukt daarom de dissociatie van het zuur terug
- zout oplossing is niet neutraal door hydrolyse

$$[HA_c] = a$$

door neutralisatie ontstaat zout $NaAc$

$$[Na^+] = b \text{ en } a = [HA_c] + [Ac^-]$$

oplossing is neutraal.

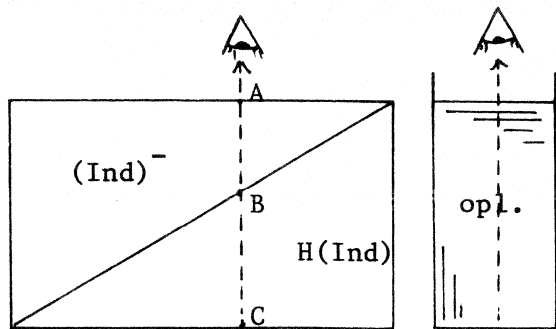


fig. 28 Wig van Bjerrum

par 28 Titratiecurven

De grafische voorstelling van het verloop van de pH tijdens een titratie noemt men de titratiekromme. Uit de titratiekromme krijgt men gegevens over de *scherpte* waarmede een bepaalde indicator tijdens de titratie zal omslaan. Als eerste voorbeeld de curve bij de titratie van 10 ml 0,1 N HCl met 0,1 N NaOH (typerend voor een sterk zuur getitreerd met een sterke base). Voor het pH verloop kan men een algemene formule berekenen. Gemakkelijker is het berekenen van enkele punten en het vervolgens verbinden van deze punten tot een vloeiende curve.

Als het aantal ml toegevoegde loog oplossing q is, zal bij

$q = 0$: $[H_3O^+] = 0,1 \text{ Mol/l}$, dus $pH = 1$

$q = 1 \text{ t/m } 9$: men houdt nu steeds $(10 - q) \cdot 0,1$ meq H_3O^+ over, dus $(10 - q) \cdot 0,1$. Het volume is nu echter $10 + q$ geworden, zodat de concentratie $\frac{(10 - q) \cdot 0,1}{10 + q}$. De pH volgt dan uit de negatieve logaritme.

$q = 10$: men heeft nu juist een neutrale ($pH = 7$) oplossing.

$q > 10$: Bij deze waarden van q heeft men steeds OH^- over: $0,1(q - 10)$ meq in een volume van $10 + q$ ml. Dit is een NaOH oplossing met een $pOH = -\log \frac{0,1(q - 10)}{10 + q}$; hieruit volgt de pH.

$q \rightarrow \infty$: Voor steeds grotere hoeveelheden NaOH oplossing nadert de pH die van de zuivere NaOH oplossing : $pH = 13$.

Zou men in plaats van een sterk zuur een zwak zuur genomen hebben, dan gaat het verloop van de pH er anders uitzien. 10 ml 0,1 N azijnzuur getitreerd met 0,1 N NaOH geeft voor

$q = 0$: $[H_3O^+]$ te berekenen uit de evenwichtsvergelijking

$$K_z = \frac{[H_3O^+] \cdot [AcO^-]}{[HAcO]}$$

$q = 1 \text{ t/m } 9$: $[H_3O^+]$ vindt men door de benadering voor een bufferoplossing toe te passen: 10 ml 0,1 N HAcO bevat $10 \times 0,1 = 1$ meq zuur; na toevoeging van q ml NaOH is hiervan over $1 - 0,1 q$ volgens



Waarna we de pH berekenen uit

$$\begin{aligned}
[H_3O^+] &= k_2 \cdot \frac{a - [Ac^-]}{[Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-]} \\
&= k_2 \cdot \left\{ \frac{a - [Na^+] - [H_3O^+] + [OH^-]}{[Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-]} \right\} \\
&= k_2 \cdot \left\{ \frac{a - b - [H_3O^+] + k_w [H_3O^+]}{b + [H_3O^+] - k_w [H_3O^+]} \right\}
\end{aligned}$$

Deze verg geeft $[H_3O^+]$ voor gehele titratie
 maar wel hogere verg

Voor een vinding - als opt zuur $\rightarrow [OH^-] = 0$

$$[H_3O^+] = k_2 \cdot \left\{ \frac{a - b - [H_3O^+]}{b + [H_3O^+]} \right\}$$

$$d) \text{ pH} = \text{pk}_2 + \log \left\{ \frac{[\text{zout}] + [H_3O^+]}{[\text{zout}] - [H_3O^+]} \right\}$$

$b =$ gevormt zout
 $a - b =$ nietgeëquilibreerd zuur

$$[H_3O^+] = k_2 \cdot \left\{ \frac{[\text{zout}] - [H_3O^+]}{[\text{zout}] + [H_3O^+]} \right\}$$

Voor niet te zure oplossing mogen we $[H_3O^+]$
 verwaarlozen

$$\text{pH} = \text{pk}_2 + \log \left\{ \frac{[\text{zout}]}{[\text{zout}]} \right\}$$

- geldt tussen: $\text{pH} = 4$ en $\text{pH} = 10$

Buiten deze range moeten we de volledige vergelijking gebruiken
 Bij begin is $b = 0 \rightarrow [OH^-] = 0$

$$[H_3O^+] = k_2 \cdot \left\{ \frac{a - [H_3O^+]}{[H_3O^+]} \right\} \quad d)$$

$$[H_3O^+] = -\frac{1}{2} k_2 + \frac{1}{2} \sqrt{k_2^2 + 4ak}$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HAcO}]}, \text{ met } [\text{AcO}^-] = \frac{0,1 q}{10+q} \text{ en } [\text{HAcO}] = \frac{1-0,1 q}{10+q}$$

$q = 10$: levert een oplossing van zuiver natriumacetaat; de pH berekening is weer eenvoudig door toepassing van de evenwichtsvergelijking voor de base AcO^- :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HAcO}]}{[\text{AcO}^-]}, \text{ terwijl } K_b \cdot K_z = K_w \text{ en } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

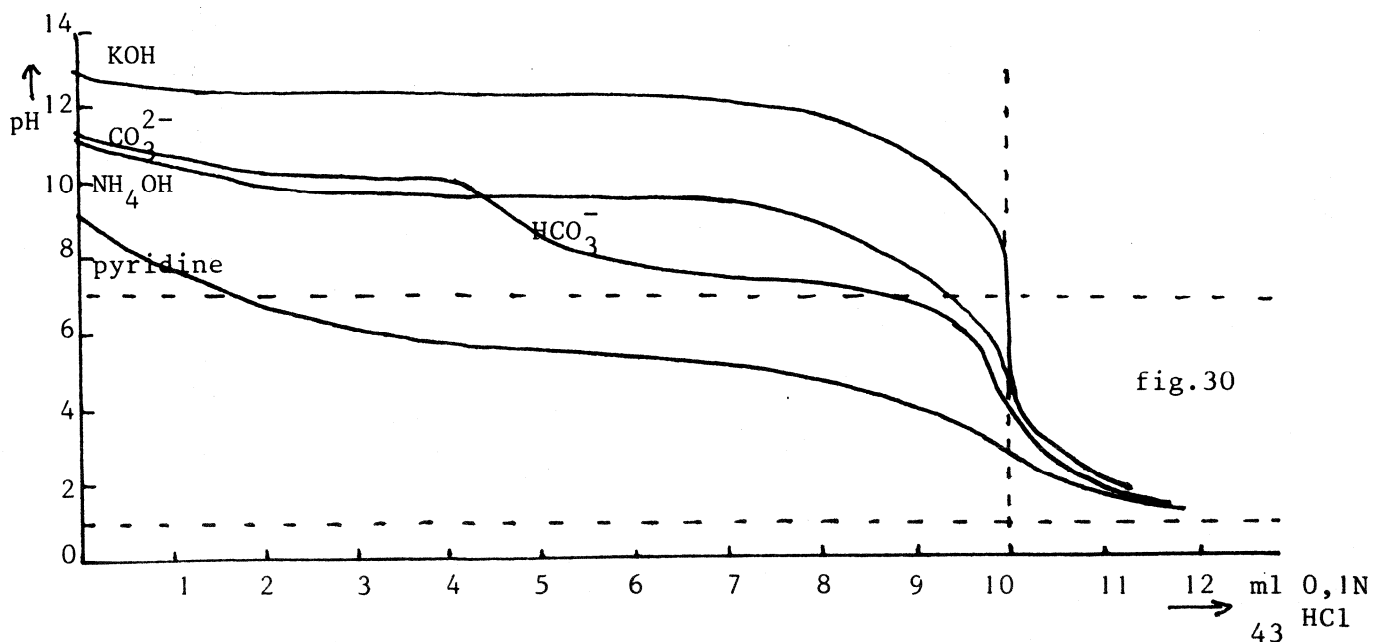
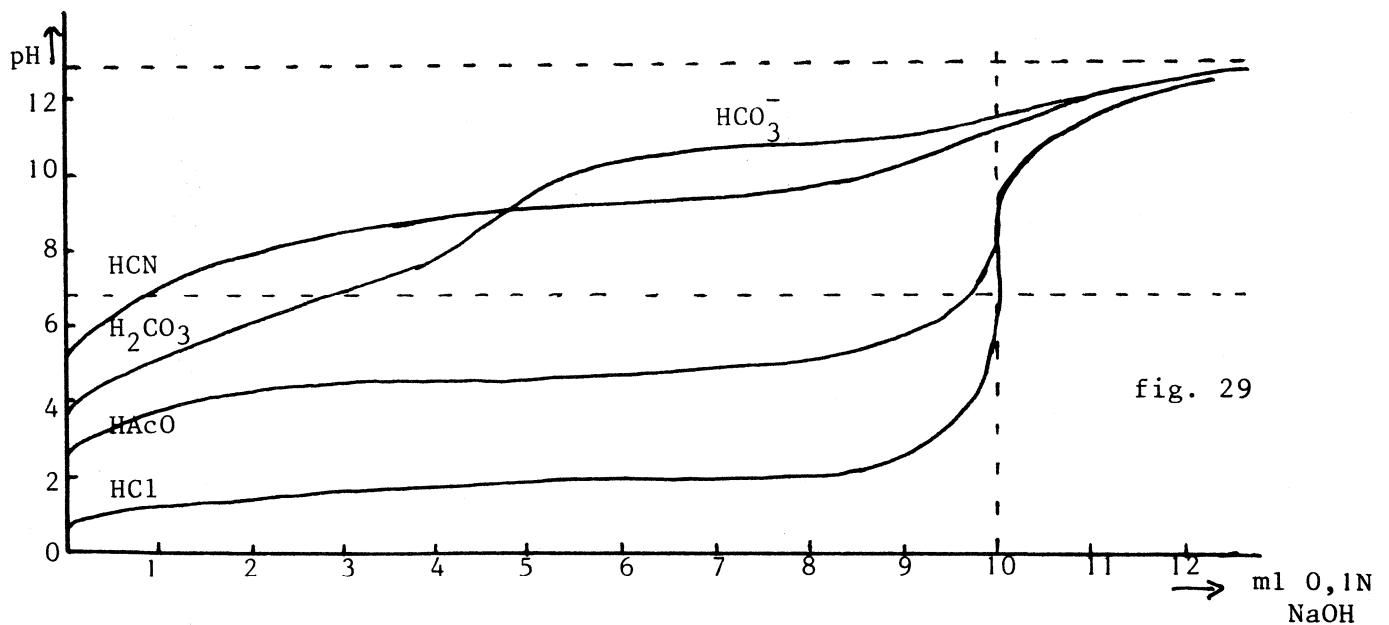
$$\text{dus } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w \cdot K_z \cdot [\text{AcO}^-]^{-1}}$$

$q > 10$: Nu zal het teveel toegevoegde NaOH de pH gaan bepalen, zodat de berekening gelijk is aan die bij $q > 0$ voor een sterk zuur.

Dit geldt eveneens voor

$q \rightarrow \infty$: dan is $\text{pH} = 13$.

Het is duidelijk dat de titratiecurven van van basen (sterke en zwakke) met sterke zuren op dezelfde wijze berekend kunnen worden. Fig 29 en 30 geven een aantal titratiekrommen.



bij eindpunt van neutralisatie is $a = b$

$$[H_3O^+] \approx 0 \quad (\text{erg klein, verwaarloosbaar})$$

$$[H_3O^+] = k_2 \left(\frac{[OH^-]}{a - [OH^-]} \right) \quad [OH^-] = \frac{k_w}{[H_3O^+]}$$

$$= k_2 \left(\frac{k_w}{a([H_3O^+]) - k_w} \right)$$

$$a \cdot [H_3O^+] - k_w [H_3O^+] - k_2 k_w = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{+1}{2} \frac{k_w}{a} + \frac{1}{2} a \sqrt{k_w^2 + 4 k_2 k_w}$$

De titratiekrommen bezitten twee buigpunten. Eén buigpunt ligt ongeveer halverwege het neutralisatiepunt: het buffergebied. Het tweede buigpunt is het neutralisatiepunt. Naarmate het zuur zwakker is zal de raaklijn aan de kromme in het neutralisatiepunt sterker van een verticaal afwijken. Hoe steiler de kromme hier loopt hoe beter de kleuromslag bij een indicator te zien is. Bij zwakke zuren wordt de omslag dus zeer slecht te zien. Aan de hand van de titratiekrommen is ook te zien welke indicator men moet gebruiken bij bepaalde titraties. Een indicator als fenolftaleïne (omslag bij $\text{pH} = 10 - 8$) voldoet voor alle titraties van sterke zuren met sterke basen. Ook voor titraties van een zwak zuur met een sterke base kan deze indicator gebruikt worden. Licht echter, zoals bij de titratie van een zwakke base met een sterk zuur het equivalentiepoint in het zure gebied, dan voldoet deze indicator niet. Men is dan aangewezen op bijv. methyloranje.

Bij meerwaardige zuren, zoals H_2CO_3 , verkrijgt men een titratiekromme die een aaneenschakeling is van twee enkelvoudige; één voor de neutralisatie van het zuur tot het waterstofcarbonaation en één voor die van het waterstofcarbonaation tot carbonaation. Daar $K_{z1} > K_{z2}$ is de omslag bij de eerste neutralisatie het scherpst waar te nemen. Het tweede neutralisatiepunt is ongeschikt voor enige titratie daar de raaklijn aan het buigpunt te veel van de verticaal afwijkt.

Titratie van de tweewaardige zwakke base Na_2CO_3 geeft een analoog verloop te zien aan die van het zuur H_2CO_3 . Met dit verschil, dat waar het zuur HCO_3^- te zwak was om te titreren, de base CO_3^{2-} juist vrij sterk is en zeer goed titreerbaar. De geconjugeerde base van H_2CO_3 - het HCO_3^- - is als base ongeveer even sterk als het zuur H_2CO_3 en daardoor ook nog tamelijk goed te titreren. Zie fig. 29 en 30.

H O O F D S T U K III - E L E K T R O C H E M I S C H E V E R S C H I J N S E L E N

par 29 Het elektrisch geleidingsvermogen

De splitsing in ionen van elektrolyten leidt tot toeneming van het aantal deeltjes in de oplossing. Als bij de totale splitsing van één molecuul n ionen gevormd worden, en de dissociatiegraad α bedraagt, ontstaan er dus $n\alpha$ ionen en blijven er $1 - \alpha$ ongesplitste moleculen over. Eén mol stof levert dus $1 - \alpha + n\alpha = 1 + (n-1)\alpha$ deeltjes in de oplossing. Meting van V_{pv} , K_{pv} , osmotische druk en dergelijke grootheden zal voor deze stoffen dus een waarde leveren die een factor $1 + (n-1)\alpha$ te hoog ligt, berekend naar het aantal mol stof dat in oplossing werd gebracht. Op deze wijze kan men dus de dissociatiegraad α bepalen.

Er is echter nog een andere manier. De gesplitste elektrolyten leveren immers in oplossing elektrisch geladen deeltjes, waarvan de beweeglijkheid zò groot is, dat deze oplossingen de elektrische stroom geleiden.

Het geleidingsvermogen van een oplossing is de reciproke waarde van de elektrische weerstand en wordt dus uitgedrukt in ohm^{-1} .

Om het geleidingsvermogen voor verschillende oplossingen te kunnen vergelijken, werken we met het *specifieke geleidingsvermogen* (K).

Dit is het geleidingsvermogen van een oplossing bij gebruik van twee elektroden die een oppervlak hebben van 1 m^2 en op 1 m afstand van elkaar geplaatst zijn. Uiteraard rekent men in de praktijk de gemeten waarden om naar deze dimensies.

Vindt men een weerstand R bij meting met een elektrodenoppervlak O op een afstand l (fig 31), dan wordt K :

$$= \frac{l}{O} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

In de praktijk werkt men met een meetcel waarin de elektroden permanent bevestigd zijn.

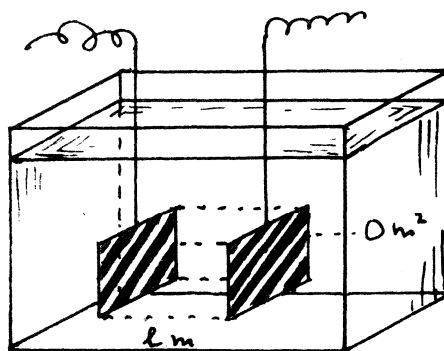


fig 31

De waarden van l en O worden niet apart vermeld, doch steeds is een zgn celconstante gegeven, die als constante $\frac{l}{O}$ dienst doet. Deze constante wordt niet gevonden door l en O afzonderlijk op te meten, maar door ijking van de cel met een vloeistof met bekende K .

Bij afnemende concentratie neemt het aantal ionen per volume-eenheid af; het gevolg is een afnemen van K . Voor een concentratie O zal K niet gelijk aan O zijn, daar water ook een eigen geleidingsvermogen heeft. Zeer zuiver, CO_2 -vrij, water heeft een geleidingsvermogen van ongeveer $5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Voor sterk verdunde elektrolytoplossingen kan men het eigen geleidingsvermogen van de elektrolyt vinden door de gemeten te corrigeren met het geleidingsvermogen van zuiver water.

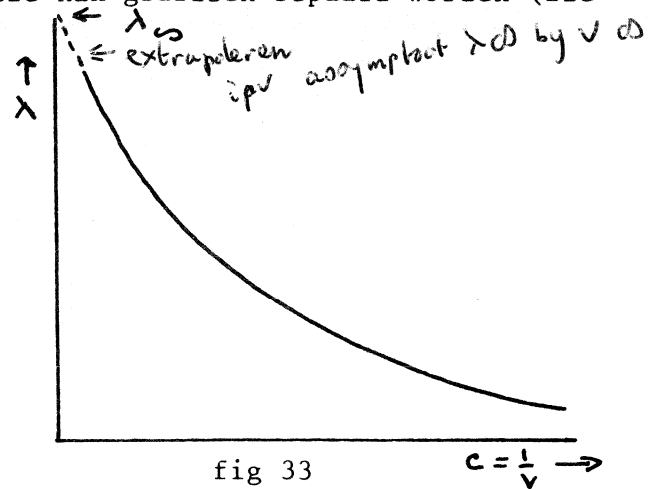
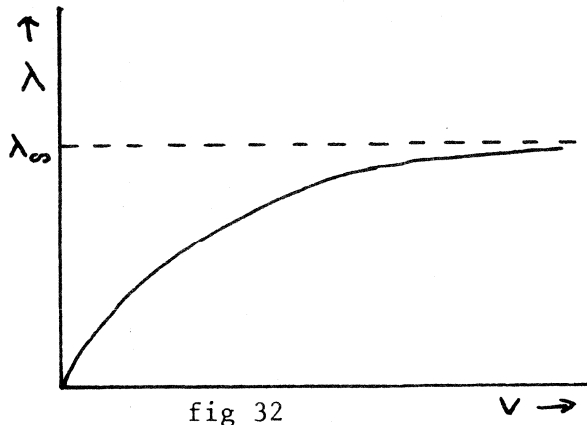
Gedraagt een elektrolyt zich als een zwak elektrolyt dan zal bij toenemende verdunning de splitsing in ionen groter worden. Dit effect vergroot het geleidingsvermogen doch is niet zichtbaar aan K tengevolge van de toenemende verdunning. Men kan echter K omrekenen naar de standaardconcentratie van 1 mol/l (beter 1 eq/l of nog beter 1 k.eq/m^3). Dit levert het zgn *equivalent geleidingsvermogen* (λ). Dit is het geleidingsvermogen veroorzaakt door de ionen van 1 k.eq elektrolyt, tussen elektroden van 1 m^2 op een afstand van 1 meter .

λ wordt gevonden door K te delen door de concentratie in eq/l (of

$$\text{k.eq/m}^3) : \quad \lambda = \frac{K}{c} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \text{ per k.eq})$$

c = concentratie

Bij toenemende verdunning neemt λ toe. Bij een bepaalde verdunning duidt men λ aan met λ_v . Nadert de verdunning tot oneindig (dus $c \rightarrow 0$), dan nadert λ_v tot een limiet: λ_∞ . Deze kan grafisch bepaald worden (zie fig. 32 en 33)



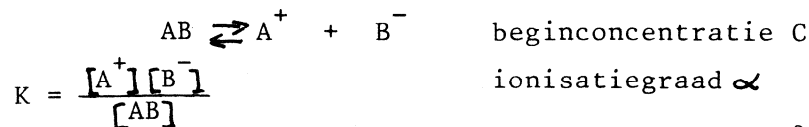
Door niet zoals in fig 33 λ tegen c uit te zetten, maar tegen \sqrt{c} , wordt de hoek waaronder de curve de λ -as snijdt minder scherp, waardoor een betere extrapolatie mogelijk is.

Daar het geleidingsvermogen van een oplossing evenredig is met het aantal vrije ionen per volume-eenheid, zal de maximale waarde λ_∞ aangeven, dat de ionisatie volledig is: $\alpha = 1$. Voor een verdunning met een gedeeltelijke ionisatie vinden we dus:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

Voor sterke elektrolyten bereikt men de toestand $\alpha = 1$ vrij gemakkelijk. Hierdoor kan men λ_∞ goed bepalen. Is deze waarde eenmaal bekend, dan kan men gemakkelijk uit de gemeten λ_v van andere oplossingen α bepalen. De op deze wijze bepaalde α -waarden voor sterke elektrolyten komen soms niet overeen met de op andere wijze (Vpv, osm. druk e.d.) bepaalde waarden. In werkelijkheid zijn bij sterke elektrolyten de moleculen steeds volledig gesplitst ($\alpha = 1$).

De gevonden α -waarden zijn dan ook niet te vergelijken met de α -waarden die voor zwakke elektrolyten uit de evenwichtsconstante berekend kunnen worden:



$$[A^+] = [B^-] = C\alpha \quad [AB] = C - C\alpha \quad \text{dus} \quad K = C \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\text{of met } C = \frac{1}{V} \quad K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Deze zgn Verdunningswet van Ostwald zegt, dat naarmate de verdunning toeneemt, α ook zal toenemen. Een dergelijk verband geldt niet voor sterke elektrolyten. Dat toch een α gevonden wordt, komt door associatie van tegen-

gesteld geladen ionen in (speciaal geconcentreerde) oplossingen van sterke elektrolyten. Hierdoor daalt de beweeglijkheid en daardoor het geleidingsvermogen. Ook zullen deze ion-clusters een zeker effect hebben op de kinetische werking van de moleculen waardoor verschijnselen als osmotische druk, Vpv e.d. afwijkingen zullen vertonen. Het gevolg is dat de op verschillende wijzen hiervoor bepaalde α -waarden niet noodzakelijk gelijk aan elkaar moeten zijn. Pas bij zeer grote verdunning naderen deze waarden elkaar.

Om allerlei formules waarin men concentraties gebruikt toch te kunnen gebruiken is het soms noodzakelijk het begrip *concentratie* te vervangen door het begrip *activiteit*.

Voor 0,1 N KCl zal zonder twijfel gelden $\alpha = 1$, doch men zal een fout maken als in formules $C_{K^+} = C_{Cl^-} = 0,1$ wordt ingevuld. Het blijkt dat bijv. de formule voor de Vpv voldoet als in plaats van de werkelijke concentraties C_{K^+} en C_{Cl^-} de fictieve waarden $a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,078$ worden ingevuld. Deze concentraties noemt men de activiteiten der ionen. De activiteiten zijn gerelateerd aan de concentratie via de activiteitscoëfficiënt f : $a = f \cdot C$

Voor zwakke elektrolyten is dit niet nodig, daar de oorspronkelijke theorieën van Ostwald en Arrhenius goed opgaan. De *schijnbare* ionisatiegraad is dan tevens de *werkelijke*.

par 30 Transportgetallen

Bij stroomgeleiding door een oplossing zullen niet slechts ionen ontladen worden aan de elektroden, maar ook zullen in de oplossing ionen zich verplaatsen.

Elektrolyseert men bijv. een $AgNO_3$ oplossing zolang 1 F (araday) (= 96500 C Coulomb = N elektronenladingen) is doorgevoerd, dan is er op de kathode precies 1 mol Ag neergeslagen. Als de anode van zilver was, dan is er tegelijkertijd bij de anode 1 mol Ag in oplossing gegaan.

Door een doorsnede door de oplossing is nu 96.500C lading gestroomd. Deze lading wordt voor een *deel* door ^{negatieve} ~~positieve~~ ionen naar de anoderuimte en voor een *ander deel* door ^{positieve} ~~negatieve~~ ionen naar de kathoderuimte getransporteerd.

Zie fig.34

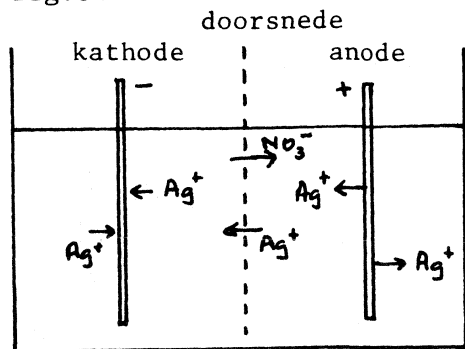


fig.34 \rightarrow Elektrische stroom in de cel.

Als aan de kathode 1 mol Ag^+ wordt ontladen, stroomt er door de doorsnede niet 1 mol Ag^+ van rechts naar links, maar minder.

Evenzo: als er bij de anode 1 mol NO_3^- wordt ontladen (1 mol Ag^+ in oplossing gaat), stroomt er bij de doorsnede minder dan 1 mol NO_3^- naar rechts.

Men verstaat nu onder het transportgetal van de zilverionen dat deel van de door een doorsnede in de vloeistof stromende lading dat inderdaad door de zilverionen door die doorsnede wordt getransporteerd (t_{Ag^+}).

Analoog geldt de definitie voor $t_{NO_3^-}$.

Uiteraard geldt steeds

$$t_{Ag^+} + t_{NO_3^-} = 1$$

Het is niet noodzakelijk dat $t_{Ag^+} = t_{NO_3^-}$. De loopsnelheden van verschillende ionen zullen i.h.a. verschillend zijn.

Fig.35 geeft een elektrolyse apparaat met gescheiden elektrode-ruimten waarin men het verloop van de ionconcentraties kan bepalen.

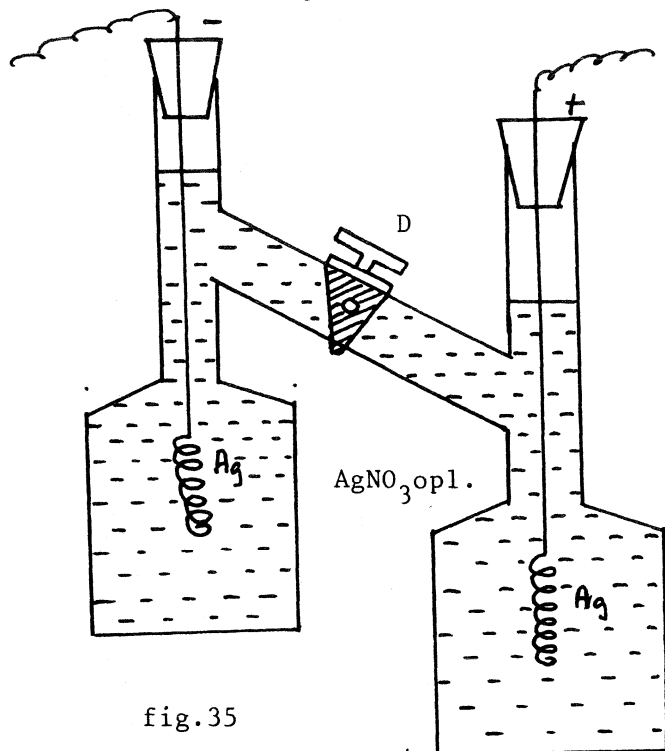


fig.35

van $1 - t_{Ag^+} = t_{NO_3^-}$ mol Ag^+ .

Er was een aanvoer via D van $t_{NO_3^-}$ mol NO_3^- . Zodoende is er intotaal $t_{NO_3^-}$ mol $AgNO_3$ in de anoderuimte bij gekomen.

Door analyse van de concentraties in de elektrode-ruimten kan men dus deze transportgetallen bepalen.

Stel dat in elk van de beide elektrode-ruimten precies 25 ml 0,02 N $AgNO_3$ aanwezig is en men gedurende enige tijd stroom heeft doorgeleid. Na sluiting van de kraan bij D worden de elektroden gewogen en de vloeistoffen geanalyseerd.

Als de hoeveelheid zilver in de kathoderuimte 0,0330 gram is en in de anoderuimte 0,0752 g, dan bedraagt dus de verandering aan zilver in ieder compartiment 0,0211 gram. De gewichtsvermeerdering van de kathode blijkt na weging 0,0402 g te bedragen. Dit houdt in dat er $\frac{0,0402}{107,88}$ F lading is doorgevoerd.

Een deel $t_{NO_3^-}$ van deze lading komt voor rekening van de verandering van

Door dit apparaat leidt men 1 F. In K wordt neergeslagen 1 mol Ag. Aangevoerd via D t_{Ag^+} mol Ag^+ .

Het verlies aan Ag^+ is dus $1 - t_{Ag^+}$ mol Ag^+

Evenzo: afgevoerd bij D $t_{NO_3^-}$ mol NO_3^- . Het totale verlies uit de kathoderuimte is (daar $1 - t_{Ag^+} = t_{NO_3^-}$)

$$t_{NO_3^-} \text{ Mol } AgNO_3.$$

In A wordt in oplossing gebracht: 1 mol Ag^+ en weggevoerd bij D: t_{Ag^+} mol Ag^+ .

Er is dus een winst aan zilver

de hoeveelheid AgNO_3 in de beide elektrode-ruimten. Aan zilver bedraagt deze verandering: $\frac{0,0402}{107,88} \times t_{\text{NO}_3^-} \times 107,88$.

Blijkens het bovenstaande is dit gelijk aan 0,0211 g, zodat $t_{\text{NO}_3^-} = 0,524$ en dus $t_{\text{Ag}^+} = 0,476$.

Uiteraard geven de transportgetallen slechts een relatief beeld van de ionbeweeglijkheid. De absolute waarde van de beweeglijkheid van iedere ionsoort kan men leren kennen uit de waarden voor λ_∞ van de elektrolyten.

Als we bedenken dat een *geleidingsvermogen* een stroomsterkte is, gemeten bij een eenheid potentiaalverschil, kunnen we λ_∞ in verband brengen met de stroming van ionen. Een stroomsterkte is immers de een hoeveelheid lading die per tijdseenheid wordt doorgevoerd.

Dus: χ is gelijk aan de hoeveelheid lading die per sec. door 1 m^2 stroomt bij 1 V/m potentiaalverschil. λ_∞ is dan diezelfde hoeveelheid, onder gelijke omstandigheden als de concentratie van de oplossing 1 kEq/m^3 bedraagt (en $\alpha = 1$).

We kunnen deze hoeveelheid berekenen:

Stel dat de kationen onder bovenvermelde omstandigheden een snelheid v_+ m/sec hebben. Dan is het aantal kationen wat per sec door 1 m^2 stroomt gelijk aan de hoeveelheid ionen die in $v_+ \text{ m}^3$ zit.

Een oplossing met 1 kEq/m^3 n-waardige ionen, bevat $1000 \frac{N}{n}$ ionen per m^3 , dus in $v_+ \text{ m}^3$ zit $1000 \cdot v_+ \cdot \frac{N}{n}$ kationen.

De totale doorgevoerde lading is dan $1000 v_+ \frac{N}{n} n \cdot e = 9,65 \cdot 10^7 v_+$ Coulomb. Voor de anionen geldt een analoge afleiding, zodat dus de totale hoeveelheid lading die per seconde door 1 m^2 stroomt gelijk is aan

$$= 9,65 \cdot 10^7 \cdot (v_+ + v_-)$$

De grootheden v_+ en v_- zijn ionbeweeglijkheden en hebben een dimensie van m/sec per V/m, dus $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

Men schrijft deze vergelijking meestal als

$$\lambda_\infty = l_+ + l_-$$

l_+ en l_- zijn de *equivalent geleidbaarheden* van resp. kationen en anionen.

Nu kunnen we de transportgetallen ook verwerken. Volgens de definitie geldt:

$$t_+ = \frac{l_+}{l_+ + l_-} \quad \text{en} \quad t_- = \frac{l_-}{l_+ + l_-} \quad \text{dus} \quad \frac{t_+}{t_-} = \frac{l_+}{l_-}$$

λ_∞ (dus $l_+ + l_-$) kan bepaald worden voor sterke elektrolyten. Ook t_+ en t_- kan men meten. Hieruit vindt men dan gemakkelijk l_+ en l_- . Heeft men eenmaal een aantal l_+ of l_- waarden, dan kan men gemakkelijk dergelijke waarden van andere ionen vinden door van de λ_∞ waarden van de juiste ionenparen (zouten) l_+ of l_- af te trekken. Zo kan een lijst van l_+ en l_- waarden worden aangelegd waaruit men λ_∞ waarden voor zwakke elektrolyten (die niet te meten zijn) kan afleiden.

$$C_{\text{water}} = \frac{1000 \text{ gr/Liter}}{18 \text{ gr/mol}}$$

De viscositeit van de oplossing heeft een belangrijke invloed op λ_{∞} . Verhoging (bv. door toevoeging van glucose) levert een lagere λ_{∞} door belemmering van de beweeglijkheid der ionen. Bij verlaging van de viscositeit (bijv. door toevoeging van methanol of aceton) wordt λ_{∞} groter.

Verschillen in de beweeglijkheden van verschillende ionen vinden hun oorzaak in verschil in hydratatie van de ionen. Het kleine Li^+ ion heeft een veel groter elektrisch veld dan K^+ , daardoor betere hydratatie (omstreeks 13 H_2O per Li^+ tegen omstreeks 4 H_2O per K^+ in 1 mol/l)

Is λ_{∞} van een zwakke elektrolyt uit een tabel van l_+ en l_- waarden berekend, dan volstaat een λ_v meting om door middel van $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ de dissociatiegraad te bepalen.

Voor sterke elektrolyten kan men met χ metingen bijv. de oplosbaarheid bepalen (voor slecht oplosbare elektrolyten, want grote verdunning noodzakelijk)

Daar $\alpha = 1$, zal $\lambda_v = \lambda_{\infty}$ en $\lambda_v = \frac{\chi}{c}$ dus $c = \frac{\chi}{1_+ + 1_-}$.

par 31 Geleidingsvermogen van water

Voor het geleidingsvermogen van water vindt men $\chi = 5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

We bekijken het evenwicht: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

In zuiver water is $C = \frac{1000}{18} \text{ mol/l}$. Dus $\lambda = \frac{\chi}{C} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{1000/18}$.

Uit tabellen blijkt $\lambda_{\infty} = l_{\text{H}_3\text{O}^+} + l_{\text{OH}^-} = 31,5 + 17,4 = 48,9$ zodat

$\alpha = \frac{\lambda}{48,9} = \frac{18}{1000} \cdot 10^{-7}$. De concentratie der H_3O^+ ionen wordt dus:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Bij 22°C vindt men voor het ionenprodukt $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ de waarde 10^{-14} (in zuiver water is $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$)

Bij hogere temperatuur neemt de ionisatie van water toe, waardoor $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $[\text{OH}^-]$ groter worden. Het gevolg is dat de pH van zuiver water bij toenemende temperatuur daalt: bij 100°C bijna pH = 6

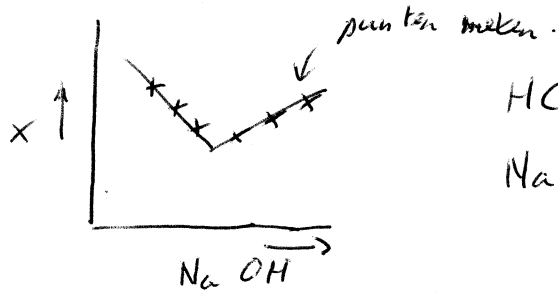
par 32 Conductometrische titraties

Op de grote beweeglijkheid van H_3O^+ en OH^- ion berust het gebruik van meting van het geleidingsvermogen bij titraties.

Door gemeten χ waarden in grafieken uit te zetten tegen toegevoegde hoeveelheden reagens kan men equivalentiepunten bepalen. De fig. 36, 37, 38 en 39 geven een aantal van dergelijke titraties.

Sterk HCl met sterk NaOH (fig. 36)

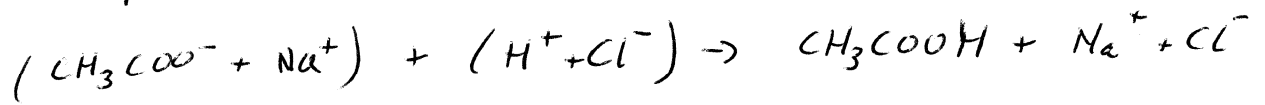
In het neutralisatiepunt is een minimum, daar alle snelle H_3O^+ ionen door OH^- zijn geconsumeerd. Na het equivalentiepunt krijgt men (naast Na^+ en Cl^- ionen) weer snelle OH^- ionen in de oplossing, waardoor χ weer toeneemt.



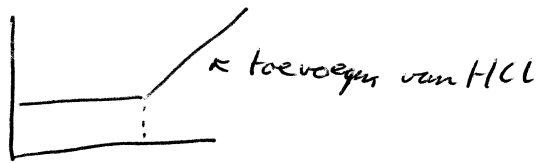
HCl in oplossing.
NaOH toevoegen

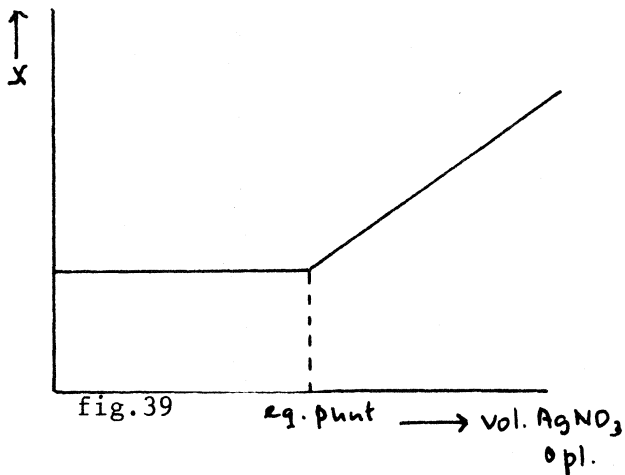
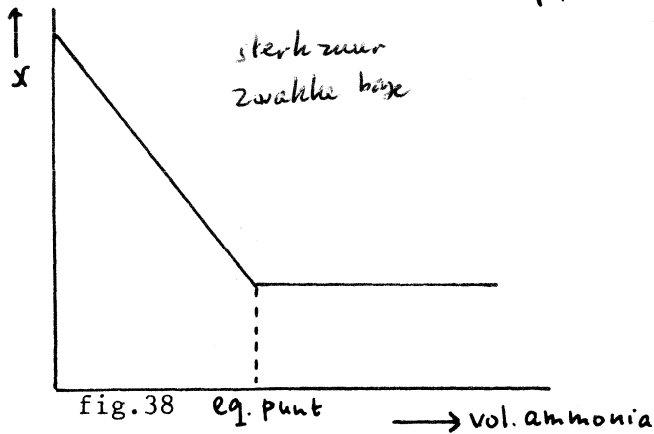
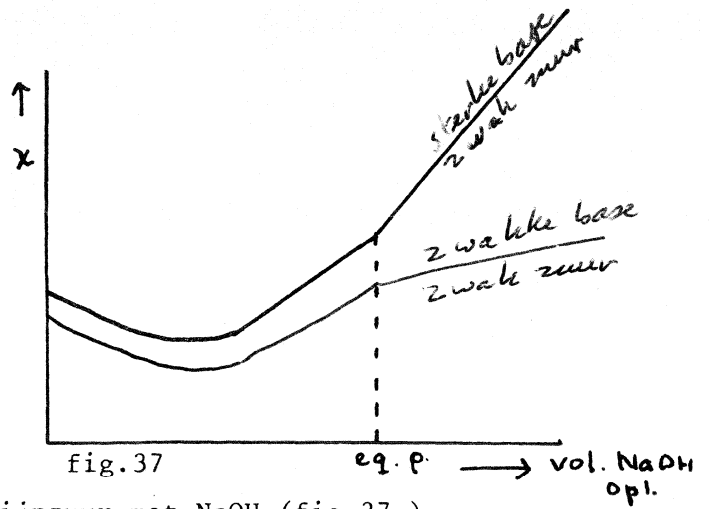
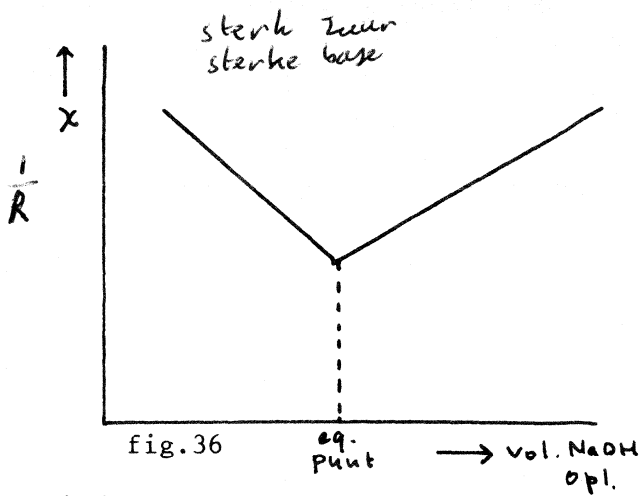
praktijk $[NaOH] : [HCl] = 10 : 1$
2 in 1 verdunning.

Verdringsreactie



natriumacetaat + HCl \rightarrow azijnzuur + NaCl





Azijnzuur met NaOH (fig. 37)

Aanvankelijk daalt K door wegneming der (weinig aanwezige) H_3O^+ ionen; een stijging treedt daarna op door vorming van sterke elektrolyt: Na-acetaat. Na het equivalentiepunt weer sterkere stijging door o.a. overmaat OH^- ionen.

Zoutzuur met zwakke base (fig. 38)

(bijv. NH_4OH). Na de neutralisatie treedt geen stijging van X meer op omdat de ionisatie van de zwakke base gering is en bovendien door de overmaat NH_4^+ ionen wordt teruggedrongen.

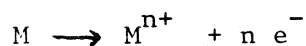
Neerslagtitratie NaCl met $AgNO_3$ (fig. 39)

Bij de neerslagvorming ($AgCl$) verandert er weinig: Cl^- wordt vervangen door NO_3^- . Hierdoor blijft K nagenoeg gelijk. Na het neutralisatiepunt komen er extra Ag^+ en NO_3^- ionen in de oplossing; daardoor weer een stijging van K .

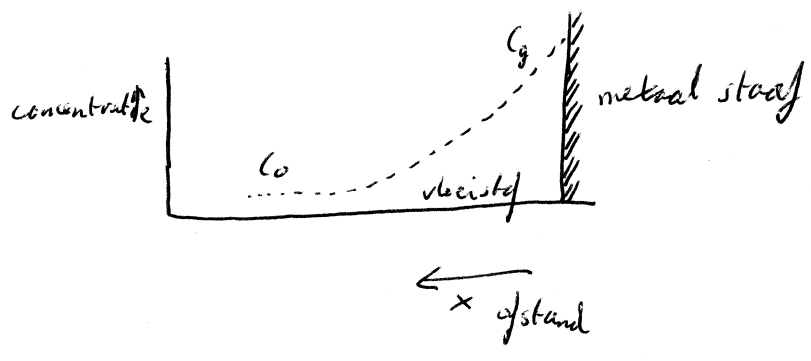
par 33 De formule van Nernst

Een metaalstaaf geplaatst in een vloeistof, zendt in meerdere of mindere mate metaalionen in de vloeistof en laadt zichzelf daarbij negatief. In wat volgt nemen we aan dat de vloeistof water is.

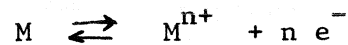
De metaalionen in de oplossing zullen door de vloeistofmoleculen in meerdere of mindere mate *gesolvateerd* worden. Bij water zijn de metaalionen steeds *gehydrateerd*, hoewel we dit in de volgende vergelijkingen niet aangeven. Het proces dat optreedt aan het metaaloppervlak is:



Op zeker moment is het ladingsverschil tussen de staaf en de oplossing zò



groot geworden dat er per tijdseenheid evenveel metaalionen in oplossing gaan, als er uit de oplossing weer op de staaf neerslaan. Er is nu een evenwichtssituatie ontstaan:



We kunnen dit evenwicht beïnvloeden, door lading uit de metaalstaaf te laten wegvloeien; in dat geval schuift het evenwicht naar rechts. Voegt men aan de oplossing een oplosbaar M^{n+} zout toe, dan verhoogt men $[M^{n+}]$; het gevolg is een verschuiving naar links. Deze verschuiving kan zó groot zijn, dat er *extra* metaalionen op de staaf terecht komen. De staaf heeft zich dan positief opgeladen.

Het is duidelijk dat er een bepaalde concentratie aan M^{n+} in de oplossing zal bestaan, waarbij de staaf *netto* juist geen M^{n+} uitzendt of opneemt. Deze grensconcentratie is voor ieder metaal verschillend.

Figuur 40 geeft een beeld van een Zn-staaf geplaatst in een oplossing van $ZnSO_4$, waarin de Zn^{2+} concentratie kleiner is dan de grensconcentratie voor Zn. Het gevolg is uitzending van Zn^{2+} en negatief opladen van de staaf. De verdeling van de Zn^{2+} ionen in de oplossing is onderworpen aan twee effecten:

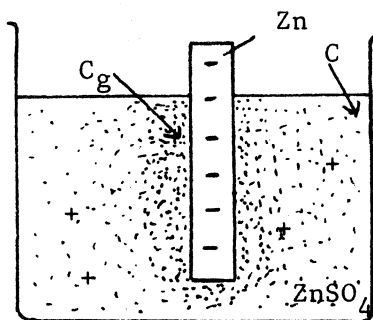


fig. 40

1. Het effect van het elektrisch veld van de staaf t.o.v. de oplossing en
2. Het effect van de warmtebeweging van de moleculen.

Het resultaat is een geleidelijke concentratietoename naar de staaf toe. Bij evenwicht is aan de grens van de oplossing, vlak bij de Zn-staaf de concentratie van Zn^{2+} juist de grensconcentratie: C_g . Op grote afstand is de Zn^{2+} concentratie gelijk aan die van de oplossing, voordat de Zn-staaf er ingestoken werd: C .

Op de verhouding van de beide concentraties C_g en C is de Maxwell-Boltzmann formule van toepassing:

$$\frac{C_g}{C} = \exp \left(- \frac{U_g - U_o}{kT} \right)$$

Het energieverval $U_g - U_o$, is de arbeid die men moet toevoeren als een Zn^{2+} ion van ver uit de oplossing naar het oppervlak van de staaf gebracht wordt.

Daar de staaf negatief is, is dit dus een negatief bedrag.

Als het potentiaalverschil tussen deze beide plaatsen gelijk is aan

$$\Delta V = V_g - V_o,$$

dan is dit energieverval

$$U_g - U_o = \frac{2F}{N} \cdot \Delta V$$

waarbij $\frac{2F}{N}$ de lading van het tweewaardige Zn^{2+} ion is.

Deeltje zal door staaf worden aangetrokken, er komt dus energie vrij: dus deeltje verliest die vrijkomende energie: $U_g - U_0 = \text{negatief}$

voor potentiaal verschil $\Delta V = V_j - V_0$ is
 energie verschil: $\Delta V \cdot \text{lading}$

$$U_g - U_0 = \frac{nF}{N} \Delta V \quad F = \text{Faraday} = 96.600 \text{ C}$$

(lading 1 mol elektronen)

$$\frac{C_j}{C_0} = \exp\left(-\frac{nF}{N} \Delta V \cdot \frac{1}{kT}\right)$$

$$Nk = R \quad (\text{gas constante})$$

$$= \exp\left(\frac{-nF \Delta V}{RT}\right)$$

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_j} \quad \text{voor } 25^\circ\text{C} \quad \frac{RT}{F} = 59 \text{ mV}$$

$$\Delta V = \frac{2,303}{n} \frac{RT}{F} \log \frac{C_0}{C_j}$$

C_j = concentratie aan metaal grens

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{RT}{nF} \ln C_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_j \\ &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0 \end{aligned}$$

We kunnen geen absolute potentiealen meten
 alleen potentiaal verschillen

Om onderdwing te kunnen meten
 stellen we $E_0 = \phi, \phi\phi$

Ingevuld in de Maxwell-Boltzmann vergelijking:

$$\frac{C_g}{C} = \exp\left(-\frac{2F}{N} \cdot \frac{\Delta V}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{2F \cdot \Delta V}{RT}\right)$$

Hieruit volgt dat

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C}{C_g}$$

In het algemeen is voor een n-waardig ion deze vergelijking:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_g}$$

C_g is steeds de grensconcentratie, karakteristiek voor het beschouwde metaal.

ΔV is het spanningsverschil tussen staaf en oplossing.

Deze formule is die van *Nernst* voor de potentiaalsprong tussen een metaal en een oplossing van zijn ionen.

Bij 18°C is deze formule: $\Delta V = \frac{0,0577}{n} \log \frac{C}{C_g}$

Bij 25°C $\Delta V = \frac{0,0591}{n} \log \frac{C}{C_g}$

Daar C_g een voor ieder metaal karakteristieke grootte is, onafhankelijk van de concentratie in de oplossing, schrijft men de vergelijking vaak als:

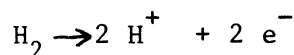
$$\Delta V = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \text{ waarin per definitie}$$

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_g}$$

Directe meting van de grensconcentraties van de verschillende metalen is niet mogelijk, daar we niet het potentiaalverschil tussen de metaalstaaf en de oplossing kunnen meten zonder een tweede electrode te gebruiken. Deze zal in de oplossing gestoken ook een potentiaalverschil opleveren. Hetgeen men dan meet is *het verschil van twee potentiaalsprongen*.

De absolute waarde van E_0 , de *electrochemische normaalpotentiaal*, kan daardoor niet bepaald worden. Wel kan men bij combinaties van dergelijke potentiaalsprongen, verschillen van E_0 -waarden voor de metalen bepalen.

Nernst stelde voor om het systeem:



als basis voor de electrode potentialen te kiezen. Het bleek nl dat, indien

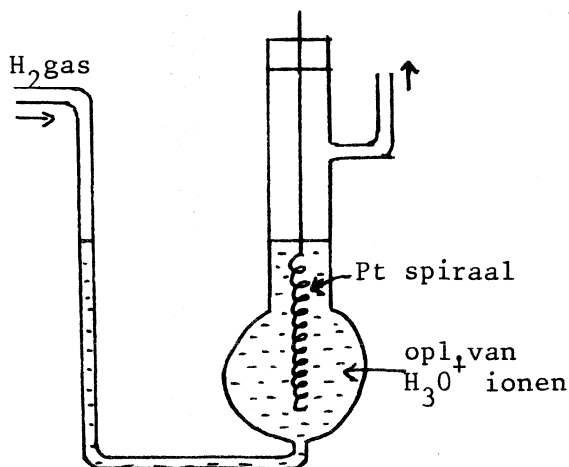
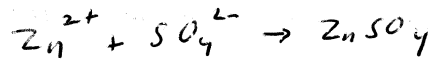
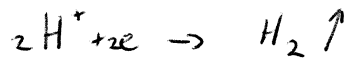
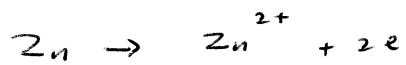


fig.41

men een opstelling kiest zoals in fig. 41, er een zgn *waterstof-electrode* ontstaat. Het platina blijkt waterstof te adsorberen, waarna de platinaspiraal zich gedraagt als een waterstofelectrode.

Per definitie kiest men nu, als *nulpunt* bij potentiaal-metingen de potentiaal van een waterstofelectrode waarbij waterstofgas met een druk van 1 atm langs een Pt-spiraal geleid wordt, door een oplossing waarin de concentratie der H_3O^+ ionen 1 mol/l is.

Volta Element



koper electrode wordt negatiever : batterij spanning daalt

$$V_{\text{Cu}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^+]_{\text{grens}}}$$

↳ wordt kleiner door de diffusie van zink naar de koper electrode

Men kiest dus $E_o(H_2) = 0 \text{ V}$.

par 34 Electrochemische elementen

Een combinatie van twee electrode-potentialen noemt men een electrochemisch element.

Bekend is bv. het *element van Volta* : een staafje koper en een staafje zink, geplaatst in een oplossing van zwavelzuur (fig 42).

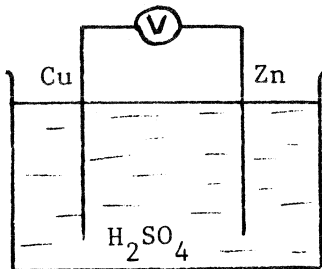


fig.42

Het potentiaalverschil tussen de Cu-staaf en de oplossing, verschilt van dat tussen de Zn-staaf en de oplossing, vandaar dat men met de voltmeter een potentiaalverschil tussen de metaalstaven kan registreren.

Een ander bekend element is het *element van Daniell*, fig 43.

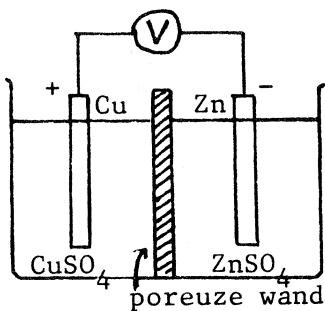


fig.43

Een Cu-staaf, geplaatst in een CuSO_4 oplossing, via een poreuze wand in contact met een Zn-staaf in een ZnSO_4 oplossing.

Het door de voltmeter aangewezen spanningsverschil (bronspanning van de cel of het element) kunnen we als volgt berekenen :

Voor de Cu-electrode geldt: $\Delta V_{\text{Cu}} = E_o(\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}^{2+}}$

Voor de Zn-electrode geldt : $\Delta V_{\text{Zn}} = E_o(\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}^{2+}}$

Stel dat beide concentraties $C_{\text{Cu}^{2+}}$ en $C_{\text{Zn}^{2+}}$ 1 mol/l zijn, dan zal, daar $\ln 1 = 0$:

$$\Delta V_{\text{Cu}} = E_o(\text{Cu}) \quad \text{en} \quad \Delta V_{\text{Zn}} = E_o(\text{Zn})$$

In een tabel voor normaalpotentialen vindt men: $E_o(\text{Cu}) = + 0,34$ (voor de reactievergelijking $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$) en $E_o(\text{Zn}) = - 0,76$ ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$) Deze getallen willen zeggen dat een Zn-staaf gestoken in een 1 mol/l Zn^{2+} oplossing nog even Zn^{2+} ionen uitzendt en zich negatief oplaadt. Een Cu-staaf gestoken in een 1 mol/l Cu^{2+} , neemt wat Cu^{2+} ionen op: blijkbaar is de grensconcentratie voor Cu reeds overschreden met de 1 mol/l Cu^{2+} oplossing; de Cu-staaf wordt positief ten opzichte van de oplossing.

Als we aannemen dat er geen potentiaalverschil bestaat over de poreuze wand, dan is het potentiaalverschil tussen de elektroden dus :

$$V_{\text{bron}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ Volt}$$

$$\Delta V = 30 \text{ mV} \cdot \log \frac{[C_1]}{[C_2]}$$

by $C_1 = 10 \times C_2$: $\Delta V = 30 \text{ mV}$

voc. 1 V : $C_1 = 10^{30} C_2$

} niet bereikbaar

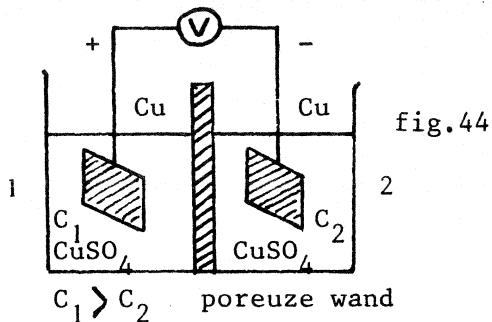


Fig. 44 geeft een schema van een zgn *concentratie element* : twee koperelectroden in CuSO_4 oplossingen van ongelijke concentratie.

Voor de electrode in compartiment 1 geldt:

$$\Delta V_1 = E_o + \frac{RT}{2F} \ln[C_1]$$

en voor die in 2:

$$\Delta V_2 = E_o + \frac{RT}{2F} \ln[C_2]$$

Opnieuw veronder-

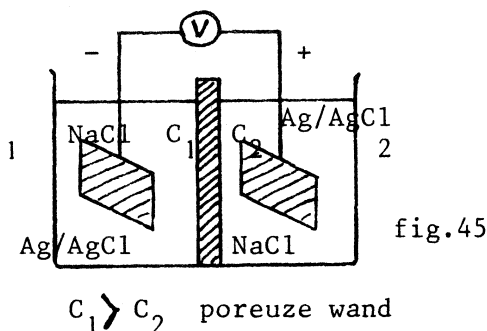
stellen we dat er geen potentiaalverschil bestaat over de poreuze wand, dus

dat $V_{(\text{CuSO}_4)}^1 = V_{(\text{CuSO}_4)}^2$. De gemeten bronspanning is dan :

$$V_{\text{bron}} = \Delta V_1 - \Delta V_2 = \frac{RT}{2F} \ln[C_1] - \frac{RT}{2F} \ln[C_2] = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_1]}{[C_2]}$$

Om er voorte zorgendat V_{bron} positief is, moet er achter het \ln teken een getal groter dan 1 staan. In dit geval is dat correct, want $C_1 > C_2$. Electrode 1 zal ook steeds positief zijn t.o.v. electrode 2, hoe deze concentraties ook liggen t.o.v. de grensconcentratie van koper. Electrode 1 is daarom ook de anode en electrode 2 de kathode.

Ook concentratie elementen, waarbij de concentratie der *anionen* bepalend is zijn te construeren, zgn. *anionische concentratie elementen*. Men moet dan eenvoudig twee zgn. *anionische electroden* met elkaar combineren, zie fig 45.



Men neemt Ag elektroden (plaatjes) die bedekt worden met een laagje (zeer onoplosbaar!) AgCl . De hoeveelheid Ag^+ ionen, door de electroden in de oplossing gezonden, is afhankelijk van de Cl^- concentratie in deze oplossing en wordt bepaald door de vergelijking:

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{L(\text{AgCl})}{C_{\text{Cl}^-}} \leftarrow \text{oplosbaarheids product}$$

$$\Delta V_1 = E_o(\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}^+}^1 = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{C_{\text{Cl}^-}^1}$$

$$\Delta V_2 = E_o(\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}^+}^2 = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{C_{\text{Cl}^-}^2}$$

Weer veronderstellen we, dat de potentiaal van de beide NaCl oplossingen links en rechts van de poreuze wand gelijk is. We vinden dan:

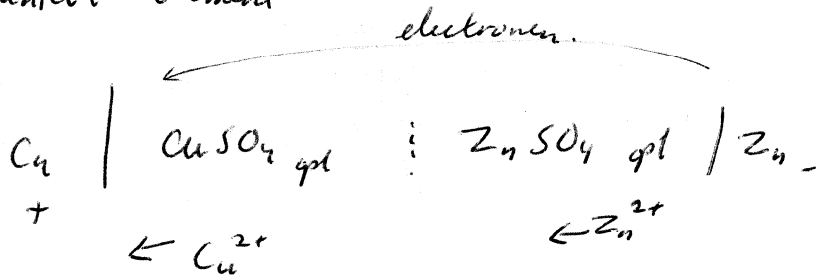
$$\Delta V_1 - \Delta V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-}^2}{C_{\text{Cl}^-}^1}$$

daar $C_{\text{Cl}^-}^1 > C_{\text{Cl}^-}^2$ is de logarithme negatief; het verschil $\Delta V_1 - \Delta V_2$ is negatief. De bronspanning van de cel is dus : $V_{\text{bron}} = \Delta V_2 - \Delta V_1$

en electrode 2 is anode en 1 de kathode.

Een zeer bekende anionische electrode is de kalomel-electrode. De potentiaal-sprong ontstaat hier door de aanraking van kwik met een KCl -oplossing die verzadigd is met kwik(I)-chloride (Hg_2Cl_2 - kalomel). Men kent zg verzadigde

Daniell element



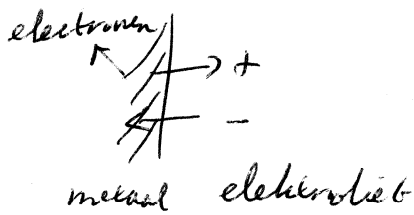
Stroom tegengesteld aan elektronen stroom.

Europese conventie (voor EMK teken)

By pos EMK gaan positieve ionen door de cel van rechts naar links

Rechter electrode is elektronen bron

(Amerikaans : omgekeerd)

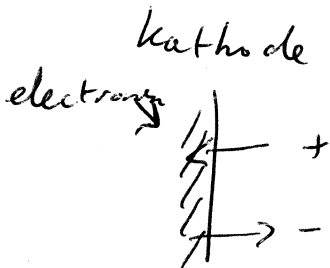


Anode oxydatie

Zn electrode

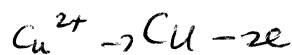


Anode stroom $i > 0$



kathode reductie

Cu electrode



Positieve EMK

cell : kathode | --- | --- | anode

$$EMK = E = i(R_i + R_u)$$

klein spanning $E_k = i R_u$

$R_i \approx \phi \rightarrow E_k \approx E$

$$E_k = E \frac{R_u}{R_i + R_u}$$

normale, of 0,1 normale kalomel elektroden, al naar gelang de gebruikte KCl oplossing een verzadigde, normale of 0,1 normale oplossing is.

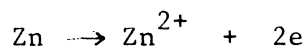
Kalomel elektroden worden vaak gebruikt in meetopstellingen ter bepaling van potentialen van diverse chemische reacties.

par 35 Tekenconventies

Er zijn sedert jaren reeds twee tekenconventies voor electrodepotentialen in gebruik. Gewoonlijk worden beide aangeduid met: de Europese Conventie (EC) en de Amerikaanse Conventie (AC). Internationaal heeft de laatste vooral veel toepassing gevonden. In Europese leerboeken wordt gewoonlijk nog steeds de Europese Conventie toegepast.

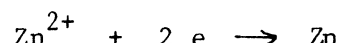
Het verschil tussen beide systemen uit zich soms in een *verschil in teken* van de potentialen. Doch dit is slechts het resultaat van twee totaal verschillende benaderingen.

Om dit te illustreren bezien we de reactie:



We beschouwen nu de elektrode waaraan dit plaatsvindt. Volgens de EC kennen we aan de standaardpotential de waarde $-0,763$ Volt toe (relatief aan de standaard-waterstof-elektrode); immers, zo redeneert men, onder praktische omstandigheden laadt de elektrode zich negatief (tracht maar eens uit te rekenen hoe groot de Zn^{2+} concentratie zou moeten zijn om te bereiken dat zich netto Zn^{2+} ionen op de staaf gaan afzetten, dus dat de staaf positief wordt).

Volgens de AC is deze waarde echter $+0,763$ Volt. Het verschil lijkt 'slechts' een tekenverschil. Beschouwen we echter de reactie:



dan is volgens de EC voor deze situatie de E_0 waarde nog steeds $-0,763$ Volt:

In de EC is de standaardpotential een *invariabele* grootte. Volgens de AC is de E_0 voor deze reactie echter $-0,763$ Volt. Dat wil dus zeggen dat het teken van het Zn/Zn^{2+} systeem negatief is als we de reactie schrijven als een *reductie*, doch positief als we de reactie schrijven als een *oxidatie*. In de AC is de standaardpotential een *bivariante* grootte.

Het verschil zit hem in het feit dat de EC de standaardpotential van de elektrode meet in tegenwoordigheid van Zn^{2+} in oplossing. Experimenteel vindt men dan altijd de waarde $-0,763$ Volt, *onafhankelijk* ervan of we de reactie schrijven als een oxidatie of een reductie. *Om deze reden* neemt de EC de invariante grootte $-0,763$ Volt aan voor deze potential.

Aan de andere kant is het bekend dat de reactie van Zn tot Zn^{2+} ionen in tegenwoordigheid van zuur spontaan verloopt: de reactie is exotherm. De verandering van de *vrije energie* van het systeem is negatief.

De thermodynamica leert dat er een verband bestaat tussen de verandering van

de vrije

energie en de bronspanning van een electrochemisch element. De E_{\circ} van een electrode (halve element-reactie) is gerelateerd aan die verandering van de vrije energie van deze halve elementreactie. Het verband is:

$$\Delta F_{\circ} = - n.F.E_{\circ}$$

ΔF_{\circ} = verandering vrije energie onder standaard omstandigheden (conc. $Zn^{2+} = 1$)

n = lading ion

F = lading van N e (faraday)

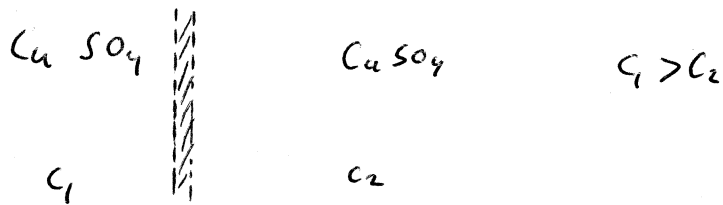
E_{\circ} = standaardpotentiaal

Het is duidelijk dat, als voor $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ een negatieve ΔF_{\circ} geldt, E_{\circ} voor deze (half)reactie positief moet zijn. Zou men de omgekeerde reactie beschouwen $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ dan zou ΔF_{\circ} positief zijn en daardoor E_{\circ} negatief.

Het verschil is dus dat de EC betrekking heeft op de *experimenteel* waarneembare *electrostatistische potentiaal* terwijl de AC betrekking heeft op thermodynamische eigenschappen van een bepaalde (half)reactie.

Men lost overigens het probleem niet op door af te spreken dat $\Delta F_{\circ} = + n.F.E_{\circ}$. Dit leidt tot overeenkomst in teken, zolang men de halfreacties blijft schrijven als *oxidatiereacties* met de electronen rechts. Toch zou de AC nog steeds leiden tot een *bivariante* grootheid en de EC tot een *nonvariante* grootheid. IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) beveelt de term 'electrode potentiaal' aan voor de EC en reserveert voor de AC de term 'electromotorische kracht van een halfcelreactie'.

Door de reacties waarop de AC-waarden gebaseerd zijn steeds te schrijven als reductie reacties krijgt men in ieder geval overeenstemming tussen de tekens der grootheden.



Cu^{2+} ionen diffunderen lang zamer dan SO_4^{2-}

Dus opt 1 wordt iets positief. (rest Cu^{2+})

" 2 " " negatief (overmaat SO_4^{2-})

Dat werkt door op de EMK die groter is dan de berekende EMK

krachten op diff ion

1- diffusie kracht $\sim \frac{dc}{dx}$

2- electrostatische kracht $\sim \frac{dV}{dx}$

Diffusie kracht kunnen we berekenen via osmotische druk

$c_1 > c_2$ osm druk rechts lager dan links: dit verschil

$$d\pi = 1000 RT dC \left[(\text{ml/L}) \int C \text{ in mol/liter} \right]$$

verschil in druk.

Bij het berekenen van een aantal potentialen hebben wij in par 34 aangenomen dat er over een poreuze wand geen potentiaalverschil bestond. Dit is echter meestal onjuist. Het verschil bestaat doordat verschillende ionen bij gelijke concentraties verschillende diffusiesnelheden bezitten. In het voorbeeld van het CuSO_4 concentratie element diffunderen de Cu^{2+} ionen iets langzamer dan de SO_4^{2-} ionen door de poreuze wand. Het gevolg is dat oplossing 2 iets negatief wordt, terwijl opl. 1 iets positief blijft. De gemeten EMK is in dit geval daardoor iets groter dan de berekende.

Voor de berekening van deze potentiaal bekijken we in fig. 46 een cilindertje

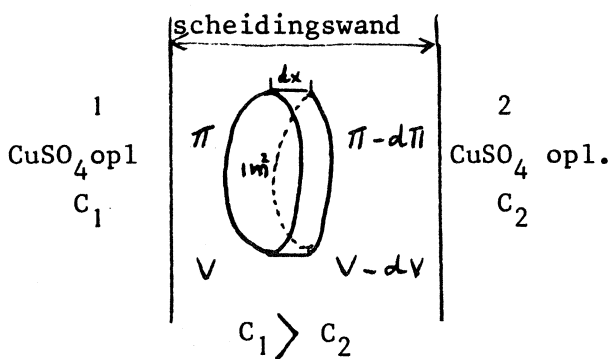


fig.46

in de poreuze wand, loodrecht op de diffusie richting.

Op een diffunderend ion werken twee krachten:

1. de diffusiekracht
2. de electrostatische kracht tgv het optredende potentiaalverschil.

De eerste berekenen we door te bedenken

dat de osmotische druk links en rechts van het cilindertje verschillend is; en wel daar $C_1 > C_2$ is de osmotische druk π aan de rechterkant een bedrag $d\pi$ minder. Dit bedrag is gerelateerd aan het concentratieverschil via de formule voor de osmotische druk:

$$d\pi = 1000 RTdC \quad (\text{MKs eenheden})$$

Dit verschil in druk (in N.m^{-2}) op een standaardoppervlak van 1 m^2 is gelijk aan de *diffusiekracht* (kracht = druk x oppervlak) op het cilindertje. Als we weten hoeveel moleculen het cilindertje bevat, kunnen we de diffusiekracht per molecuul of ion uitrekenen.

Zowel van Cu^{2+} als van SO_4^{2-} zijn er per liter C.N ionen, dus per cilinder met inhoud $dx \text{ m}^3$ zijn er $1000 \cdot \text{C.N.} \cdot dx$ ionen. De diffusiekracht per ion is dan

$$K' = \frac{d\pi}{1000 \text{CN} dx} = - \frac{RT}{\text{CN}} \cdot \frac{dC}{dx}$$

De concentratiegradiënt $\frac{dC}{dx}$ is negatief in de richting van de diffusiekracht, vandaar het - teken. Deze afleiding geldt zowel voor de Cu^{2+} als voor de SO_4^{2-} ionen.

De electrostatische kracht berekenen we als volgt:

Daar bij de diffusie de Cu^{2+} ionen iets bij de SO_4^{2-} ionen achterblijven, ontstaat er ter weerszijden van de cilinder een potentiaalverschil van dV Volt. De arbeid om een positief ion van links naar rechts door de cilinder te voeren is:

$$- n.e.dV \text{ Joule}$$

De electrostatische kracht op het ion (arbeid = kracht x weg) zal over de kleine afstand dx constant zijn en gelijk aan

$$K'_+ = - n.e. \frac{dV}{dx} \text{ Newton ; voor een negatief ion wordt}$$

dit :

$$K''_- = + n.e. \frac{dV}{dx} \text{ Newton.}$$

De totale kracht op de ionen wordt dan:

$$K_+ = K' + K''_+ = - \frac{RT}{\text{CN}} \frac{dC}{dx} - n.e. \frac{dV}{dx}$$

$$K_- = K' + K''_- = - \frac{RT}{\text{CN}} \frac{dC}{dx} + n.e. \frac{dV}{dx}$$

Het gevolg van deze krachten is een versnelling van de ionen. Er is echter nog de wrijvingskracht. Volgens *Stokes* is deze kracht evenredig met de snelheid van het deeltje. Deze snelheid wordt constant (versnelling nul) als de wrijvingskracht gelijk wordt aan de aandrijvende kracht. Dus daar $K = f \cdot w$ (waarin w = snelheid en f = wrijvingscoëfficiënt) kunnen we schrijven:

$$w_+ = \frac{1}{f_+} \left(- \frac{RT}{\text{CN}} \frac{dC}{dx} - n.e. \frac{dV}{dx} \right) \text{ en}$$

$$w_- = \frac{1}{f_-} \left(- \frac{RT}{\text{CN}} \frac{dC}{dx} + n.e. \frac{dV}{dx} \right)$$

Als na het opbouwen van de diffusiepotentiaal deze constant geworden is en er sprake is van een evenwicht zullen er steeds gelijke hoeveelheden positieve en negatieve ionen diffunderen, dus dan is $w_+ = w_-$

Hieruit is $\frac{dV}{dx}$ te berekenen ; maar eerst moeten we f_+ en f_- afleiden.

Op blz 49 is afgeleid hoe de equivalent geleidbaarheden der ionen in getalwaarde gelijk zijn aan de hoeveelheid lading die per sec. door 1 m^2 stroomt bij een potentiaalverval van 1 V/m , als de concentratie van de oplossing 1 kEq/m^3 bedraagt. We hebben gezien dat voor de positieve ionen geldt:

$$l_+ = 1000 \cdot v_+ \cdot N \cdot e$$

Een dergelijke betrekking geldt ook voor de negatieve ionen.

Bij een electrolyse geldt : ionsnelheid = $\frac{\text{kracht op ion}}{\text{wrijvingscoëfficiënt}}$. Bij een potentiaalverval van $\frac{dV}{dx} = 1$ zal dus

$$\text{dus} \quad \frac{1}{f_+} = \frac{v_+}{ne} = \frac{l_+}{1000Nne^2} \quad \text{en} \quad \frac{1}{f_-} = \frac{l_-}{1000Nne^2}$$

invullen in w_+ en w_- geeft:

$$w_+ = \frac{1}{1000Ne} \left(- \frac{l_+ RT}{CNne} \cdot \frac{dC}{dx} - l_+ \frac{dV}{dx} \right)$$

$$w_- = \frac{1}{1000Ne} \left(- \frac{l_- RT}{CNne} \cdot \frac{dC}{dx} + l_- \frac{dV}{dx} \right)$$

met $w_+ = w_-$ komt men dan tot

$$l_+ \frac{RT}{CNne} \frac{dC}{dx} + l_+ \frac{dV}{dx} = l_- \frac{RT}{CNne} \frac{dC}{dx} - l_- \frac{dV}{dx} \quad \text{zodat}$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{RT}{CNne} \frac{dC}{dx} \cdot \frac{l_- - l_+}{l_- + l_+}$$

$$\text{en} \quad dV = - \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \cdot \frac{RT}{Nne} \cdot \frac{dC}{C}$$

Integreren over de hele wanddikte:

$$V_{\text{CuSO}_4(1)} - V_{\text{CuSO}_4(2)} = - \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{diffusie potentiaal}$$

Voor $l_{\text{SO}_4^{2-}} > l_{\text{Cu}^{2+}}$ en $C_1 > C_2$ wordt $V_1 - V_2 > 0$.

Dus het in het CuSO_4 -concentratie element uit par 34 gemeten potentiaalverschil tussen de elektroden is niet

$$V_{\text{bron}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad \text{maar groter :}$$

$$V_{\text{bron}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} - \frac{RT}{2F} \cdot \frac{l_+ - l_-}{l_+ + l_-} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2 l_-}{l_+ + l_-} \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

De correctiefactor $\frac{2 l_-}{l_+ + l_-}$, aangebracht in de berekening blijkt de berekende potentiaalverschillen beter in overeenstemming te brengen met de experimentele waarden.

Een andere factor die een verdere verbetering zou geven is bv het rekening houden met activiteitscoëfficiënten van de ionen, welke vaak aanzienlijk kleiner dan 1 kunnen zijn.

Vaak vermijdt men het rekenen met deze diffusiepotentiaal door te werken met een *tussenelectrolyt*. Dit is een oplossing waarvan de positieve en negatieve ionen ongeveer dezelfde beweeglijkheid bezitten.

Voorbeelden: geconcentreerde opl. van KCl of NH_4NO_3 .

par 37 Redoxpotentialen

Niet alleen metalen zenden in een oplossing geplaatst ionen uit, maar ook niet-metalen doen dit. We hebben al gezien dat dit voor waterstof geldt. Ook een Pt blikje overdekt met een laagje O_2 kan ionen (OH^-) uitzenden (en zich dan positief opladen). Hetzelfde gebeurt als het platina overdekt is met bv Cl_2 of Br_2 ; het zendt dan de overeenkomstige halogenide ionen uit. Voor de potentiaal van de electrode t.o.v. de oplossing geldt dan

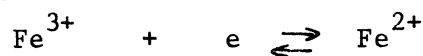
$$\Delta V = - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C}{C_g}$$

Een minteken nu, daar deze ionen een tegengestelde lading bezitten.

$$\Delta V = E_o - \frac{RT}{nF} \ln C$$

Voorts kunnen zich aan het oppervlak van een dergelijke Pt electrode allerlei andere reacties afspelen.

Een Pt draad in een FeCl_3 oplossing blijkt zich positief te laden, door het evenwicht:



Omgekeerd laadt de draad zich negatief als men hem in een Fe^{2+} oplossing zet.

Het verschil met een metaal electrode zoals we die tot nu toe zijn tegengekomen bestaat hierin, dat als er bv bij een nikkel electrode electronen aan de electrode onttrokken worden, door de reactie $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$, er Ni atomen gevormd worden, die zich op de electrode afzetten; terwijl bij het $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ systeem er een ander ion gevormd wordt, wat weer in de oplossing terugkeert. Of zo'n Pt electrode zich positief of negatief oplaadt hangt af van de aard van de ionen in oplossing en hun concentraties.

Een Pt electrode in een mengsel van Fe^{3+} en Fe^{2+} zal zich positief of negatief opladen, afhankelijk van de verhouding $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$. Er is een concentratieverhouding waarbij de draad juist niet oplaadt. In het algemeen is dit het geval niet, dan heerst *alleen* in het grenslaagje rond de electrode deze *grensconcentratieverhouding*. Zie fig 47.

Volgens de Maxwell-Boltzmann verdeling

zal:
$$\frac{(C_{\text{Fe}^{2+}})_1}{(C_{\text{Fe}^{2+}})_2} = \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{RT}\right) = e^{-\frac{2F}{RT} \Delta V}$$

$U_1 - U_2$ is de arbeid nodig om een Fe^{2+} van 2 naar 1 te brengen.

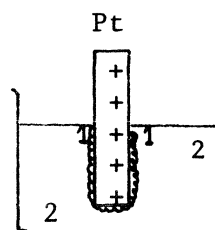


fig 47

Bij 1 grenslaag
$$\frac{(C_{\text{Fe}^{2+}})_1}{(C_{\text{Fe}^{3+}})_1} = K$$

Bij 2 opl. met zekere
$$\frac{(C_{\text{Fe}^{2+}})_2}{(C_{\text{Fe}^{3+}})_2}$$

Eveneens vindt men $\frac{(C_{Fe^{3+}})_1}{(C_{Fe^{3+}})_2} = e^{-\frac{3F}{RT}\Delta V}$. Beide vergelijkingen op elkaar gedeeld geeft

$$\frac{(C_{Fe^{2+}})_1}{(C_{Fe^{3+}})_1} \cdot \frac{(C_{Fe^{3+}})_2}{(C_{Fe^{2+}})_2} = \exp\left(\frac{(3-2)F}{RT}\Delta V\right)$$

Daar de concentratieverhoudingen voor 1 gelijk zijn aan K, zal

$$\Delta V = \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C_{Fe^{3+}})_2}{(C_{Fe^{2+}})_2}$$

De term $\frac{RT}{F} \ln K$ noemt men de *normaalpotential* van het redoxevenwicht



$$\Delta V = E_o \left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

De algemene formule voor de potentiaalsprong bij de electrode van een redox-systeem is uit het bovenstaande plausibel geworden:

Voor een redoxsysteem $\alpha A + \beta B + \dots + ne \rightarrow \pi P + \rho R + \dots$

geldt:

$$\Delta V = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot \dots}{C_P^\pi \cdot C_R^\rho \cdot \dots}$$

Let er op, dat de reactie weer een *halve* reactie is, en geschreven wordt als een reductie (dus met de electronen links). Dit is om overeenstemming te hebben met de Europese Conventie voor de metaalelectrodepotentialen.

Men kan verschillende redoxreacties in volgorde van hun E_o waarden schrijven. Tabel II geeft een aantal van deze normaalpotentialen.

Tabel II Enige normaalpotentialen bij 18°C

reductievergelijking	E_o	reductievergelijking	E_o
$Li^+ + e \rightarrow Li$	- 3,09	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	- 0,13
$K^+ + e \rightarrow K$	- 2,93	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,00
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	- 2,90	$CuCl + e \rightarrow Cu + Cl^-$	+ 0,14
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	- 2,87	$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$	+ 0,15
$Na^+ + e \rightarrow Na$	- 2,71	$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$	+ 0,16
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	- 2,37	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,36
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	- 1,66	$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	+ 0,52
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	- 0,76	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+ 0,5355
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	- 0,74	$I_3 + 2e \rightarrow 3I^-$	+ 0,5360
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	- 0,44	$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	- 0,41	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	+ 0,79
$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	- 0,36	$2Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg_2^{2+}$	+ 0,92
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HCOOH(aq)$	- 0,20	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+ 1,50
$CuI + e \rightarrow Cu + I^-$	- 0,19	$Au^+ + e \rightarrow Au$	+ 1,68
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	- 0,14	$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+ 2,87

Tabel II dient men als volgt te bekijken. In de reductievergelijking staan links de te *reducere*n stoffen, dat zijn de *oxidatoren* ; rechts staan de gereduceerde stoffen, welke dus de *reductoren* van de omgekeerde reactie zijn. Hoe *hoger* de E_o waarde nu, hoe *sterker* is de oxiderende werking van de *oxidator* en hoe *zwakker* de reducerende werking van de *reductor* . Omgekeerd zien we dat bij een lagere E_o de reducerende werking van de reductor toeneemt en de oxiderende werking van de oxidator af.

De volgorde voor de metalen in combinatie met hun ionen noemt men de *spanningsreeks* . Een lage E_o wijst op een sterke neiging van het metaal om in ionvorm over te gaan. De spanningsreeks geeft de volgorde van edelheid ten opzichte van elektrolyten weer.

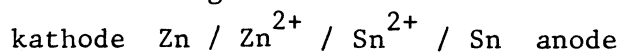
Ieder metaal in de spanningsreeks zal een ander, verder in de reeks geplaatst, dus edeler metaal uit zijn oplossingen neerslaan, terwijl het zelf in oplossing gaat. Dit is de verklaring dat de meeste metalen die vóór H_2 in de spanningsreeks staan onder H_2 ontwikkeling in zuren oplossen.

Indien blik (vertind ijzer) op zekere plaats zodanig beschadigd is, dat het ijzer aan de oppervlakte bloot komt, roest het door vocht en CO_2 geheel door en wel sneller dan gewoon ijzer zou roesten. Het blik vormt op de beschadigde plaats een kortgesloten element met Sn als + en Fe als - pool. Het opgeloste CO_2 (als H_2CO_3) lost nu eerst het onedele ijzer, daarna pas het edeler tin op. Bij gegalvaniseerd ijzer (met zink bedekt) gebeurt het omgekeerde: eerst verteert de zinklaag. Verbindt men ijzeren leidingen of ketels geleidend met een (onedeler) legering van bv Zn, Al, Mg dan roest deze langzaam weg, terwijl het ijzer voor roest gespaard blijft.

Men kan ook een zwakke gelijkstroom laten lopen van dit onedeler metaal naar het ijzer : anodiseren.

Bij de verdringing van de metalen kan men berekenen tot hoever deze doorgaat. Voorbeeld: Zn-staaf in een $SnCl_2$ oplossing. Gevraagd: Hoe groot is de Sn^{2+} concentratie als er netto geen Sn meer neerslaat?

Wij hebben hier het kortgesloten element:



Na beëindiging van de reactie (lees in de evenwichtstoestand) is :

$$\Delta V_{Zn} = \Delta V_{Sn}$$

Er loopt dan geen stroom meer.

$$\Delta V_{Zn} = \frac{0,0577}{2} \log C_{Zn^{2+}} + E_o(Zn) = \frac{0,0577}{2} \log C_{Zn^{2+}} - 0,76$$

$$\Delta V_{Sn} = -0,14 + \frac{0,0577}{2} \log C_{Sn^{2+}}$$

$$\text{dus } -0,76 + \frac{0,0577}{2} \log C_{Zn^{2+}} = -0,14 + \frac{0,0577}{2} \log C_{Sn^{2+}}$$

waaruit volgt:

① - energie barrière



- atomaire H

- atomaire H \rightarrow H₂

- diffunderen \rightarrow gasbel

~~energie~~

overspanning \propto

- diffusie - ionen \rightarrow electrode \propto geometrie vat

- kristallisatie overspanning - gasbelvorming, metaal neerslag.

- reactie overspanning - stoffen moeten reageren \propto concentratie

- elektronen overdracht overspanning.

$$\log \frac{C(\text{Sn}^{2+})}{C(\text{Zn}^{2+})} = \frac{-0,62}{0,0289} \approx -22,$$

dus $C_{\text{Sn}^{2+}} \approx 10^{-22} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}}$

Het komt er op neer dat er praktisch geen Sn^{2+} zal overblijven.

par 38 Overspanning en Polarisation

Het blijkt dat, hoewel Pb vóór H_2 in de spanningsreeks staat, Pb niet in HCl oplost.

Op een kwikkathode kan men Na uit een waterige oplossing neerslaan zonder H_2 ontwikkeling. Toch is E_0 van Na veel kleiner dan E_0 van H_2 .

Men zou verwachten dat er waterstof ontwikkeld wordt, doch dit gebeurt niet. Ook bij een *electrolyse* proces waarbij H_2 moet ontstaan blijkt dit soms niet te gebeuren hoewel men op grond van de spanningsreeks het juiste spanningsverschil heeft aangelegd.

Een kleine verhoging van het spanningsverschil leidt gewoonlijk tot de verwachte waterstofontwikkeling.

Het verschil tussen de op grond van de formule van Nernst berekende electrolysepotentialiaal en het werkelijk noodzakelijke potentiaalverschil noemt men bij electrolyseprocessen *overspanning*.

Overspanning, bijvoorbeeld bij de ontwikkeling van waterstof, is mogelijk doordat er drie processen nodig zijn:

- ① a. De ontleding van H^+ ionen onder vorming van atomaire waterstof (H).
- b. De combinatie van H atomen tot H_2 , die geadsorbeerd aan de kathode blijven.
- c. De vorming van vrije gasbellen H_2 .

Speciaal proces b verloopt zeer traag als men geen rekening houdt met overspanning.

Uiteraard treedt overspanning ook op bij andere processen, zoals de ontwikkeling van zuurstofgas.

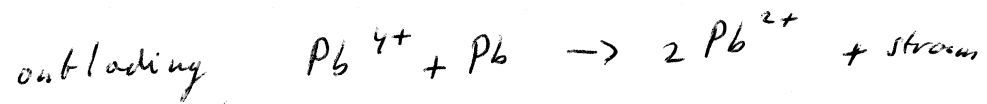
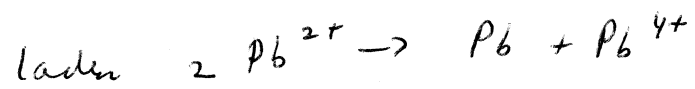
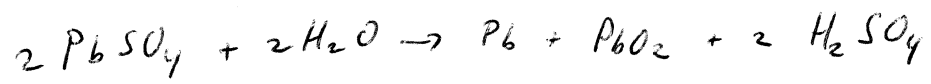
Chloorgas wordt bij elektrolyses vrijwel zonder overspanning vrijgemaakt.

Tóch moet men bij *electrolyse* van verdund zwavelzuur veelal een nóg hogere spanning aanleggen. Dit wordt veroorzaakt door het verschijnsel van de *polarisation*. Dit ontstaat doordat de beide Pt-electroden zich overdekken met een laagje H_2 , resp. O_2 . Zoals we eerder hebben gezien werkt een Pt plaatje bedekt met O_2 als een O_2/OH^- elektrode; en een Pt elektrode bedekt met H_2 als een H_2/H^+ elektrode. Deze beide, gekoppeld tot een element, leveren een element met een V_{bron} juist *tegengesteld* aan de aangelegde electrolyse-spanning.

Electrolyse is alleen mogelijk als het potentiaalverschil dat aangelegd wordt niet kleiner is dan deze ΔV van polarisation.

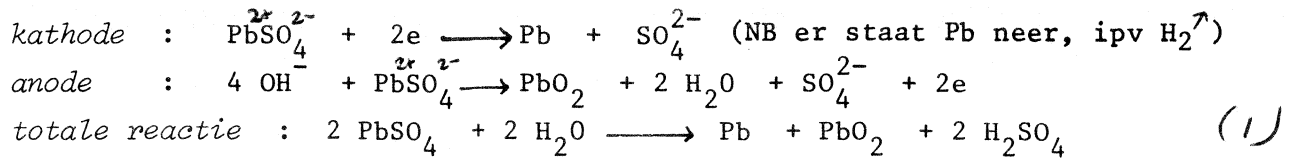
$$\Delta E_{\text{el}} = \Delta V_0 + \Delta V_{0,\text{sp.}} + V_{\text{pol.}}$$

(1)



(2) platina zwart = platina spons = platina poeder (zeer groot oppervlakte)

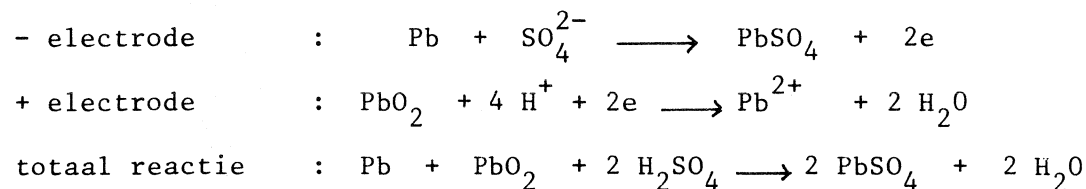
Een accu bestaat uit twee loodplaten, bedekt met PbSO_4 pasta, geplaatst in zwavelzuur. Voor het *laden* wordt het zuur geëlectrolyseerd met de platen als elektroden:



Door de hoge *overspanning* van het kathodemateriaal (lood) ontstaat er geen waterstofgas bij de electrolyse, maar lood wat op de kathode neerslaat (uit het PbSO_4 wordt vrijgemaakt, terwijl SO_4^{2-} in oplossing gaat). Zou men op de loodkathode enig platinazwart aanbrengen (Pt heeft een lage overspanning) dan zou er waterstofgas ontwijken; de accu wordt dan uiteraard niet opgeladen. (2)

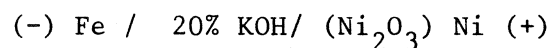
Uit de totaalreactie blijkt een toeneming van de H_2SO_4 -concentratie.

Door de aldus gevormde elektroden (lood op kathode, PbO_2 op anode) is een galvanisch element ontstaan (polarisatie tijdens de electrolyse). Het element, (-) $\text{Pb} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2$ (+), kan nu stroomleveren. Bij de stroomlevering vormt de Pb-electrode Pb^{2+} ionen, die met SO_4^{2-} het onoplosbare PbSO_4 op de elektrode doen neerslaan. De loodelectrode wordt hierbij negatief. Door de sluitdraad vloeit deze lading naar de PbO_2 -elektrode (positief), waar dan Pb^{2+} gevormd wordt:



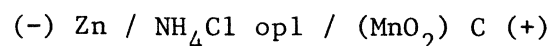
Bij de stroomlevering daalt dus de zwavelzuur concentratie in de accu.

Een ander soort accu dan de loodaccu is de zgn Edison- of alkali accu:

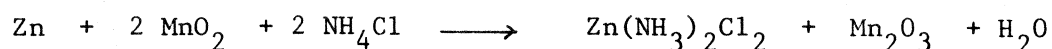


Bij het ontladen ontstaat Ni(OH)_2 (reductie van Ni^{3+} tot Ni^{2+}) aan de + pool, terwijl het ijzer van de - pool tot Fe(OH)_2 geoxideerd wordt. Ook deze accu berust op het verschijnsel van polarisatie.

In droge batterijen past men wel het element van Leclanché toe:



Door middel van een vulstof wordt de electrolyt-oplossing onbeweeglijk gemaakt. De stroomlevering berust op de vergelijking :



De batterijen kunnen niet herladen worden: hier treedt niet het verschijnsel polarisatie op; bij electrolyse ontstaat er geen MnO_2 meer.

par 40 Brandstofcellen

Brandstofcellen zijn electrochemische elementen die electriciteit produceren, uit een brandstof en een oxidatiemiddel. Speciaal in ruimtevaartonderzoek zijn een aantal typen ontwikkeld. Brandstofcellen kan men laten opereren bij lage (25-100°C) tot zeer hoge (boven 1000°C) temperaturen. Het voordeel van hoge temperatuur is het overbodig zijn van een katalysator (vaak Pt).

Als brandstof wordt vaak waterstof gebruikt, maar ook koolwaterstoffen en ammoniak zijn bruikbaar. Als oxidatiemiddel wordt zuurstof gebruikt, ook wordt lucht wel toegepast.

In figuur 48 wordt een schema gegeven van de meest voorkomende brandstofcel:

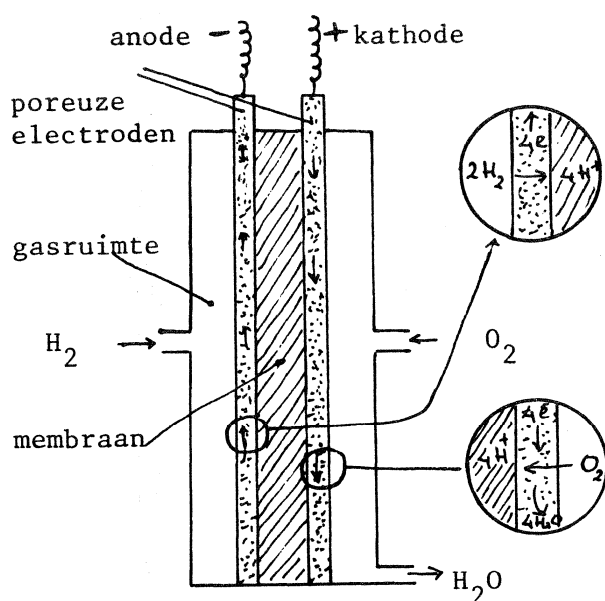
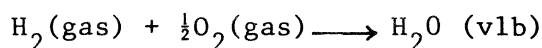
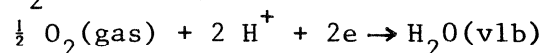
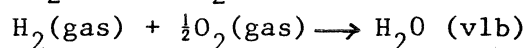
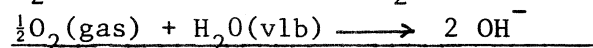


fig 48

waterstof / zuurstof. De halve celreacties zijn:



voor de cel met een zure electrolyt. Met een basische electrolyt zijn de halve celreacties:



De electrolyt is een membraan van een ionen uitwisselaar, door-

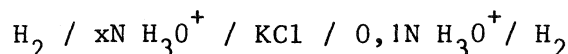
dringbaar voor H^+ , die voor de geleiding tussen de elektroden zorgen; ondoor-
dringbaar voor H_2 of O_2 . De elektroden zijn poreus en nemen gas op. De bronspan-
ning van deze cel is te berekenen uit de E_0 waarden van de halve celreac-
ties (25°C, 1 atm) :

$$E_0(2 \text{H}^+ + 2e \text{ H}_2) = 0,000 \text{ V} ; E_0(\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e \text{ H}_2\text{O}) = 1,229 \text{ V}$$

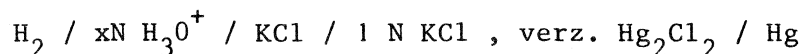
$$\text{Dus } V_{\text{bron}} \text{ is } E_0(\text{O}_2) - E_0(\text{H}_2) = 1,229 \text{ V.}$$

par 41 pH bepaling met waterstof-electroden

Men kan de pH van een x N H_3O^+ oplossing bepalen door de EMK te meten van het element:



Combinatie met een tweede H_2 -electrode is niet noodzakelijk. Beter is de com-
binatie met een standaard-electrode, bijvoorbeeld een kalomel-electrode:



In plaats van de waterstofelectrode kan men ook de zgn glaselectrode gebruiken: een Pt draad gestoken in een zure oplossing in een dun glazen bolletje gedraagt zich als een waterstofelectrode; althans, is evenals de waterstofelectrode afhankelijk van de H_3O^+ concentratie van de oplossing waarin hij geplaatst wordt.

De zeer dunne glaswand is alleen doorlaatbaar voor H_3O^+ ionen, zodat er een diffusie-potentiaal over de glaswand optreedt:

$$\Delta V = V_1 - V_2 = - \frac{l^+ - l^-}{l^+ + l^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Daar nu $l^- \approx 0$, zal

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} = 0,0577 \log \frac{x}{C}$$

Als $x = C_2$ en $C = C_1$.

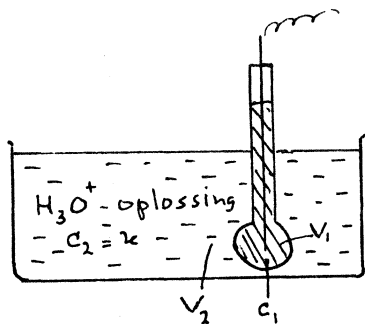
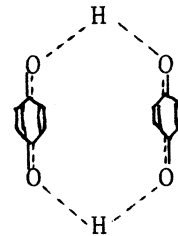
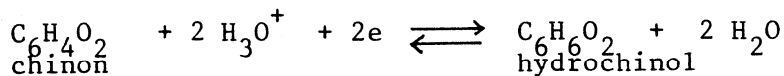
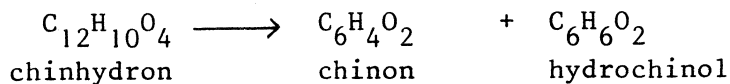


fig 49

Een ander soort waterstof electrode is de *chinhydron*-electrode. Chinhydron heeft de structuur:



Het is een complex van hydrochinol en chinon. Door reductie in zuur milieu ontstaat hydrochinol:



Voor bovenstaande reductievergelijking is de ΔV te meten aan een Pt draad, gestoken in een H_3O^+ oplossing waaraan wat₂ chinhydron is toegevoegd:

$$\Delta V = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{chinon}} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{\text{hydrochinol}}}$$

$$= E_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H_3O^+} \cdot \frac{C_{\text{chinon}}}{C_{\text{hydrochinol}}}$$

Daar het chinhydron zich in oplossing volledig in gelijke hoeveelheden chinon en hydrochinol splitst, zal $C_{\text{chinon}} = C_{\text{hydrochinol}}$, zodat

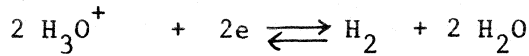
$$\Delta V = E_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{H_3O^+}$$

Bij 18°C is $E_0 = 0,7044$ V

We hebben hier een ΔV die alleen afhankelijk is van de concentratie van H_3O^+ en daarmee hebben we een uitstekende en gemakkelijke waterstof-electrode.

Deze electrode is echter niet te gebruiken in sterk oxiderende of sterk reducerende milieus, daar dan de C_{chinon} niet meer gelijk is aan $C_{\text{hydrochinol}}$.

Bij gebruik van de originele waterstofelectroden ging men uit van het evenwicht:



waarbij de gasdruk van het H_2 precies 1 atm was. Deze druk kan het evenwicht en daarmee de ΔV van de halve celreactie sterk beïnvloeden. Er moet nl gelden:

$$\Delta V = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C_{\text{H}_2}}$$

Daar de concentratie van de waterstof rechtevenredig is met de druk van de H_2 , is:

$$\Delta V = E_o'' + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Als $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ en $P_{\text{H}_2} = 1$, was E_o'' (per definitie) = 0, dus:

$$\Delta V = \frac{0,058}{2} \log \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\Delta V = 0,058 \log \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{P_{\text{H}_2}}$$

Uit deze formule ziet men bv dat V minder negatief wordt als $p_{\text{H}_2} < 1$ (voor oplossingen met $C_{\text{H}_3\text{O}^+} < 1$); het gevolg is een waarde voor $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ die te groot is.

par 42 Potentiometrische titraties

Een verandering in de waarde van pH uit zich in een verandering van de bronspanning bijv. in een opstelling als in fig.50:

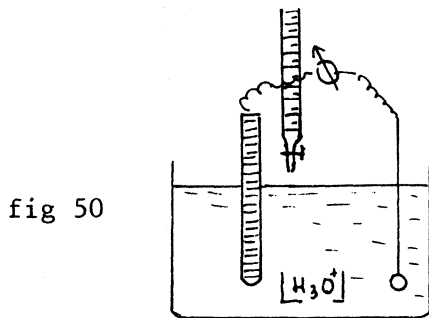


fig 50

Door een zure oplossing te titreren met base en voortdurend de bronsp. te meten, kan men een grafiek maken van deze bronsp. tegen de toegevoegde hoeveelheid base. Daar er een lineair verband bestaat tussen pH en V_{bron} krijgt men een curve die dezelfde vorm

heeft als de pH curve bij een zuur/base titratie. Het *equivalentiepunt* vindt men weer bij een maximale verandering der V_{bron} (fig. 51).

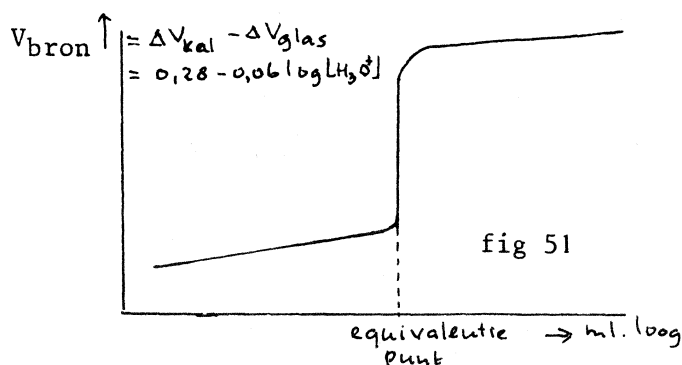


fig 51

Deze titratiemethode is nauwkeuriger dan de titratie met indicator. Men kan dus hiermee ook gekleurde oplossingen titreren. Bovendien kan men uiterst zwakke zuren en basen titreren.

Een andere potentiometrische titratie is de titratie van Ag^+ met NaCl . Dit

$$\Delta V = \Delta E + \frac{cRT}{F} \log k$$

$$300 \text{ mV} =$$

$$60$$

$$\log k$$

↳ evenwichts constante

$$: \log k = 5$$

$$k = 10.000$$

na reactie 0,1‰

andere evenwicht.

in zout brug



is een neerslagtitratie. De met behulp van een *zilverelectrode* en een calomel referentie electrode gemeten EMK verandert maximaal bij het equivalentiepunt. Na het equivalentiepunt zijn er niet meer Ag^+ ionen in de oplossing dan door het oplosbaarheidsprodukt van AgCl bepaald wordt.

Ook *oxidimetrische titraties* kan men potentiometrisch volgen.

Een zeer bekende oxidimetrische titratie is die met het krachtig oxiderende systeem $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ met zeer hoge E_0 (+ 1,52 V). De indicator is MnO_4^- zelf (intensief paarse kleur).

Ook andere oxidimetrische titraties met allerlei op elkaar inwerkende redox-systemen zou men kunnen uitvoeren. Echter meestal heeft men dan geen kleur indicatie van de reactanten. Men kent echter kleurstoffen, waarvan de geoxideerde vorm een andere kleur heeft dan de gereduceerde vorm. Deze kleurstoffen vormen zelf redox-systemen met een eigen E_0 . Ligt de E_0 van zo'n kleurstof in tussen die van het oxiderende systeem van de titratie en het reducerende systeem, dan is deze stof als indicator te gebruiken bij de titratie. Evenals bij zuur-base titraties de pK_z van de kleurindicator ongeveer gelijk moet zijn aan de pH bij het equivalentiepunt.

Natuurlijk is het potentiometrisch bepaalde equivalentiepunt nauwkeuriger. Het equivalentiepunt wordt weer gevonden daar waar de verandering van de bronsp. tijdens de titratie maximaal is.

Men kan deze titraties alleen goed uitvoeren als de standaardpotentialen van de beide halfreacties tenminste 0,3 V uiteenliggen. Anders zullen de reacties niet praktisch volledig verlopen, maar moet men met evenwichten rekening houden.

Bij het construeren van een potentiometrische titratiecurve gaat men als volgt te werk:

Stel dat 0,1 N FeSO_4 opl. getitreerd wordt met 1 N KMnO_4 in zuur milieu, pH = 0. De bronspanning wordt gemeten met een Pt electrode tegen een normaal-waterstof-electrode (fig 52). De ionenvergelijkingen zijn:

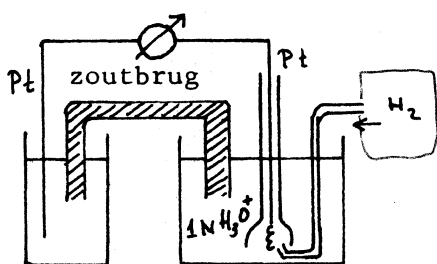
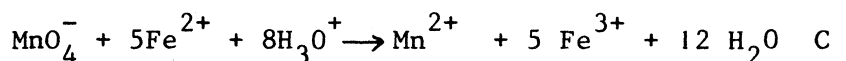
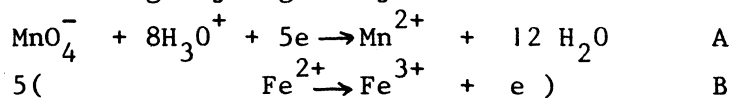


fig 52

$$\Delta V_A = 1,52 + \frac{0,06}{5} \log \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}}$$



Als gevolg van evenwicht A kan men een potentiële sprong meten van:

Als gevolg van het tevens optredende evenwicht B meet men echter

$$\Delta V_B = 0,74 + 0,06 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Tijdens de *hele titratie* zullen zich zulke concentraties instellen, dat $\Delta V_A = \Delta V_B = V_{\text{bron}}$ (want $\Delta V_{\text{H}_2} = 0,00$ bij gebruik van een normaal-waterstof-electrode).

Wil men

de bronspanning berekenen vòòr het equivalentiepunt, dan gebruikt men daarvoor de vergelijking voor ΔV_B , daar er dan immers geen MnO_4^- in meetbare hoeveelheid in de oplossing aanwezig is. Nà het equivalentiepunt is alle Fe^{2+} praktisch op, dan gebruikt men ΔV_A .

De V_{bron} bij het equivalentiepunt zèlf wordt gevonden door beide vergelijkingen samen te voegen:

$$6 \cdot \Delta V = 5 \cdot \Delta V_A + \Delta V_B, \text{ zodat}$$

$$\Delta V = V_{\text{bron}} = \frac{5 \cdot 1,52 + 0,74}{6} + \frac{0,06}{6} \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{Mn}^{2+}}$$

Tijdens de hele titratie geldt dat op iedere Mn^{2+} er 5 Fe^{3+} ontstaan; dus steeds is $C_{\text{Fe}^{3+}} = 5 \cdot C_{\text{Mn}^{2+}}$. In het equivalentiepunt zullen bovendien ook de (kleine) concentraties van Fe^{2+} en MnO_4^- met elkaar overeenkomen:

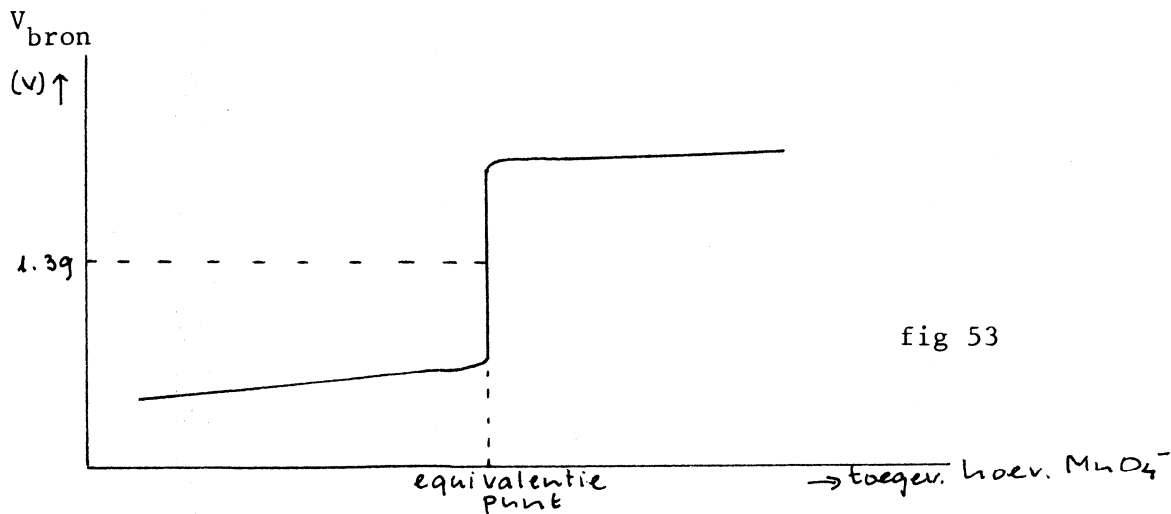
$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 C_{\text{MnO}_4^-}$$

De vergelijking wordt dan

$$V_{\text{bron}} = 1,39 + 0,01 \log C_{\text{H}_3\text{O}^+}^8$$

Daar wij titreerden bij $\text{pH} = 0$ is $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$, dus: $V_{\text{bron}} = 1,39$

De curve zal er uitzien als in fig 53:



par 43 Polarografische analyse

Naast conductometrie en potentiometrie heeft men in de electrochemie nog een derde analyse methode: *polarografie*.

Het zich afzetten van metaalionen als atomen op een electrode was, zoals we in par 38 gezien hebben alleen mogelijk als de gebruikte electrolysespanning groter is dan de polarisatiespanning van het betreffende metaal. Nu hebben verschillende metalen verschillende polarisatiespanningen.

Electrolyseert men bv een CdCl_2 -oplossing tussen Pt electroden, dan zal stroomdoorgang alleen dan mogelijk zijn, als de electrolysespanning groter is dan de som van de polarisatiepotentialen van Cd aan de kathode en Cl_2 aan de anode. Electrolyseert men bv een oplossing die CdCl_2 en KCl bevat, en kiest men de electrolysespanning zo, dat deze tussen de polarisatiespanning van Cd en K in ligt, dan kunnen zich aan de anode Cl^- ionen ontladen, maar aan de kathode alléén Cd^{2+} ionen en geen K^+ ionen.

Zouden na verloop van tijd geen Cd^{2+} ionen meer in de oplossing aanwezig zijn, dan wordt de stroomsterkte weer nul.

Wij hebben hier een methode om *selectief* het meest edele metaal af te scheiden (de polarisatiespanning neemt toe naarmate het metaal meer onedel wordt, dus meer vooraan in de spanningsrij staat).

Aan het *transport der lading in oplossing* doen echter behalve Cd^{2+} en Cl^- ook de K^+ ionen mee. De mate waarin al deze ionen aan het transport mee doen wordt bepaald door hun concentraties en hun equivalentgeleidbaarheden.

Bij electrolyse van 0,001 Molair CdCl_2 en 0,1 Molair KCl bij een spanning tussen de polarisatiespanningen van CdCl_2 en KCl in, worden de Cd^{2+} ionen voor het volle bedrag der doorgevoerde lading ontladen. Maar daar zij slechts voor een klein gedeelte aan het ladingstransport deelnemen ontstaat er een *verarming* aan Cd^{2+} rond de kathode. Aanvulling geschiedt dan door diffusie van Cd^{2+} ionen uit de vloeistof naar de *verarmingslaag* rond de kathode. Het gevolg is dat de *diffusiesnelheid* de stroomsterkte gaat bepalen.

Om te voorkomen dat afscheiding van H_2 de metingen stoort gebruikt men als electroden geen Pt maar kwik (hoge overspanning voor waterstof).

Om te voorkomen dat verarmingsverschijnselen aan de anode de metingen storen gebruikt men een anode met een zeer groot oppervlak en een kathode met een zeer klein oppervlak. Om te voorkomen dat bij kleine stroomsterktes de *stroomdichtheid* te klein zou worden gebruikt men een druppelende kwikkathode. De kleine kwikdruppeltje ($0,3 \text{ mm}^3$) vallen uit een nauw capillair naar de bodem van het meetvat: de anode. Aan het oppervlak van de druppeltjes is de verarming snel; aan het anode oppervlak is de stroomdichtheid echter zo gering dat daar geen verarmingsverschijnselen optreden. Fig 54.

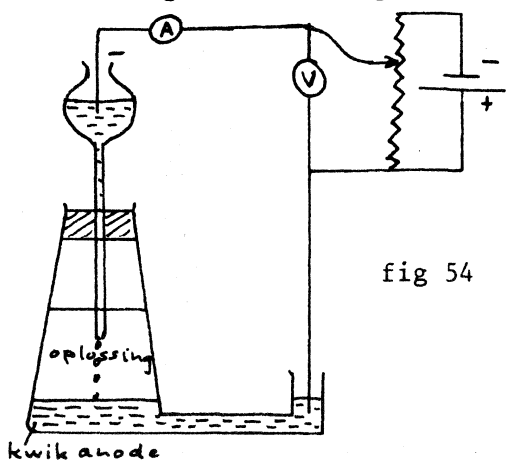


fig 54

Bij het electrolyseren van de opl. van 0,001 M CdCl_2 en 0,1 M KCl krijgen we de grafiek uit fig 55 te zien: ABCD. Beneden A is er bijna geen stroomdoorgang: de polarisatiespanning is nog niet overschreden. Boven A is ontlading van Cd^{2+} mogelijk. Bij toenemende electrolysespanning neemt de stroomsterkte toe, zolang de diffusie van Cd^{2+} uit de

grenstroom $I_g = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$

↑
concentratie

grenstroom \propto concentratie

half waarde stroom : stof

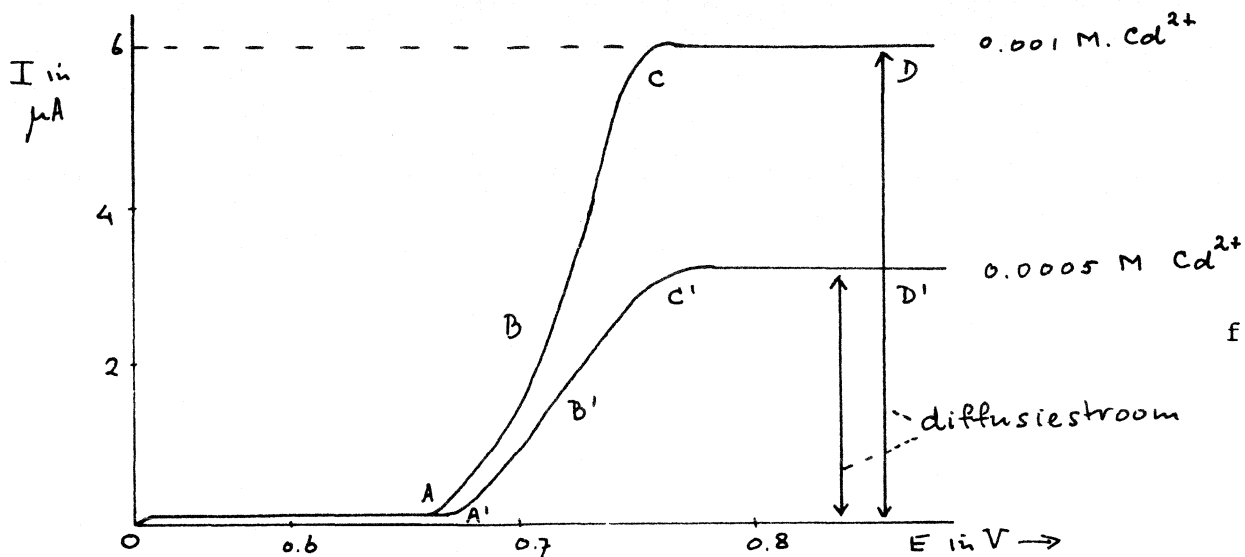


fig 55

vloeistof sneller gaat dan de ontlading aan de kathode. Bij C wordt een ontladingssnelheid bereikt die gelijk is aan de diffusiesnelheid van de ionen. Verdere opvoering van E levert geen verhoging van I meer op. De nu bereikte stroomsterkte noemt men de *diffusiestroom*.

De diffusiesnelheid van Cd^{2+} is evenredig met $\frac{C - C_g}{d}$, het concentratieverval in de verarmingslaag. C is de concentratie van Cd^{2+} in de oplossing, C_g die in de verarmingslaag (verwaarloosbaar klein tov C), d is de dikte van de verarmingslaag.

Als de concentratie van de Cd^{2+} in de oplossing 2 x zo klein was geweest, dan zou de diffusiesnelheid dus ook 2x zo klein geweest zijn en daarmee de diffusiestroom ook. Men zou de grafiek A'B'C'D' gekregen hebben.

De concentratie en de diffusiestroom zijn rechtevenredig. Hiermee heeft men een middel om (kleine) concentraties van diverse metaalionen in een oplossing te bepalen.

HOOFDSTUK IV - COLLOIDCHEMIE EN GRENSVLAKVERSCHEIJNSELEN

par 44 Colloidale deeltjes

Men onderscheidt:

a. deeltjes te zien met het blote oog of met microscopen ($> 5000 \text{ \AA}$).

Dergelijke deeltjes in een vloeistof gebracht, kunnen een *suspensie* of een *emulsie* leveren.

Een suspensie is een fijne verdeling van vaste stof in een vloeistof. Een emulsie is een fijne verdeling van een vloeistof in een andere vloeistof. Als de deeltjes voldoende zwaar zijn, kunnen ze tamelijk snel bezinken in dergelijke suspensies.

b. moleculair verdeelde stof ($1 - \approx 50 \text{ \AA}$). Deze deeltjes zijn vaak in vloeistoffen geheel te dispergeren, waarbij een ware oplossing ontstaat. Deze

oplossingen vertonen grote osmotische druk, meetbare vriespuntsdalingen etc. (zie hoofdstuk I).

c. colloïdale deeltjes. Colloïdale deeltjes hebben afmetingen van $\approx 50 - \approx 5000 \text{ \AA}$; ze bestaan uit verzamelingen van atomen of moleculen. Oplossingen ervan in vloeistoffen noemt men *solen*. Voorbeelden zijn solen van : lijm, eiwit, goud, zwavel e.d., alle stoffen, die niet moleculair oplosbaar zijn in water.

Met een microscoop zijn deze deeltjes niet te zien. Toch geven de oplossingen nauwelijks de verschijnselen als vriespuntsdaling e.d. Wel vertonen de oplossingen het zog Tyndall-effect:

Een sterke lichtbundel door een oplossing wordt verstrooid aan deeltjes waarvan de afmetingen van dezelfde grootte zijn als de golflengte van het licht. Een lichtbundel door een ware oplossing geeft dit effect niet. De intensiteit van het verstrooide licht is omgekeerd evenredig met de vierde macht van de golflengte : $I \sim \frac{1}{\lambda^4}$. Het gevolg is dat bv uit wit licht blauw met groter intensiteit verstrooid wordt dan rood. Hierdoor komt het dat de kleur van de hemel blauw is en de zon geel. Staat de zon laag, dan is de door de atmosfeer afgelegde weg groter en wordt er meer verstrooid: het effect is sterker en de hemel intensiever blauw, de zon rood. De verstrooiing vindt plaats aan stofdeeltjes in de atmosfeer.

Colloïden waarvan de deeltjes slecht passen bij het dispersiemiddel noemt men *lyofobe* colloïden ; bij water: *hydrofoob*. Een eigenschap van deze colloïden is dat ze na verloop van tijd uitvlokken en dat de viscositeit maar weinig afwijkt van de viscositeit van het dispersiemiddel. Voorbeeld: solen van Ag, Pt, Au, As₂S₃, SnO₂, S₈ etc.

Colloïden waarvan de deeltjes zo goed bij de moleculen van het dispersiemiddel passen, dat er geen scherpe grens tussen de deeltjes en de vloeistof te trekken is, noemt men *lyofiel* (voor water : hydrofiel). Lyofiele colloïden zijn gewoonlijk zeer stabiel, hebben doorgaans een hoge viscositeit. Worden ze gelei-achtig, dan spreekt men van *gelen*.

Bij het bereiden van een colloïdale oplossing maakt men gebruik van verschillende methoden. Een aantal wordt hier aangegeven:

1. Mechanische verdeling (bv klei in water)
2. Electriche verstuiwing tussen elektroden van een bepaald metaal in de vloeistof (zilver-sol).
3. Dispersie door middel van ultrasone trillingen (gesmolten metalen in organische vloeistoffen)
4. Peptisatie, het schudden van vers neergeslagen en uitgewassen stof met een oplossing die *een weinig* van een stof bevat, die één ionsoort gemeen heeft met de neergeslagen stof. Bijv. AgI te peptiseren met verdund KI.

5. Oplossen, speciaal bij lyofiele colloïden (stijfsel, eiwit)
6. Condensatie; uitgieten van een oplossing in een ander dispersiemiddel (zwavel in alcohol opgelost, uitgegoten in water geeft een colloïdale oplossing van zwavel).

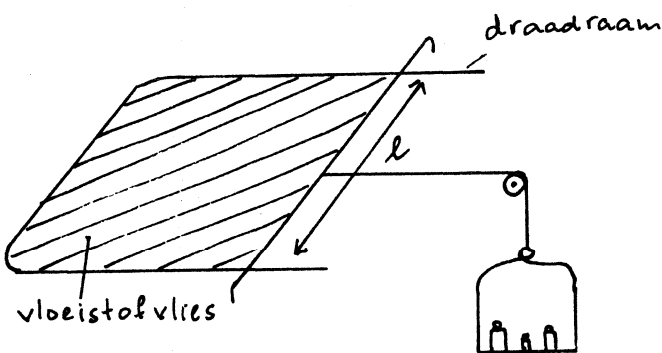
Een andere mogelijkheid is het bereiden van een neerslag in het dispersiemiddel (H_2S leiden in een As_2O_3 - oplossing geeft As_2S_3 sol).

Het zuiveren van solen van nog in oplossing aanwezig moleculair verdeelde stoffen kan door middel van *dialyse*, dwz door deze moleculen of ionen te laten diffunderen door een membraan met fijne poriën, wat de colloïdale deeltjes niet doorlaat.

par 45 Oppervlaktespanning

Vloeistofmoleculen oefenen op elkaar attractiekrachten uit (o.a. Van der Waals-krachten). In de grenslaag van de vloeistof ondervinden de vloeistofmoleculen geen krachten die naar buiten gericht zijn. De resultante is een naar binnen gerichte kracht die er voor zorgt dat vloeistoffen steeds een zo klein mogelijk oppervlak willen aannemen (streven naar bolvorm - druppel vorm). Het oppervlak gedraagt zich als een gespannen vlies.

De oppervlaktespanning (σ), is de kracht in N die nodig is om een oppervlak met een breedte van 1 m te vergroten. Fig 56 laat dit zien:



$$K = 2 \cdot l \cdot \sigma$$

De kracht, nodig om het beweegbare staafje met het vloeistofvlies juist naar rechts te trekken is evenredig met de breedte van het oppervlak. De evenredigheidsconstante is σ . De factor 2 komt, omdat er twee oppervlakken vergroot worden, n.l. boven- en ondervlak.

De *oppervlakte energie* is de *arbeid* die nodig is om het oppervlak één eenheid (m^2) te vergroten. In getalwaarde is deze gelijk aan de *oppervlakte-spanning*. Ze wordt uitgedrukt in J/m^2 (gelijk aan N/m).

Bij in water oplosbare stoffen onderscheidt men:

- a. *oppervlaktespanning-verlagende stoffen*. Hiertoe behoren vetzuren, wasmiddelen, zgn *natmakers*. Door het hydrofobe karakter van de "vetzuurstaarten" wordt de cohesiekracht tussen de watermoleculen verkleind, daardoor een kleinere oppervlaktespanning. *Waswerking* van bv zouten van vetzuren berust op het groeperen van de vetzuurstaarten om vetdeeltjes; daardoor zijn de hydrofiele carboxylgroepen naar buiten gericht, waardoor het vetdeel-

- tje van de vezel losgemaakt en in de zeepoplossing geëmulgeerd kan worden.
- b. *Indifferente stoffen*. Niet te grote concentraties verlagen noch verhogen de cohesiekrachten (bijv glycerol in water).
- c. *Oppervlaktetension-verhogende stoffen*. Hiertoe behoren de meeste anorganische electrolyten. De splitsing in hydrofiele ionen vergroot de cohesiekrachten.

par 46 Chromatografie

Van de grote selectiviteit van adsorptieverschijnselen aan oppervlakken maakt men gebruik in de *chromatografische analyse*.

a. *Kolomchromatografie*. Een vloeistof met daarin de te scheiden stoffen wordt bovenin een kolom met een adsorptie-middel (bv Al_2O_3) gebracht. De stoffen die minder goed door het Al_2O_3 geadsorbeerd worden bewegen zich sneller met de 'loopvloeistof' mee naar onderen dan de andere stoffen. Men kan als loopvloeistof een andere vloeistof nemen dan het oorspronkelijk oplosmiddel. Op deze wijze kunnen de componenten afzonderlijk verkregen worden.

b. *Papierchromatografie*. Hierbij gebruikt men geen kolom met een drager maar eenvoudig een reep of vel vochtig filtreerpapier. Met bv butanol als loopvloeistof kan men zo een scheiding bewerkstelligen van een stoffenmengsel.

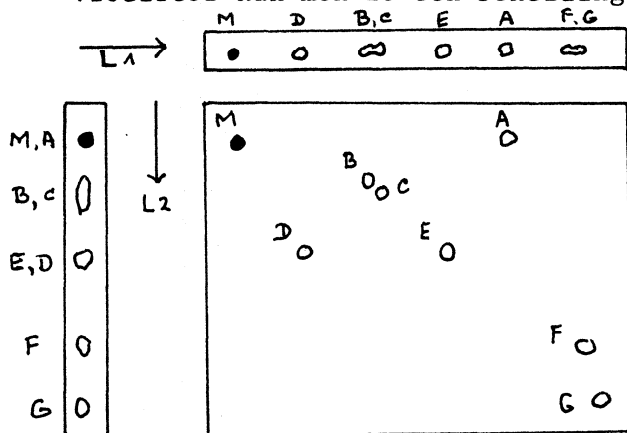


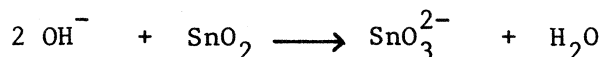
Fig 57 geeft een tekening van het resultaat na gebruik van twee verschillende loopvloeistoffen L_1 en L_2 in twee verschillende richtingen.

fig 57.

c. *Gaschromatografie*. Voor scheiding van vluchtige stoffen kan men het mengsel in een kolom met drager brengen. In plaats van een loopvloeistof wordt dan een gas gebruikt. Dit gas verdrijft de door de drager gebonden stoffen met verschillende snelheid, waardoor scheiding plaatsvindt.

par 47 Electrokinetische verschijnselen

Bij adsorptie van electrolyten spelen andere verschijnselen een rol dan bij adsorptie van bv benzeen aan silicagel. KOH-oplossing met een SnO_2 -sol levert aan het oppervlak van de SnO_2 deeltjes:



Het SnO_2 deeltje krijgt hierdoor aan het oppervlak een negatieve lading en zal daardoor een laag *tegenionen* (K^+) om zich heen trekken. De laag SnO_3^{2-} op het oppervlak van het SnO_2 deeltje vormt met de K^+ ionen er omheen een zgn *dubbellaag*.

Dit kan met veel andere solen gebeuren, maar gebeurt ook bij grotere deeltjes. Een korrel AgI in een KI oplossing trekt wat I^- ionen aan, die electrostatisch aan het AgI rooster gebonden worden op onbezette plaatsen op het oppervlak. Het AgI oppervlak is nu negatief geladen en de K^+ ionen fungeren als tegenionen.

In gevallen dat H_3O^+ ionen als tegenionen aanwezig zijn kunnen ze soms worden uitgewisseld met metaalionen uit een andere oplossing. Men heeft dan een zgn *ionenuitwisselaar*.

Als men een vloeistof met bv K^+ en OH^- ionen perst door een glazen capillair blijkt er ter weerszijden van het capillair een potentiaalverschil te ontstaan in de orde van 0,1 Volt. De vloeistof die door het capillair is gestroomd

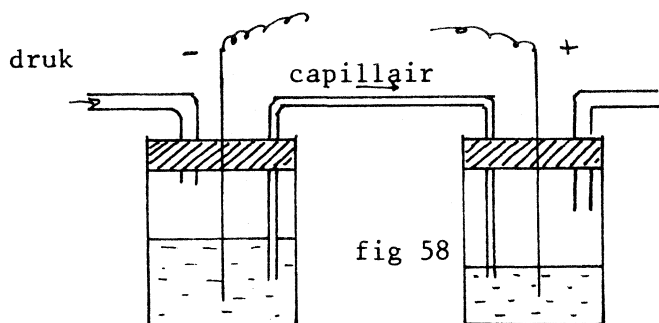


fig 58

blijkt een positieve lading te bezitten. Er is een *stromingspotentiaal* ontstaan; deze vindt zijn oorzaak in de aanwezigheid van de elektrische dubbellaag tussen het glas van de capillair en de vloeistof. Het glas is negatief geladen door adsorptie van OH^- ionen en

de doorgeperste vloeistof sleept een deel van de tegenionen mee. Onder invloed van het potentiaalverschil zullen de ionen weer proberen terug te lopen. Er ontstaat zo een evenwicht. Fig. 58.

Het omgekeerde doet zich voor als twee hoeveelheden water door een poreus materiaal (klei, zand) gescheiden zijn en men legt terweerszijden van de klei een potentiaalverschil aan. Er gaat dan water door de klei stromen: *electro-osmose*. Fig. 59 laat zien hoe het water door een laag poreus glas P naar links stroomt, daarbij stijgt het niveau in de stijgbuis A waardoor de druk ter linkerzijde van van P toeneemt hetgeen de stroming tegengaat; ook hier ontstaat een evenwicht.

Met gewone osmose heeft het verschijnsel slechts de naam gemeen: er is hier geen diffusie van water in een geconcentreerde oplossing maar er ontstaat

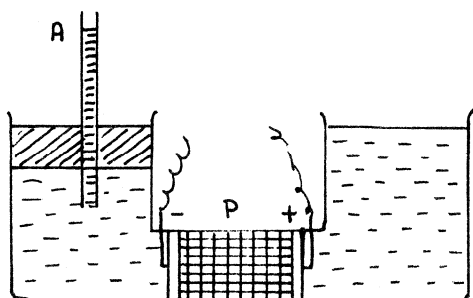


fig 59

door aantrekking van de tegenionen bij de wand van de glasprop een verschuiving waarbij door wrijvingsverschijnselen het water meegesleurd wordt.

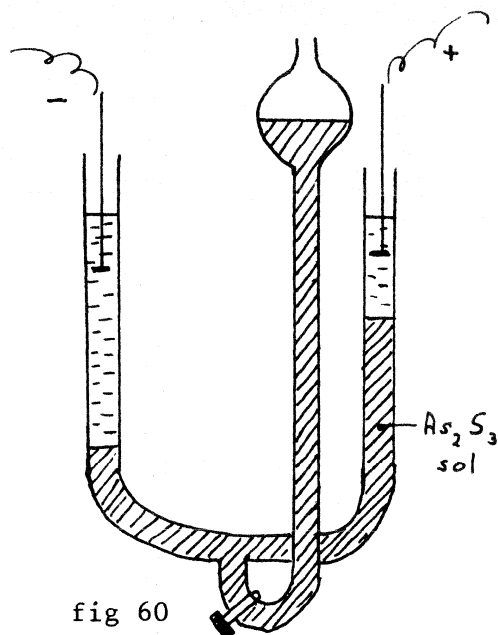


fig 60

Ook soldeeltjes die dmv zgn *potentiaal* *bepalende ionen* een zekere lading hebben gekregen, kan men door het aanleggen van een electricch veld door het dispersiemiddel laten bewegen. Op deze wijze kan men ook bepalen wat de lading van de sol-deeltjes is (fig 60).

Een (negatief) geel As_2S_3 sol beweegt zich onder invloed van een sterk ($\sim 10V/cm$) potentiaalverval langzaam naar de + pool: *Electroforese*.

De verplaatsingssnelheid van de deeltjes is te meten. Daaruit kan men de potentiaal

van de soldeeltjes tov de vloeistof berekenen. De grootte van deze *electro-kinetische* of *zêta-potentiaal* (ζ) volgt uit de formule van Helmholtz:

$$\zeta = \frac{4 \pi \cdot f \cdot \eta \cdot v}{\epsilon} \cdot \frac{1}{V}$$

ϵ = diëlectrische constante

v = gemeten snelheid (m/sec)

η = viscositeitscoëfficiënt

V = potentiaalverval in Volt/m

$$f = 9 \cdot 10^9 \text{ N m}^2/\text{C}^2$$

Zêta-potentiaalën zijn van de orde van enkele honderden volts.

Tengevolge van de warmtebeweging (Brown beweging) zou een lyofoob sol (bv een goudsol) moeten samenklonteren en uitvlokken. Hierdoor verlaagt de oppervlakte energie. Dit uitvlokken wordt voorkomen door de lading der deeltjes (negatief tgv adsorptie van OH^- ionen - ook de meeste andere metaalsolen zijn negatief). De negatieve soldeeltjes stoten elkaar zo af en stabiliseren het sol.

Heeft men nu bv een goudsol bereid door verstuuving in KOH, dan zijn de tegenionen K^+ . Als gevolg van deze tegenionen zal er een *potentiaalverloop* van het oppervlak van het gouddeeltje naar verder in de oplossing zijn. Dit is aangegeven in fig. 61 door de lijn 1. Hierbij komt het potentiaalverschil tussen de deeltjes en de oplossing dus overeen met de electrodepotentialen vlgs Nernst (par 37).

Volgens recentere onderzoekingen (dan die van Helmholtz) is er een laag tegenionen die zo dicht bij het deeltje zitten dat ze niet meer vrij door de oplossing bewegend zijn. Deze laag, met dikte b , zal met het soldeeltje meebewegen, zodat van het totale potentiaalverschil ΔV een kleiner deel als ζ -potentiaal ervaren wordt.

$$\Delta V - V_b = \zeta$$

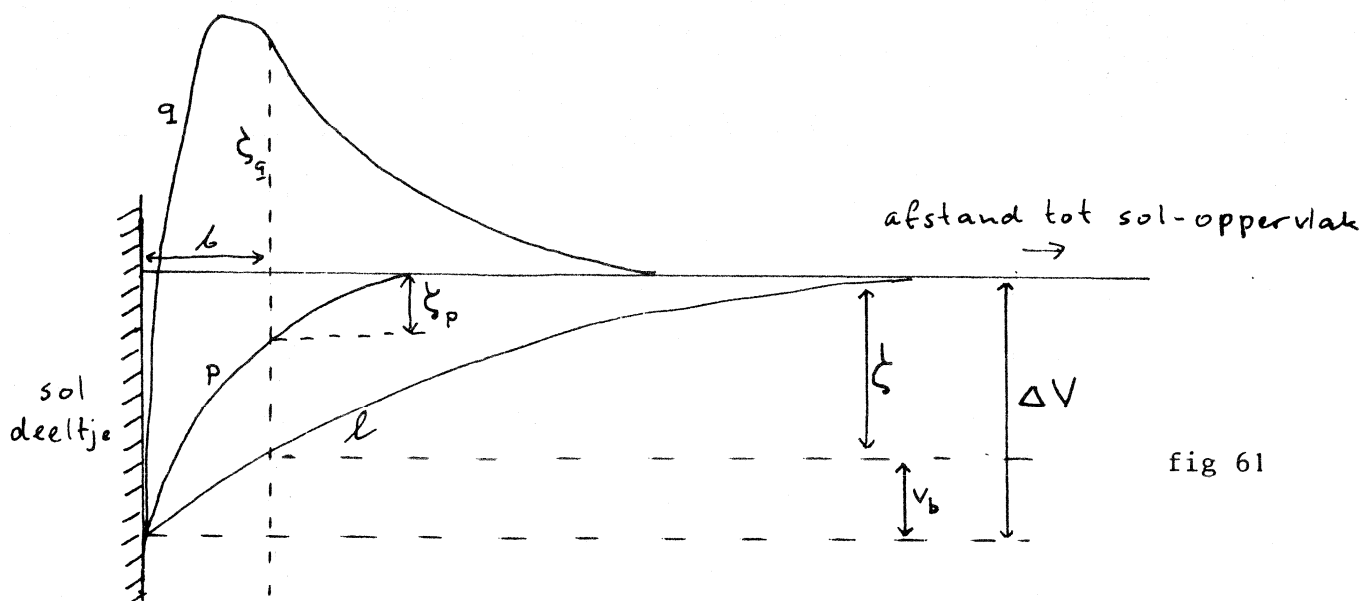


fig 61

Heeft ζ een hoge waarde, dan is het sol stabiel. Is zij nul, dan stoten de deeltjes elkaar niet langer af en vlokt het sol uit.

Voegt men aan de goudsol KCl toe dan zullen er meer K^+ ionen om de deeltjes heen komen; de concentratie wordt groter en het potentiaalverloop wordt bv de lijn p. V_b wordt groter en ζ kleiner.

Zou men krachtiger ionen als tegenionen nemen, bv Ca^{2+} of Al^{3+} of zelfs Th^{4+} , dan wordt bij toevoeging van een kleine hoeveelheid ζ al snel kleiner en zal het sol snel uitvlokken.

Voegt men snel veel (bv) Al^{3+} toe, dan kan er *omlading* optreden, doordat er voor dat samenklontering optreedt het soldeeltje door een *overmaat* aan positieve ionen wordt bezet. De deeltjes zijn dan opnieuw gestabiliseerd. Het potentiaalverloop is nu volgens lijn q en de ζ potentiaal is ζ_q .

Men noemt de *grenswaarde* die electrolytconcentratie die juist in staat is het colloïd na een vooraf bepaalde tijd geheel neer te slaan. De ζ potentiaal is dan ongeveer nul. De concentratie aan potentiaal bepalende ionen, die men moet aanbrengen om V geheel nul te maken (ζ is dan ook nul) noemt men die van het iso-electrische punt.

De grenswaarde van verschillende electrolyten is sterk afhankelijk van de lading van het ion. Voor positieve ionen geldt ongeveer :

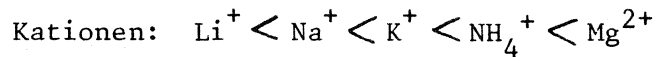
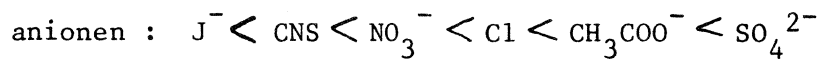
$$[M^+]_{\text{grens}} : [M^{2+}]_{\text{grens}} : [M^{3+}]_{\text{grens}} \approx 1000 : 10 : 1.$$

Bij ionen met gelijke lading is de grootte bepalend (niet de straal van het ion zelf, maar de grootte van het gesolvaheerde ion, dwz. $Li^+ > Na^+ > K^+$). M.a.w. de grenswaarde van Li^+ is groter dan van Na^+ . Dit komt omdat grotere deeltjes moeilijker om het soldeeltje te plaatsen zijn.

Het verschijnsel *peptisatie* is nu te begrijpen: een kleine hoeveelheid potentiaal bepalende ionen stabiliseert het sol, een grote hoeveelheid levert uitvlokking en stabiliseert zo het neerslag.

Ook een lyofiel sol kan men doen uitvlokken, nl als men de attractiekrachten tov het dispersiemiddel vermindert: toevoeging van alcohol aan een agar-agar sol verandert het karakter van het sol: het wordt een lyofoob sol. Door de stabiliserende oppervlaktelading vlokt het sol nog niet uit. Dat gebeurt pas nadat electrolyt wordt toegevoegd.

Hierbij geldt de regel, dat het uitzoutende effect afneemt met het veld, dus Li^+ zout slechter uit dan Na^+ . Voor dergelijke colloïden kent men de volgende reeks van ionen met toenemend uitzout-vermogen :



Zo'n reeks heet een lyotrope reeks.
