

# **Elementaire chemische thermodynamica**

E. Brian Smith

Vertaling: Ir. J. van Mourik

Syntax Media - Arnhem 2005

© 2005, Syntax Media, Arnhem

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. Voorzover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16b Auteurswet 1912 jo het Besluit van 20 juni 1974, Stb. 351, zoals gewijzigd bij Besluit van 23 augustus 1985, Stb. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor wettelijk verschuldigde vergoedingen te voldoen aan de Stichting Reprorecht (Postbus 882, 1180 AW Amstelveen). Voor het overnemen van (een) gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet 1912) dient men zich tot de uitgever te wenden.

ISBN 978 90 77423 23 3

[www.syntaxmedia.nl](http://www.syntaxmedia.nl)

Originally published in English by Oxford University Press under the title *Basic Chemical Thermodynamics* © E. Brian Smith 1973, 1977, 1982

# Voorwoord bij de eerste druk

In het begin van mijn eerste studiejaar hoorde ik van een tweedejaarsstudent voor het eerst iets over chemische thermodynamica. Hij vertelde een huiveringwekkend verhaal over eindeloze lessen waarin zowat driehonderd genummerde vergelijkingen werden behandeld. Van de studenten werd verwacht dat ze deze betrekkingen onthielden en bij examens precies in de juiste vorm konden opschrijven. Deze betrekkingen bevatten alle gebruikelijke algebraïsche symbolen en bovendien waren ze royaal bezaaid met sterren, kruisjes en nulletjes zodat zelfs de meest knappe koppen er van overstuur raakten.

Slechts weinigen zouden durven ontkennen dat zo'n vak het verstand scherp en karaktervormend is. Vele chemiestudenten hebben echter meer te doen dan de studie van dit vak. De chemische thermodynamica hoeft niet een bijzonder geheimzinnig onderdeel van de algebra te zijn en voor de student die voor het eerst dit vak bestudeert zijn slechts enkele thermodynamische betrekkingen belangrijk. Chemische thermodynamica is in wezen een toegepast vak dat verbanden legt tussen grootheden die in het laboratorium worden gemeten.

Dit boek is niet bedoeld als een formeel leerboek voor thermodynamica. Het is de bedoeling om de beginners enigszins vertrouwd te maken met de thermodynamische begrippen en ze de thermodynamische betrekkingen te leren die ze later in het laboratorium zullen gebruiken. Bij een onlangs gehouden conferentie over het onderwijs in thermodynamica werd geconcludeerd dat beginnende studenten niets hebben aan axioma's.<sup>1</sup> In dit boek worden juist geen axioma's behandeld en de opzet is af en toe minder streng. Strengheid en duidelijkheid zijn vaak in direct conflict met elkaar bij de behandeling van elementaire thermodynamica. Dit boek wijkt vaker af van strengheid dan de meeste andere leerboeken. De analogieën die worden gebruikt om inzicht te verschaffen kunnen (zoals alle analogieën) aanleiding geven tot misverstanden als ze te nauwlettend worden onderzocht of te ver worden doorgevoerd. Toch ben ik na vele jaren lesgeven in de thermodynamica er van overtuigd dat deze aanpak, alles bij elkaar genomen, nuttig is.

Aangenomen wordt dat de lezer van dit boek de grondbeginselen van de natuurkunde heeft gehad en wat (elementaire) kennis heeft van de begrippen potentiële en kinetische energie, arbeid, warmte, temperatuur en ideale gassen. Ook wordt aangenomen dat de lezer iets weet van differentiaalrekenen.

In de hoofdstukken 1 - 3 worden de elementaire begrippen van de chemische thermodynamica behandeld: energie, entropie en evenwicht. In hoofdstuk 4 wordt de vrije enthalpie geïntroduceerd en wordt de thermodynamische aanpak voor het begrijpen van evenwichten in chemische systemen ontwikkeld. De volgorde van de behandelde leerstof wijkt af van de meest gebruikelijke methoden omdat de bepaling van thermodynamische grootheden pas in hoofdstuk 5 behandeld wordt. In dat hoofdstuk worden de veranderingen van de vrije enthalpie, de entropie en enthalpie bij chemische reacties besproken, terwijl gewoonlijk de enthalpieveranderingen al eerder worden behandeld. Deze vijf hoofdstukken vormen de basis van een geschikte inleidende cursus over chemische thermodynamica. In hoofdstuk 6 wordt het begrip ideale oplossing behandeld en wordt dit toegepast bij de colligatieve (concentratie-afhankelijke) eigenschappen. Bij een inleidende cursus kan ook de meeste stof van dit hoofdstuk worden behandeld. Hoofdstuk 8 en het grootste deel van hoofdstuk 7 zijn echter in wezen bedoeld als een schakel tussen de in de voorgaande hoofdstukken behandelde elementaire thermodynamica en een meer grondige behandeling.

---

<sup>1</sup> Zie H.A. Skinner (1971), *Chemistry in Britain*, 7, 438.

De notatie is in overeenstemming met de IUPAC-aanbevelingen van 1969; de SI-eenheden worden gebruikt. Er zijn slechts weinig thermodynamische gegevens in SI-eenheden beschikbaar, daarom is een flink aantal van deze gegevens opgenomen in de appendices II en III. Voortdurend wordt de nadruk gelegd op de fysische grondslagen van de behandelde onderwerpen, uitgebreide mathematische behandeling van de betrekkingen is zoveel mogelijk vermeden. Om te benadrukken dat chemische thermodynamica geen oefening is in basale algebra zijn de betrekkingen niet genummerd. In de tekst is vermeld welke betrekkingen het belangrijkste zijn. Waar nodig wordt verwezen naar de paragraaf waarin een betrekking voor het eerst is behandeld.

Ik ben veel dank verschuldigd aan vele docenten en collega's en niet in de laatste plaats aan professor J.H. Hildebrand die op 90-jarige leeftijd nog steeds bijdraagt aan mijn vorming in de thermodynamica. Ik hoop dat de auteurs het als een compliment opvatten als ik hun ideeën en analogieën heb overgenomen. Ik bedank hierbij Dr. G.C. Maitland, Dr. R.P.H. Gasser, de heer P. Scott en Dr. L.A.K. Staveley voor hun vele ideeën ter verbetering van het manuscript en voorts bedank ik Dr. P.W. Atkins voor zijn redactionele en wetenschappelijke adviezen.

De gebruikers zullen ongetwijfeld nog vele fouten en zwakke argumenten in dit boek opsporen. Ik zou het zeer op prijs stellen als ze me hiervan op de hoogte stellen.

*Physical Chemistry Laboratory,  
Oxford  
1972*

*E.B. Smith*

# Woord vooraf bij de Nederlandse vertaling

Deze uitgave is een vertaling van de derde editie van *Basic Chemical Thermodynamics*, geschreven door E. Brian Smith, Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1982.

Enkele docenten in het Hoger Laboratorium Onderwijs hadden met dit boek zeer goede ervaringen. De adviesraad van de Heron-reeks besloot daarom in 1987 om niet een nieuw boek te laten schrijven over chemische thermodynamica, maar te streven naar een vertaling van *Basic Chemical Thermodynamics*. Het verheugt de Adviesraad dat zijn lid ir. J. van Mourik bereid was de vertaling te verzorgen, daarbij terzijde gestaan door drs. P.J.M. van Heteren.

Teneinde het boek zo geschikt mogelijk te maken voor gebruik in het Nederlandse Hoger Onderwijs werd het aantal opgaven aanmerkelijk uitgebreid. Ook de tekst onderging een kleine uitbreiding. In de derde Engelstalige editie voegde de auteur hoofdstuk 9 toe, dat handelt over de moleculaire grondslag van de thermodynamica. Voor deze Nederlandse uitgave werd het nuttig geoordeeld een appendix, 'Waarschijnlijkheid en microtoestanden', te schrijven. Deze toevoeging sluit aan bij paragraaf 3-10 en kan, naar keuze van de docent, direct in samenhang met paragraaf 3-10 behandeld worden. De Adviesraad is de heren drs. A van der Kooij, dr. K.E. Roelfsema en dr. A.A. Soeteman erkentelijk voor het schrijven van deze appendix en het verzorgen van de toegevoegde opgaven.

Voor op- en aanmerkingen over deze uitgave houden de uitgever en de Adviesraad zich gaarne aanbevolen.

Utrecht, oktober 1988

Adviesraad Heron-reeks

# Inhoud

<b>Voorwoord bij de eerste druk</b>	V
<b>Woord vooraf bij de Nederlandse vertaling</b>	VII
<b>Notatie</b>	VIII
<b>1 Inleiding</b>	1
1-1 Het gebied van de chemische thermodynamica	1
1-2 Evenwicht bij mechanische systemen	2
1-3 Reversibiliteit en evenwicht	4
1-4 Waarom hebben we thermodynamica nodig?	5
1-5 Ideale gassen	7
<b>2 Energie</b>	9
2-1 Arbeid	9
2-2 Warmte en temperatuur	10
2-3 Temperatuurmeting	11
2-4 Warmte en moleculaire beweging	12
2-5 Behoud van energie	13
2-6 Toestandsfuncties: een uitweiding	15
2-7 Enthalpie	17
2-8 Warmtecapaciteit	19
Opgaven	19
<b>3 Entropie en evenwicht</b>	21
3-1 Reversibiliteit en evenwicht: een recapitulatie	21
3-2 Evenwichtsvoorwaarde	22
3-3 Entropie	23
3-4 Entropie: een toestandsfunctie	25
3-5 Entropieverandering bij expansie van een gas	26
3-6 Entropieveranderingen bij warmtestroming	27
3-7 Entropie en evenwicht	27
3-8 Een kosmologisch terzijde	28
3-9 Entropie als functie van druk en temperatuur	28
3-10 De moleculaire grondslag van de entropie	29
3-11 De statistische grondslag van de tweede hoofdwet	32
3-12 De grootte van entropieveranderingen	32
3-13 Warmtemachines	34
Opgaven	36
<b>4 Evenwicht in chemische systemen</b>	38
4-1 Vrije energie	38
4-2 Vrije enthalpie	40
4-3 De drukafhankelijkheid van de vrije enthalpie	42
4-4 De temperatuurvariatie van de vrije enthalpie	43

4-5	Fasenevenwichten	44
4-6	De vergelijking van Clapeyron	46
4-7	De vergelijking van Clausius-Clapeyron	47
4-8	Dampdruk van vloeistoffen	48
4-9	Chemische potentiaal	50
4-10	Chemische potentiaal en vrije enthalpie	52
4-11	Evenwicht tussen gasvormige reactanten	54
4-12	Temperatuurinvloed op evenwichtsconstanten	57
4-13	Drukinvloed op evenwichtsconstanten	59
4-14	Voornaamste resultaten van de chemische thermodynamica	62
4-15	Het principe van Le Chatelier en Van 't Hoff	63
	Opgaven	64
<b>5</b>	<b>Bepaling van thermodynamische grootheden</b>	69
5-1	De wet van Hess	69
5-2	Standaard-vormingsenthalpieën	70
5-3	Gemiddelde bindingsenergieën	71
5-4	Temperatuurafhankelijkheid van enthalpieveranderingen	73
5-5	Standaard-vrije-vormingsenthalpieën	74
5-6	Bepaling van vrije-enthalpieveranderingen	75
5-7	Bepaling van de entropiewaarden van stoffen	75
5-8	Voorbeeld van de bepaling van thermodynamische grootheden	77
5-9	Berekening van thermodynamische grootheden bij andere temperaturen dan 298 K	83
5-10	Vrije-enthalpiefuncties	85
	Opgaven	86
<b>6</b>	<b>Ideale oplossingen</b>	90
6-1	De ideale oplossing	90
6-2	Eigenschappen van ideale oplossingen	93
6-3	Vloeistofmengsels	94
6-4	Ideale oplossingen van vaste stoffen in vloeistoffen	95
6-5	Ideale verdunde oplossingen	98
6-6	Colligatieve eigenschappen	99
6-7	Vriespuntsverlaging	100
6-8	Kookpuntsverhoging	102
6-9	Osmotische druk	104
6-10	Eigenschappen van de opgeloste stof in verdunde oplossingen	105
6-11	Oplosbaarheid van vaste stoffen	107
	Opgaven	108
<b>7</b>	<b>Niet-ideale oplossingen</b>	110
7-1	Het begrip activiteit	110
7-2	Activiteit van vaste stoffen in vloeistoffen	112
7-3	Activiteit in waterige oplossingen	113
7-4	Chemische evenwichten in oplossingen	116
7-5	Elektrochemische cellen	118
7-6	Standaardelektrodepotentialen	122
	Opgaven	126

<b>8</b>	<b>Thermodynamica van gassen</b>	128
8-1	Expansie van ideaal gas	128
8-2	Irreversibele expansie	129
8-3	Toestandsvergelijkingen van gassen	132
8-4	Het experiment van Joule-Thomson	133
8-5	Niet-ideale gassen: fugaciteiten	134
8-6	Berekening van fugaciteiten	136
	Opgaven	137
<b>9</b>	<b>De moleculaire grondslag van de thermodynamica</b>	138
9-1	Energieniveaus	138
9-2	Microtoestanden	140
9-3	De Boltzmann-factor	142
9-4	Het gedrag van warmtecapaciteiten	144
9-5	Toestandsommen	147
9-6	Entropie en de toestandssom	149
9-7	Berekening van de translatie-toestandssom	153
9-8	De rotatie-toestandssom	155
9-9	Vibratie-toestandssom	156
9-10	Berekening van de thermodynamische eigenschappen van gasvormige stikstof	158
9-11	Chemisch evenwicht	159
	Opgaven	163
<b>Appendix I</b>	<b>Waarschijnlijkheid en microtoestanden</b>	164
1	Inleiding	164
2	De derde hoofdwet	165
3	Berekening van het aantal microtoestanden	165
4	Berekening van $W$ in een moleculair systeem	167
5	Ingewikkelder systemen	168
6	Entropie, beschouwing van enkele getallen	169
<b>Appendix II</b>	<b>Thermochemische waarden bij 298,15 K</b>	171
<b>Appendix III</b>	<b>Thermodynamische waarden voor ionen in waterige oplossingen bij 298,15 K</b>	174
	<b>Antwoorden van de opgaven</b>	175
	<b>Register</b>	178
	<b>Periodiek systeem van de elementen</b>	
	<b>SI-eenheden en natuurconstanten</b>	



## 4-2 VRIJE ENTHALPIE

constante  $P$  en  $T$

Chemici zijn vaker geïnteresseerd in systemen bij constante druk en temperatuur dan in die bij constant volume en constante temperatuur. Onder constante druk is

$$dw_{\text{rev}} = -PdV + dw_{\text{rev,overig}}$$

overige arbeid

waarbij  $dw_{\text{rev,overig}}$  andere arbeid is dan  $PV$ -arbeid die op het systeem verricht wordt. Een voorbeeld van deze overige arbeid is elektrische arbeid verricht op een oplossing die wordt geëlektrolyseerd. Bij evenwicht is

$$dw_{\text{rev}} = dU - dq_{\text{rev}} \quad (\text{zie par. 2-5})$$

en

$$dq_{\text{rev}} = TdS \quad (\text{zie par. 3-3})$$

dus

$$dw_{\text{rev,overig}} = dU - TdS + PdV.$$

vrije enthalpie

We definiëren een nieuwe toestandsfunctie, de *vrije enthalpie* of *Gibbs vrije energie*  $G$ , aldus

$G = H - TS$

$$G = U + PV - TS = H - TS.$$

Bij constante  $P$  en  $T$  is:

$$dG = dU + PdV - TdS.$$

Daar  $dw_{\text{rev,overig}} = dU + PdV - TdS$  krijgen we voor een reversibele verandering

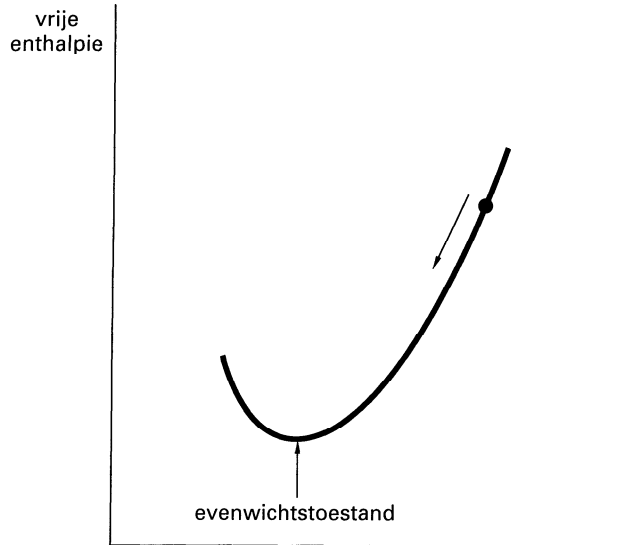
$$dw_{\text{rev,overig}} = dG.$$

evenwichtsvoorwaarde

Dit is ook de evenwichtsvoorwaarde voor een systeem bij constante druk en temperatuur. Voor een spontaan proces is  $dw_{\text{overig}}$  minder negatief dan voor de overeenkomstige reversibele verandering en dan wordt de daling in  $G$  niet volledig in overige arbeid omgezet.<sup>1</sup> Verricht een systeem bij constante  $P$  en  $T$  geen overige arbeid, dan is de evenwichtsvoorwaarde  $dG = 0$ .  $G$  is minimaal als het systeem in evenwicht is. Voor een moleculair systeem is  $G$  bij constante  $T$  en  $P$  de maat voor de

<sup>1</sup> Omdat bij constante druk  $PdV$  voor een reversibele of een irreversibele verandering hetzelfde is, gedraagt de overige arbeid zich op dezelfde manier als de totale arbeid. Het systeem geeft dus bij een reversibele verandering de maximale hoeveelheid overige arbeid.

Figuur 4-1.  
Evenwichtstoestand in termen van vrije enthalpie voor een systeem bij constante druk en temperatuur.



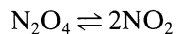
maximale arbeid (anders dan  $PV$ -arbeid) die het systeem kan verrichten. Is het systeem in evenwicht en verricht het geen overige arbeid dan is  $dG = 0$  en is  $G$  minimaal. We wijzen weer op de overeenkomst tussen vrije enthalpie in moleculaire systemen en energie in mechanische systemen (fig. 4-1).

$G$  is een toestandsfunctie en  $\Delta G$  heeft daarom een vaste waarde bij elke verandering. Het is echter alleen gelijk aan de maximaal te verrichten overige arbeid voor een verandering onder constante  $P$  en  $T$ .

Met de betrekking

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

is bij constante druk en temperatuur de juiste balans verkregen tussen de neiging van een systeem om een zo groot mogelijke entropie en een zo klein mogelijke energie (of juist enthalpie, onder constante druk) te krijgen. Bij hogere temperatuur wordt de bijdrage  $-T\Delta S$  van de entropie aan de verandering van de vrije enthalpie belangrijker. Zoals we zagen is voor de reactie



$\Delta H$  positief, omdat er een energie is die het dimeer samenhoudt, en  $\Delta S$  is positief omdat de gescheiden monomeren meer bewegingsvrijheid hebben dan wanneer ze gebonden zijn in dimeren. Bij lage temperatuur is  $\Delta G$  positief en vindt er weinig dissociatie plaats. Bij hoge temperatuur wint de entropieterm ( $-T\Delta S < 0$ ) en wordt een grotere dissociatie waargenomen.

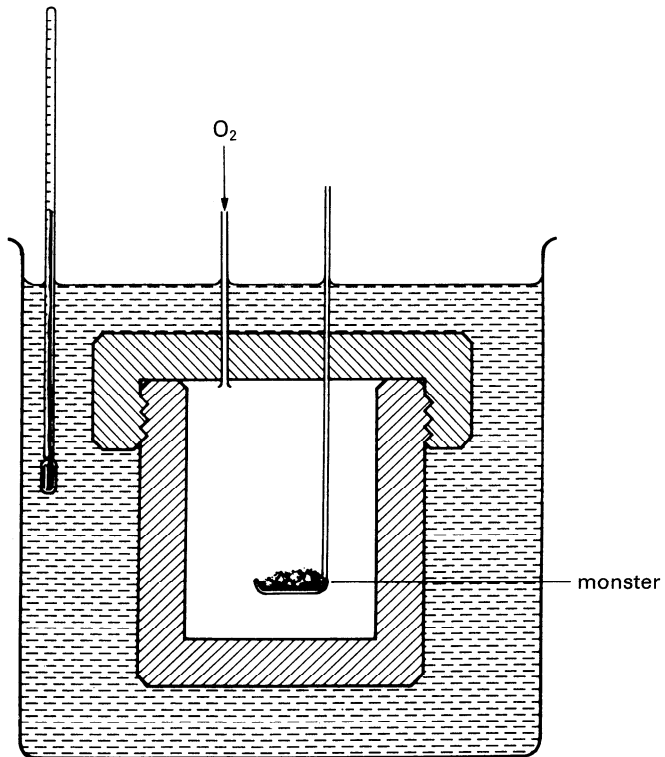
**evenwicht bij constante  $P$  en  $T$**

Nu we gezien hebben hoe de evenwichtsligging bij constante temperatuur en druk is te definiëren beperken we ons tot deze

Tabel 5-2  
De bepaling van  $K_p$  uit thermodynamische metingen.

te bepalen:	we hebben nodig:	omdat dan kan worden toegepast:
$K_p$	$\Delta G^0$	$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ (4-11)
$\Delta G^0$	$\Delta H^0, \Delta S^0$	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (4-2)
$\Delta H^0$	$\Delta H_f^0$	$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produkten})$ $-\sum \Delta H_f^0(\text{reactanten})$ (5-2)
$\Delta H_f^0$ $\Delta H^0(\text{verbr.})$	$\Delta H^0(\text{verbranding})$ moet gemeten worden	wet van Hess (5-1)
$\Delta S^0$	$S^0$	$\Delta S^0 = \sum S^0(\text{produkten})$ $-\sum S^0(\text{reactanten})$ (5-6)
$S^0$	$C_p$	$S^0 = S_0^0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ (5-7)
$C_p$	moet gemeten worden	

dan met zuurstof onder druk (20 - 30 atm) gevuld. De stof wordt verbrand en de temperatuurstijging van het waterbad wordt gemeten. Het toestel is geïjkt door er een stof met bekende verbrandingsenthalpie in te verbranden of door de temperatuurstijging van het waterbad te meten als het metalen vat



Figuur 5-4.  
Bomcalorimeter.

elektrisch verwarmd wordt. Op deze manier kan de temperatuurverandering van het waterbad in direct verband worden gebracht met de hoeveelheid warmte die bij het verbranden van de te onderzoeken stof vrijkomt. Er moeten natuurlijk vele experimentele verfijningen en theoretische correcties worden aangebracht om juiste en nauwkeurige meetresultaten te verkrijgen. Omdat de metingen in de bom worden uitgevoerd bij constant volume wordt eigenlijk  $\Delta U$  en niet  $\Delta H$  gemeten ( $\Delta U = q_v$ ). Het is niet moeilijk om hiervoor een correctie aan te brengen, omdat

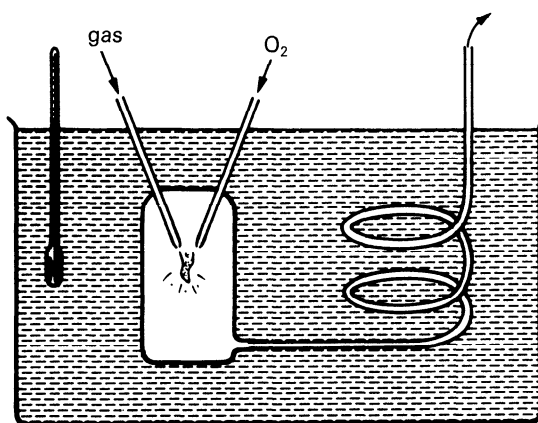
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + RT\Delta n,$$

met  $\Delta n$  de verandering van het aantal mol gasvormige stoffen bij de verbranding.

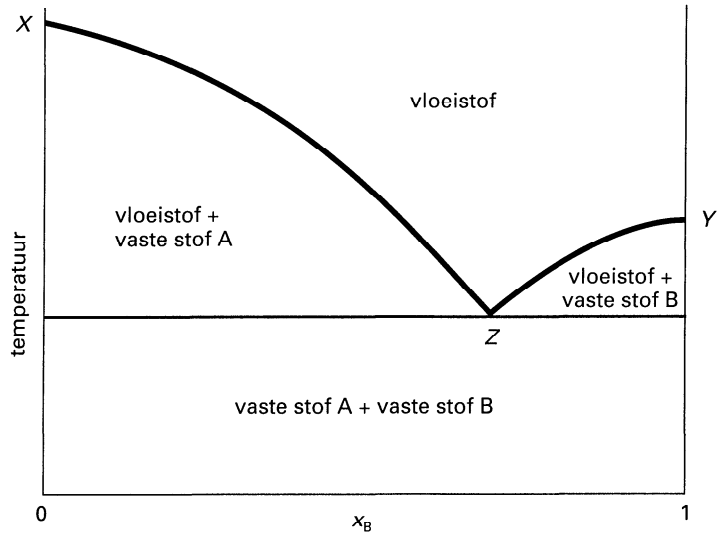
### vlamcalorimeter

### Vlamcalorimeter

De verbrandingsenthalpieën van gassen, zoals de butaanisomeren, worden gewoonlijk met een vlamcalorimeter bepaald (fig. 5-5). Het gas wordt met overmaat zuurstof in een vlam verbrand en de ontstane warmtehoeveelheid wordt bepaald door te meten hoe snel een bekende hoeveelheid water wordt verwarmd. Het toestel moet worden geijkt door een elektrische weerstand in het waterbad te plaatsen en er gedurende een bepaalde tijd stroom door te laten lopen; uit de gemeten temperatuurstijging en de via de weerstand toegevoerde warmtehoeveelheid wordt dan de warmtecapaciteit van het toestel berekend. Dit toestel werkt bij constante druk en geeft direct  $\Delta H$  uit de bij de verbranding gevormde warmte. De resultaten van dergelijke metingen geven de standaard-verbrandingsenthalpieën:  $-2877,13$  kJ voor butaan en  $-2868,76$  kJ voor isobutaan. Met behulp van het volgende schema kan dan  $\Delta H_f^0$  worden berekend.



Figuur 5-5.  
Vlamcalorimeter.



Figuur 6-5.  
Een systeem met een eutectisch punt.

**eutecticum**

De curven  $XZ$  en  $YZ$  snijden elkaar in  $Z$ , het eutecticum genoemd. Wordt het mengsel tot dit punt afgekoeld dan blijft de temperatuur constant totdat al de nog aanwezige vloeistof is gestold onder vorming van een mengsel, het zogenoemd eutectisch mengsel, van de vaste stoffen A en B. De coördinaten van een eutectisch punt kunnen worden geschat door de betrekking voor ideale oplosbaarheid voor beide componenten toe te passen en daarmee de curven  $XZ$  en  $YZ$  te bepalen.

## 6-5 IDEALE VERDUNDE OPLOSSINGEN

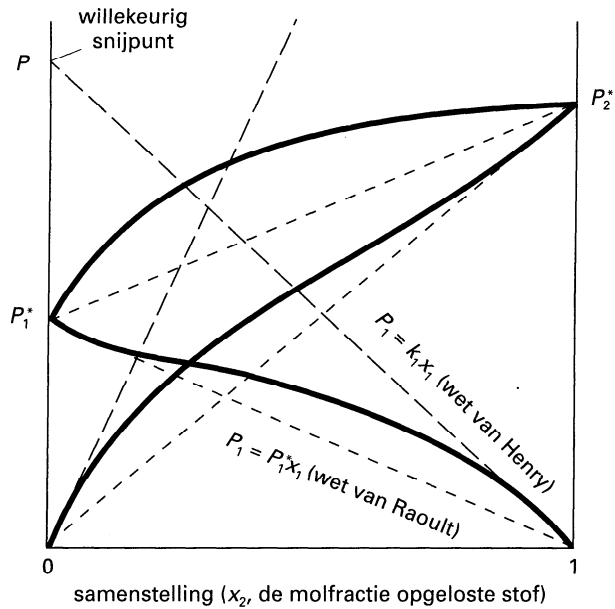
**alle oplossingen zijn bij sterk verdunnen ideaal**

Hoewel maar weinig oplossingen ideaal zijn vertonen in wezen alle oplossingen bij verdunnen de kenmerken van een ideale oplossing. Figuur 6-6 illustreert dat voor een verdunde oplossing de partiële druk van het oplosmiddel voldoet aan de wet van Raoult. Voor het oplosmiddel, de stof met de hoogste concentratie, kunnen we dus schrijven

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (\text{zie par. 6-1}).$$

**colligatieve eigenschappen**

We zien ook dat terwijl het oplosmiddel voldoet aan de wet van Raoult de partiële druk van de opgeloste stof een zekere rechte lijn volgt die in het voorbeeld niet overeenkomt met de lijn volgens de wet van Raoult. Deze lijn snijdt de as  $x = 1$  niet bij  $P_i^*$  maar in een willekeurig punt. Het gedrag van de opgeloste stof in verdunde oplossingen wordt later besproken, maar het is voor ons van groot belang dat het oplosmiddel voldoet aan de wet van Raoult en daarbij hoeven we geen rekening te houden met de eigenschappen van de opgeloste stof. Dit maakt het ons mogelijk om de zogenoemde colligatieve eigenschappen van oplossingen op een zeer directe manier te behandelen.

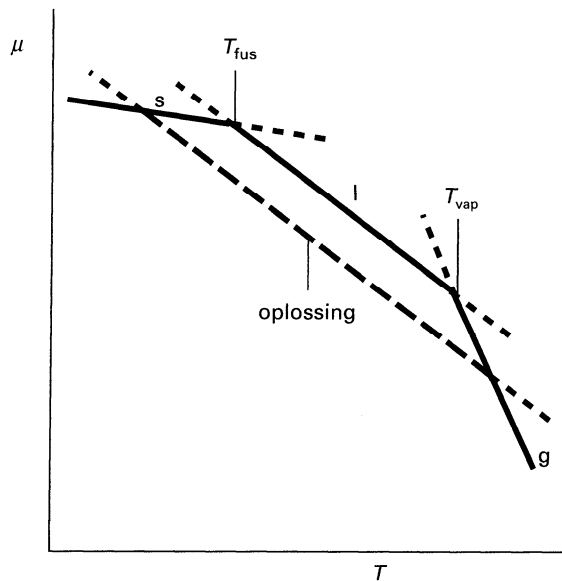


Figuur 6-6.  
De dampdrukken van de componenten en de totale dampdruk van een vloeistofmengsel dat een positieve afwijking heeft van de wet van Raoult (schematisch). Mengsels van water en ethanol wijken op deze wijze af van de wet van Raoult.

## 6-6 COLLIGATIEVE EIGENSCHAPPEN

### van de concentratie afhankelijke eigenschappen

De colligatieve eigenschappen zijn die eigenschappen van vloeistofmengsels die voornamelijk afhankelijk zijn van het aantal moleculen opgeloste stof en niet van de aard van deze moleculen. De verlaging van de dampdruk van een vloeistof door een erin opgeloste niet-vluchtige vaste stof is er een goed voorbeeld van. De verlaging van de dampdruk hangt niet voornamelijk af van de aard van de opgeloste stof maar slechts van het aantal mol opgeloste stof. Voldoet de dampdruk van



Figuur 6-7.  
De invloed van een toegevoegde opgeloste stof op de chemische potentiaal van een oplosmiddel als functie van de temperatuur. Het stolpunt daalt en het kookpunt stijgt.

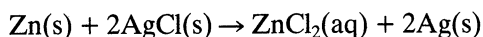
De vergelijking van Nernst kan dan worden toegepast voor deze elektrode (ten opzichte van de standaardwaterstofelektrode) zoals hierboven is vermeld, dus

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right)$$

In dit geval blijkt  $E^\ominus$  dan  $+0,77 \text{ V}$  te zijn.

## OPGAVEN

- 7-1 De dampdrukken van n-propanol en water zijn bij 298 K respectievelijk 21,8 mm Hg en 23,8 mm Hg. In een oplossing waarin de molfractie water 0,20 is zijn de partiële dampdrukken respectievelijk 17,8 en 13,4 mm Hg. Bereken de activiteiten en activiteitscoëfficiënten voor deze oplossing.
- 7-2 De standaardelektrodepotentiaal voor zink,  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$ , is  $-0,76 \text{ V}$  en voor koper is  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ . Bepaal de evenwichtsconstante bij 298 K van de reactie  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ .
- 7-3 Bij 298 K is de standaardelektrodepotentiaal van zilver,  $E^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag})$ , 0,80 V en de standaardbronspanning van de cel  $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$  is 0,22 V. Bereken het oplosbaarheidsproduct van AgCl bij deze temperatuur. (De elektrode reactie bij de AgCl, Ag-elektrode is  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ .)
- 7-4 Een elektrochemische cel waarin de reactie



plaatsvindt heeft een standaardbronspanning van 1,055 V bij 298 K en 1,015 V bij 273 K. Bereken de veranderingen van de vrije enthalpie en van de enthalpie bij één mol reactievordering en 298 K.

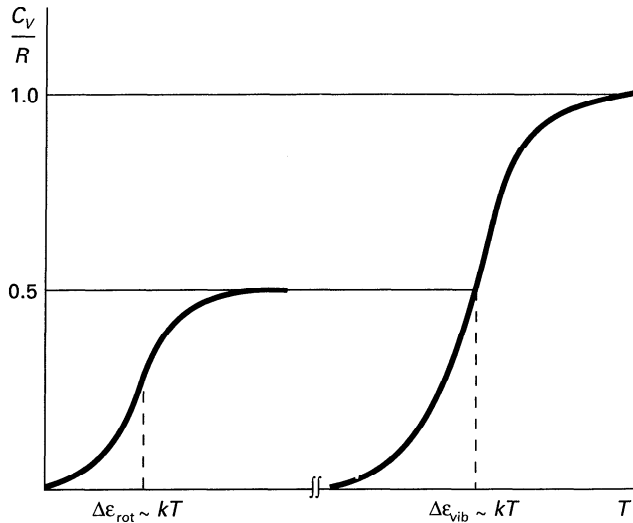
- 7-5 De verzadigde dampdrukken van de vloeistoffen A en B zijn bij 40 °C respectievelijk 240 en 600 mm Hg. Een vloeibaar mengsel van A en B met 40 mol% B is bij 40 °C in evenwicht met een damp met een totale druk van 440 mm Hg; de partiële drukken van A en B zijn respectievelijk 200 en 240 mm Hg.
- Bereken de vrije mengenthalpie (dat is de verandering van de vrije enthalpie bij mengen) voor 1 mol oplossing.
  - Bereken de partiële dampdrukken van A en B als het mengsel ideaal zou zijn.
  - Bereken de vrije mengenthalpie als het mengsel ideaal zou zijn.
- 7-6 Uit bepalingen van dampdruk en dampstamstelling werd de vrije mengenthalpie (zie opgave 7-5) bepaald van

een vloeistofmengsel van A en B met 40 mol% B. Zie onderstaande tabel.

temperatuur (°C)	30	35	40	45	50
$\Delta G_{\text{mix}}(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1170	-1192	-1211	-1227	-1241

- a* Bepaal grafisch de molaire mengentropie bij 40°C en vergelijk deze met de ideale mengentropie.
- b* Bereken de mengenthalpie en vergelijk deze met de ideale mengenthalpie.

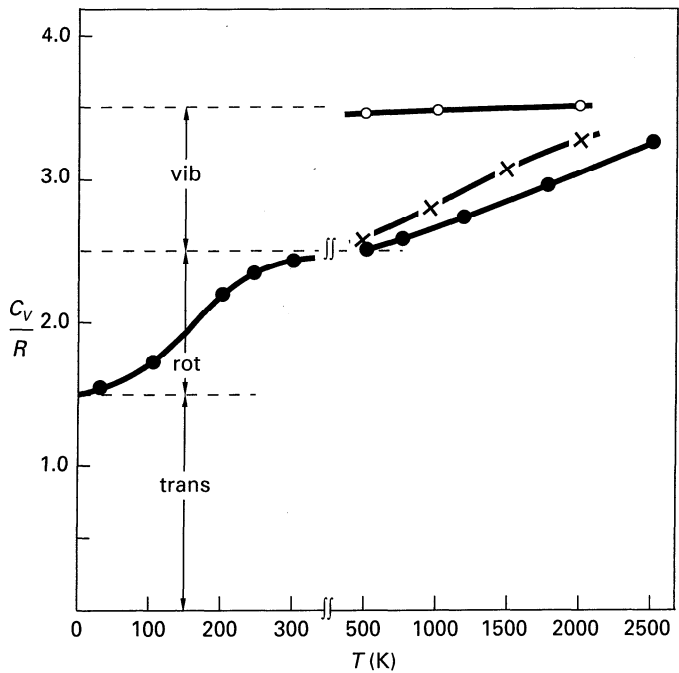




Figuur 9-6.  
De bijdrage aan de warmtecapaciteit van een vrijheidsgraad voor rotatie en van een vrijheidsgraad voor vibratie.

meestal is bij kamertemp.  
de rotatiebijdrage klassiek

energieniveaus (fig. 9-6). Voor de meeste moleculen (niet de moleculen met zeer kleine traagheidsmomenten zoals  $H_2$ ,  $HBr$ ,  $CH_4$  enz.) is bij kamertemperatuur de bijdrage van de rotatie aan de warmtecapaciteit gelijk aan de klassieke waarde, omdat  $\Delta\epsilon_{rot} < kT$  (zie tabel 9-1). (Bij 300 K is  $RT$  ongeveer  $2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .) Maar  $\Delta\epsilon_{vib}$  is gewoonlijk veel groter dan  $kT$  en dan is de bijdrage van de vibraties aan de warmtecapaciteit niet merkbaar (figuur 9-7). Voor stikstof bij kamertemperatuur is de bijdrage voor rotatie ongeveer  $RT$  en is de bijdrage



Figuur 9-7.  
De molaire warmtecapaciteit bij constant volume van twee-atomige gassen ● waterstof, x stikstof, ○ jood.

**$C_V$  kan bij temperatuurverhoging sprongen vertonen**

voor vibratie bijna nul. Dus  $C_V \approx \frac{5}{2}R$  en  $\gamma \approx 7/5 = 1,40$  terwijl de klassieke theorie een waarde van 1,29 voorspelt. Voor jood zijn de afstanden tussen de vibratieniveaus kleiner (tabel 9-1) en zouden we voorspellen  $\gamma \approx 1,29$  in overeenstemming met de klassieke theorie. Bij temperatuurverhoging kan de warmtecapaciteit van een twee-atomig of meeratomig gas 'sprongen' vertonen omdat de bijdragen van rotaties en vibraties toenemen als de afstanden tussen de energieniveaus in de buurt van  $kT$  komen. De plaatsen van deze sprongen zijn afhankelijk van de traagheidsmomenten en de vibratiefrequenties van de moleculen.

**wet van Dulong en Petit**

In een eenatomige vaste stof kunnen de atomen beschouwd worden als driedimensionale oscillatoren. Bij hoge temperaturen dragen zij de klassieke waarde bij aan de molaire warmtecapaciteit en is  $C_V = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . De waarneming dat de warmtecapaciteiten van de meeste eenatomige vaste stoffen bij kamertemperatuur deze waarde hebben is bekend als *de wet van Dulong en Petit*. Bij lage temperaturen is de warmtecapaciteit nul, het verband tussen de warmtecapaciteit en de temperatuur is dezelfde als de in figuur 9-6 getoonde bijdrage van de vibratie aan de warmtecapaciteit. Einstein was de eerste die dit gedrag van de warmtecapaciteit van vaste stoffen aangaf. Debye heeft een theorie opgesteld die er rekening mee houdt dat atomen met meer dan één frequentie vibreren.

## 9-5 TOESTANDSOMMEN

In paragraaf 9-3 hebben we afgeleid dat het aantal moleculen in een bepaalde toestand volgt uit

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\epsilon_i/kT}.$$

De gemiddelde energie per molecuul is te berekenen met onderstaande betrekking:

$$\frac{U}{N} = \frac{\sum \epsilon_i n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \epsilon_i n_i / n_0}{\sum n_i / n_0} = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}.$$

**toestandsom  $z$**

We zullen de noemer in het vervolg de *toestandsom  $z$*  noemen.

$$z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}.$$

We zien dat  $z$  een getal is dat aangeeft wat de som is van de waarschijnlijkheden van de bezetting van de verschillende energietoestanden. We kunnen het beschouwen als een maat voor het *effectieve aantal energietoestanden* die het systeem ter beschikking heeft. Voor systemen met dicht bijeen gelegen