NN31545.1688

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ICW nota 1688
juni 1986

nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

OPLOSBAARHEDEN EN AKTIVITEITSCOËFFICIËNTEN VAN APOLAIRE ORGANISCHE STOFFEN OPGELOST IN WATER

H.F.P.M. Bosman

9 SEP. 1986

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0363 8737

VOORWOORD EN TOELICHTING OP HET GEBRUIK

Dit literatuuronderzoek heeft plaatsgevonden in het kader van mijn doctoraalstudie scheikunde aan de Rijksuniversiteit Utrecht. Het vormt samen met een praktisch gericht deel (zie nota nr 1689 en Journal of Chromatography 1986) een groter onderzoek naar het gedrag van organische stoffen in de bodem.

Hoofd van de afdeling Waterkwaliteitslaboratorium waar de werkzaamheden zijn verricht, is de heer J. Harmsen. Hem wil ik bedanken voor de stimulerende gesprekken en discussies die hebben bijgedragen aan het tot stand komen van dit onderzoek.

Op het ICW was behoefte aan een overzicht van de thermodynamische aspecten bij en aan gegevens van apolaire organische stoffen opgelost in water.

Daar de kennis van deze materie sterk per persoon verschilt, heb ik gekozen voor een dusdanige opbouw van deze nota dat elk hoofdstuk apart kan worden gelezen. Ook is het mogelijk slechts gebruik te maken van de getabelleerde data die, met het oog op een dergelijk gebruik, als bijlage in deze nota zijn opgenomen. De lezer(es) kan afhankelijk van voorkennis en/of interesse, een keuze maken. Een nadeel van deze opzet is echter wel dat diegenen die het hele verhaal doornemen enkele onderdelen, zij het uitgebreider geformuleerd, eerder tegenkwamen. De inhoudsopgave is mijns inziens geschikt voor het maken van een keuze uit de verschillende hoofdstukken.

I N H O U D

		blz.
1.	INLEIDING	1
2.	AKTIVITEITSCOËFFICIËNT	2
	2.1. Algemeen	2
3.	THERMODYNAMISCHE AFLEIDINGEN	3
	3.1. De thermodynamische potentiaal	3
	3.2. De opgeloste stof is een vloeistof	6
	3.3. De opgeloste stof is vast	8
	3.4. De opgeloste stof is gasvormig	9
4.	RELATIE TUSSEN OPLOSBAARHEID EN AKTIVITEITSCOËFFICIËNT	9
5.	DIMENSIES	11
6.	FACTOREN WAARVAN DE AKTIVITEITSCOËFFICIËNT AFHANKELIJK IS	13
7.	BEPALING VAN DE AKTIVITEITSCOËFFICIËNT	15
	7.1. Experimenteel	15
	7.2. Theoretisch	16
8.	RELATIES TUSSEN AKTIVITEITSCOËFFICIËNT EN FYSISCHE GROOTHEDEN	16
9.	VERDELING VAN EEN STOF OVER EEN WATER n-OCTANOL MENGSEL; K°/w	20
10.	OPLOSBAARHEDEN LITERATUURWAARDEN	23
	10.1. Algemeen	23
	10.2. Data, geselecteerd door D. Mackay c.s.	25
	10.3. Berekeningen uitgaande van geselecteerde Henry constantes	26
11.	LITERATUUR	28
	SYMBOLEN	30
	TOELICHTING OP DE GETABELLEERDE DATA	32
	BIJLAGEN	35

1. INLEIDING

De kwaliteit van oppervlakte- en grondwater is door gebruik van veel chemische stoffen sterk teruggelopen. Hierdoor zal het de drinkwaterbedrijven in de toekomst steeds meer moeite kosten een zuiver produkt af te leveren.

Zolang de verontreinigde stoffen niet ver in de bodem doordringen, kan nog water worden opgepomt dat geen stoffen bevat die schadelijk zijn voor de volksgezondheid.

De verontreinigingen kunnen als zuivere stof of opgelost in water in de bodem terecht komen. De verplaatsing in de bodem in zowel vertikale als horizontale richting wordt, behalve door de verplaatsing van het grondwater, ook in sterke mate bepaald door de oplosbaarheden van der verontreinigingen in het grondwater. Vluchtige stoffen kunnen zich ook via de gasfase door de bodem verplaatsen.

Naarmate de gegevens over oplosbaarheden en vluchtigheden van stoffen in water nauwkeuriger bekend zijn, kunnen modellen voor berekening van migratie van verontreinigingen door de bodem de werkelijkheid dichter benaderen.

In deze nota wordt aandacht besteed aan oplosbaarheden en aktiviteitscoëfficiënten van minder goed in water oplosbare stoffen. Daarnaast worden via de thermodynamica, relaties gelegd tussen de oplosbaarheid van een stof in water en de mate waarin deze stof zich in de aangrenzende dampfase kan bevinden.

Het rapport wordt afgesloten met een lijst, samengesteld uit literatuurgegevens, waarin voor een groot aantal apolaire en minder polaire stoffen de oplosbaarheden in water en de onnauwkeurigheid hierin, staan vermeld.

2. AKTIVITEITSCOËFFICIËNT

2.1. Algemeen

Bij een zuivere stof i in de vloeibare aggregatietoestand is p° de dampdruk van die stof boven de vloeistof. Deze p° is afhankelijk van de temperatuur en wordt ook wel de fugaciteit f° genoemd. $p^\circ = f^\circ$ als $x_i = 1$.

Wordt stof i opgelost in bijvoorbeeld water, dan is de dampdruk boven de oplossing ten gevolge van de opgeloste stof i, gelijk aan het produkt van de dampdruk van de zuivere stof i en de molfractie x_i.

$$p_i = x_i p^\circ \quad \text{of} \quad f_i = x_i f^\circ \tag{1}$$

Dit geldt indien de dampfase en de vloeibare fase ideaal zijn.

Wordt echter bijvoorbeeld een minder polaire of apolaire stof opgelost in water, dan treden afwijkingen op van ideaal gedrag. In de waterfase worden de opgeloste apolaire moleculen min of meer verdreven door de polaire watermoleculen. Bovendien kunnen de opgeloste moleculen dimeren gaan vormen. Afwijking van idealiteit in de dampfase treedt op wanneer de dampmoleculen elkaar gaan beïnvloeden.

Voor de situaties in het ons omringende milieu, zijn de concentraties van de opgeloste stoffen in water dermate laag, dat de afwijking van niet idealiteit in de dampfase mag worden verwaarloosd.

In de waterfase moet echter vaak worden gecorrigeerd voor niet ideaal gedrag. De molfractie x_i van de opgeloste stof moet worden vermenigvuldigd met een correctiefactor, de aktiviteitscoëfficiënt genoemd, om de geldigheid van de wetten voor idealiteit te kunnen handhaven.

$$p_i = x_i \gamma_i p_i \quad \text{of} \quad f_i = x_i \gamma_i f_i^\circ \tag{1a}$$

De relatieve vluchtigheid is het quotiënt van dampdruk p_i (vluchtigheid f_i) en de molfractie x_i.

$$\text{Relatieve vluchtigheid} = \frac{f_i}{x_i} = \gamma_i f^\circ = H \tag{1b}$$

H is de constante van Henry.

De aktiviteitscoëfficiënt γ_i is gelijk aan 1 bij ideaal gedrag en wijkt meer af van 1, naarmate het systeem zich minder ideaal gedraagt.

Wordt bijvoorbeeld een n-alkaan opgelost in water, dan zal de molfractie aan n-alkaan erg klein zijn, gezien het grote verschil in polariteit tussen opgeloste stof en oplosmiddel.

Bij idealiteit zou dien ten gevolge ook de partiële druk p_i klein zijn. Doordat echter de apolaire n-alkaan moleculen als het ware door de polaire watermoleculen worden verdreven, zullen zich meer n-alkaan moleculen in de bovenstaande damp bevinden dan op grond van de molfractie zou worden verwacht. Dit uit zich in een grotere partiële druk.

De verhouding tussen partiële dampdruk bij niet idealiteit en idealiteit is gelijk aan de aktiviteitscoëfficiënt. Zo is bijvoorbeeld de aktiviteitscoëfficiënt van hexaan voor een aan hexaan verzadigde water oplossing gelijk aan 496.336(-). Dit betekent dat de dampdruk aan n-hexaan in de gasfase boven met n-hexaan verzadigd water, bij evenwicht 469.336 keer groter is, dan in het ideale geval zou worden verwacht.

3. THERMODYNAMISCHE AFLEIDINGEN

De thermodynamische potentiaal wordt afgeleid voor stoffen opgelost in water. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen de verschillende aggregatietoestanden waarin de opgeloste stof zich bij de temperatuur en druk van het systeem kan bevinden.

3.1. De thermodynamische potentiaal

Voor het toevoegen van een bepaalde hoeveelheid stof aan een systeem is arbeid nodig. In de thermodynamica wordt dit de thermodynamische potentiaal van de stof genoemd. Deze thermodynamische potentiaal μ is getabelleerd voor standaardomstandigheden (298,15 K; 101,32 kPa) en is de reversibele effectieve arbeid voor de vorming van de verbinding onder deze omstandigheden uit de elementen.

In een in evenwicht verkerend systeem geldt dat de temperatuur T, de druk p en de thermodynamische potentiaal μ_i van elke stof door het gehele systeem constant zijn. Is een stof in zowel dampfase als vloeistoffase van een in evenwicht verkerend systeem aanwezig, dan geldt $\mu i_g = \mu_{il}$, waarbij μ_g respectievelijk μ_l de thermodynamische potentiaal van die stof in de damp- en vloeistoffase is.

Bij beschouwing van systemen wordt onderscheid aangebracht tussen ideale systemen en niet ideale systemen. Een oplossing is ideaal als de thermodynamische potentiaal van elke component een lineaire functie is van de logaritme van de molfractie. In de vloeistoffase betekent dit dat de thermodynamische potentiaal van een stof gelijk is aan de som van een standaard thermodynamische potentiaal (slechts afhankelijk van temperatuur en druk) en de natuurlijke logaritme van de concentratie van de stof uitgedruk in molfractie x_i

$$\mu_{i(l)} = \mu_i^* + RT \ln x_i \qquad (2)$$

hierin is μ_i^* de thermodynamische potentiaal van de zuivere stof bij de temperatuur en druk van het systeem

x_i de molfractie van stof i in de vloeistoffase

$$= \frac{\text{aantal mol i in vloeistoffase}}{\text{totaal aantal mol stof in de vloeistoffase}}$$

Voor de dampfase kan worden afgeleid:

$$\mu_{i(g)} = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad (3)$$

Hierin is μ_i° de thermodynamische potentiaal per mol zuivere damp i bij een druk van 101,32 kPa en een temperatuur gelijk aan die van het bestudeerde systeem; p_i de partiële druk van de stof i in de dampfase.

Is het systeem in evenwicht, dan geldt dat de thermodynamische potentiaal in beide fasen gelijk is.

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} \qquad (4)$$

In het ideale geval geldt (invulling van (2) en (3) in (4)) de volgende relatie:

$$\mu_i^* + RT \ln x_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad (5)$$

In het niet ideale geval moeten correctiefactoren worden ingevoerd. In een niet ideale dampfase moet p_i worden vervangen door de fugaciteit f_i. Deze fugaciteit is een fictieve druk. Wordt de dampdruk vervangen door de fugaciteit in een niet ideale dampfase, dan blijft de thermodynamische potentiaal van de damp een lineaire functie van deze fictieve

druk. De druk p_i is gelijk aan de fugaciteit f_i indien wordt uitgegaan van ideale dampfase.

Voor de niet ideale vloeistoffase moeten de concentraties worden vervangen door aktiviteiten om de opgestelde vergelijkingen te kunnen handhaven. De aktiviteit wordt verkregen door de concentratie te vermenigvu[illegible]factor; de aktiviteitscoëfficiënt $a_i = \gamma_i x_i$. Hier[illegible]scoëfficiënt. In het algemeen [illegible] wel experimenteel [illegible] kla[illegible] Vo[illegible] µ[illegible]

IHN GRONINGEN bv
Bibliotheek
Postbus 8034
9702 KA GRONINGEN
050-206530

Adres:
vraagt
☐ BOEK. auteur(s) met voorn./voorl., titel, plaats en jaar van uitgave, eventuele serietitel
☐ TIJDSCHRIFT: titel, deelnummer, aflevering, jaar, blz., auteur(s) en titel van art.
☐ te leen (maar geen fotocopie van)
☐ fotocopie van
☐ microfilm/-fiche van

Bosman, H. F. P. M.
Oplosbaarheden en activiteits-coëfficiënten van apolaire organische stoffen opgelost in water. Nota 1688
ICW Wageningen 1986

Eventueel ☐ andere druk/uitgave ☐ latere druk/uitgave ☐ vroegere druk/uitgave
Bij onvoll. gegevens bron hier vermelden:
Wel/~~niet~~ CIRCULEREN (tot uiterlijk 1-4-'92)
Datum: 11-3-'92 De bibliothecaris, V.L.S

Ruimte bestemd voor stempels en opmerkingen van bibliotheken

LU
24 dgn
Stabin
nieuw

BIBLIOTHEEK
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
's-Gravenhage
Niet aanwezig
Voorlopig niet beschikbaar
Wordt niet uitgeleend
Aanvraag is voor U gereserveerd

CC		
CCP		
CCC		
CTC		
CLC		

Result. van bibliogr.:
model RC 72/1

U 880306 ©NBLC / 44010

3.2. De opgeloste stof is een vloeistof

Bij de temperatuur en druk van het systeem is de opgeloste stof een vloeistof.

Is het systeem in evenwicht, dan is de thermodynamische potentiaal van de opgeloste stof in de dampfase gelijk aan die in de vloeistoffase. Voor het ideale geval geldt formule (8):

$$\mu_i^* + RT \ln x_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad (8)$$

waaruit volgt:

$$\frac{\mu_i^* - \mu_i^\circ}{RT} = \ln \frac{p_i}{x_i} \qquad (9)$$

De linker term is opgebouwd uit constantes (bij p en T constant) en de vergelijking kan worden geschreven als:

$$e^{\left(\frac{\mu_i^* - \mu_i^\circ}{RT}\right)} = K_i = \frac{p_i}{x_i} \qquad \text{wet van Henry} \qquad (10)$$

De K_i is onafhankelijk van de samenstelling van de oplossing. Het is een functie van temperatuur en druk.
De wet van Henry wordt meestal geschreven volgens:

$$p_i = K_i \quad x_i \qquad (11)$$

De wet van Raoult is een speciaal geval van de wet van Henry, namelijk als geldt dat $K_i = p_i$, de dampdruk van de pure opgeloste stof bij de temperatuur en de totale druk van de bestudeerde oplossing.

$$p_i = p_i^\circ \quad x_i \qquad \text{wet van Raoult} \qquad (12)$$

voor $x_i = 1$ geldt dat $K_i = p_i^\circ$.

In het niet ideale geval moeten correcties worden toegepast om de wetten, zoals afgeleid voor het ideale geval, te kunnen handhaven.

Voor de dampfase wordt uitgegaan van verwaarloosbare afwijkingen van idealiteit zodat dampdrukken kunnen worden gebruikt in plaats van fugaciteiten. In de vloeibare fase ontstaat de situatie dat enerzijds de stof i is opgelost in water en anderzijds dat een klein beetje water is opgelost in stof i. Bij evenwicht geldt dat de thermodynamische potentiaal in het gehele systeem gelijk is.

Bij oplossen van apolaire stoffen in water is de opgeloste hoeveelheid water in de (apolaire) stof i verwaarloosbaar klein. Wordt de oplosbaarheid van water in de opgeloste stof i echter groter dan enkele procenten, dan wordt de dampspanning van de opgeloste stof kleiner doordat de opgeloste stof is verdund met water. In een 1e orde benadering kan de dampdruk dan worden gecorrigeerd door vermenigvuldiging met (1-w), waarbij w de molfractie is van water in de opgeloste stof. Deze benadering kan worden toegepast voor stoffen als de alcoholen.

Bij stoffen met een kleine oplosbaarheid in water ($x \leq 0{,}01$), wordt de dampfase ideaal verondersteld en moet de vloeibare fase worden gecorrigeerd voor niet idealiteit voor de opgeloste stof i in water. Formule (8) gaat over in:

$$\mu_i^* + RT \ln x_i\gamma_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad (13)$$

Analoog aan (8) tot en met (12) kunnen voor dit niet ideale geval de wetten van Henry en Raoult worden afgeleid.

Wet van Henry $\qquad p_i = K_i \quad x_i \quad \gamma_i = H_i \quad x_i \qquad (14)$

Wet van Raoult $\qquad p_i = p_i^\circ \quad x_i \quad \gamma_i \qquad (15)$

H_i is de constante van Henry.

Uit vergelijking van de dampdruk bij het ideale systeem en het niet ideale systeem onder dezelfde omstandigheden, volgt direct dat de aktiviteitscoëfficiënt een maat is voor niet idealiteit, immers:

ideaal : $p_i = K_i \quad x_i$

niet ideaal : $p_i = K_i \quad x_i \quad \gamma_i$

$$\frac{\text{niet ideaal}}{\text{ideaal}} = \gamma_i$$

De aktiviteitscoëfficiënt γ_i is de verhouding tussen de actuele dampspanning p_i en de dampdruk van de pure component bij dezlefde externe omstandigheden.

Volgens de conventie van Raoult ($\gamma_i = 1$ als $x_i = 1$) kunnen aktiviteitscoëfficiënten voor hydrofobe stoffen opgelost in water, zeer groot worden en oplopen tot enkele miljoenen.

3.3. De opgeloste stof is vast

Is het smeltpunt van de opgeloste stof i hoger dan de temperatuur van het systeem, dan is de dampdruk p_i niet experimenteel te bepalen. Er kan slechts een hypothetische waarde worden berekend.

MACKAY and SHIU (1981) gebruiken de vergelijking van Prausnitz, waarmee de verhouding tussen de dampdruk van de vaste stof p_S en die van de vloeistof p_R kan worden berekend.

$$\ln \left(\frac{p_R}{p_S}\right) = \frac{-\Delta S \left[\frac{T_M}{T} - 1\right]}{R} \qquad (16)$$

waarin: ΔS = de vormingsentropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R = de gasconstante = 8,31 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T_M = het smeltpunt van stof i (K)
T = de temperatuur van het systeem

Uit berekeningen van Yalkowsky blijkt dat veel organische stoffen een vormingsentropie hebben van 56 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$). Is de temperatuur van het systeem bovendien gelijk aan 298 (K), dan gaat vergelijking (16) over in:

$$\ln \left(\frac{p_S}{p_R}\right) = -\frac{56 \left[\frac{T_M}{298} - 1\right]}{8,31} = -0,023\ (T_M - 298) \qquad (17)$$

De onnauwkeurigheid die wordt geïntroduceerd bij gebruikmaking van deze veralgemeniseerde formule is veel kleiner dan de onnauwkeurigheden die optreden bij experimenteel vaststellen van oplosbaarheden; dampdruk of constante van Henry.

Wordt een situatie beschouwd van een vaste stof i opgelost in water, waarbij de waterfase in evenwicht is met de vaste stof i, dan is de thermodynamische potentiaal van stof i in de waterfase gelijk aan die in de vaste fase van de opgeloste stof i. Wordt ook hier weer uitgegaan van een lage oplosbaarheid, dan mag de invloed van het water op de vaste stof worden verwaarloosd. Voor deze situatie gaat vergelijking (15) over in:

$$p_i = p_R * x_i * \gamma_i \qquad (18)$$

p_R kan worden berekend met behulp van formule (17), zodra de dampspanning van de vaste stof p_S is bepaald.

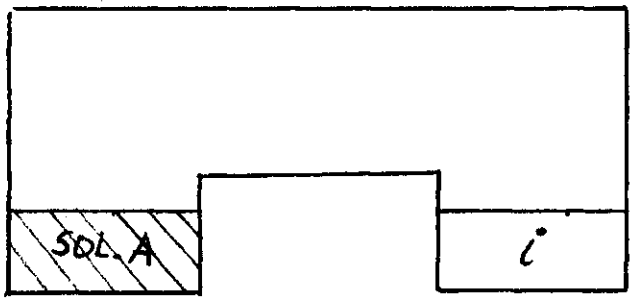
Opmerking: Uit het feit dat de verhouding $\frac{p_S}{p_R}$ altijd kleiner is dan 1, kan worden afgeleid dat vaste stoffen een kleinere oplosbaarheid hebben dan vloeistoffen met vergelijkbare aktiviteitscoëfficiënt.

3.4. De opgeloste stof is gasvormig

Voor een gasvormige opgeloste stof bij temperaturen boven de kritische temperatuur, kan de dampdruk p_i bij de temperatuur van het systeem worden berekend door extrapolatie.
Wordt de invloed van het water op de dampfase verwaarloosd, dan geldt formule (14).

4. RELATIE TUSSEN OPLOSBAARHEID EN AKTIVITEITSCOËFFICIËNT

Wordt uitgegaan van een stof i die bij de temperatuur en druk van het systeem een vloeistof is, dan kan de volgende situatie worden beschouwd:



i is de pure vloeibare component en sol.A is een oplossing van i in water. Bij evenwicht is het water verzadigd aan component i. De thermodynamische potentiaal van i in de waterfase is gelijk aan die in de dampfase.

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$$

In het ideale geval geldt formule (8) van bladzijde 6:

$$\mu_i^* + RT \ln x_i^{sat} = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \qquad (8)$$

waarbij x_i^{sat} de molfractie aan i is bij een verzadigde oplossing. Voor niet idealiteit in de vloeibare fase, maar wel in de dampfase geldt formule (13) van bladzijde 7:

$$\mu_i^* + RT \ln x_i^{sat} \gamma_i^{sat} = \mu_i + RT \ln p_i \qquad (13)$$

γ_i^{sat} is de aktiviteitscoëfficiënt van de opgeloste stof bij verzadigingsconcentratie. Het verschil tussen de thermodynamische potentialen in ideale- en niet ideale vloeistoffase, is de thermodynamische excess potentiaal:

$$\Delta\mu^E = \mu_{i(\text{niet ideaal})} - \mu_{i(\text{ideaal})} \qquad (19)$$

Invulling van (8) en (13) in (16) levert:

$$\Delta\mu^E = \mu_i^* + RT \ln x_i^{sat} \gamma_i^{sat} - (\mu_i^* + RT \ln x_i^{sat})$$

$$\Delta\mu^E = RT \ln \gamma_i^{sat} \qquad (20)$$

Verder geldt voor de excess thermodynamische potentiaal van een weinig oplosbare stof i bij zeer lage concentraties:

$$\Delta\mu^E = - RT \ln x_i^{sat} \qquad (21)$$

Combinatie van (20) en (21) levert:

$$RT \ln \gamma_i^{sat} = - RT \ln x_i^{sat}$$

$$\gamma_i^{sat} = \frac{1}{x_i^{sat}} \qquad (22)$$

De aktiviteitscoëfficiënt is de inverse van de maximale molfractie. Deze relatie geldt slechts voor zeer lage verzadigingsconcentraties, dat wil zeggen voor oplosbaarheden tot $x \leq 0{,}01$. Bovendien is aangenomen dat de oplosbaarheid van water in de opgeloste stof verwaarloosbaar is en dat de dampfase ideaal is.

5. DIMENSIES

De constante van Henry geeft de relatie tussen de partiële druk van stof i in de dampfase en de concentratie van stof i in de waterfase.

$$p_i = x_i H_i$$

De dimensie van partiële druk is (kPa). De molfractie heeft een lage dimensie $(\frac{mol}{mol})$, zodat de dimensie van H gelijk is aan die van p_i.

Veel oplosbaarheden worden echter niet opgegeven in molfractie x, maar in massa per volume eenheid S, waarbij de dimensie van S $g.m^{-3}$ of $g.dm^{-3}$ is. Dit heeft zowel voor de dimensie als de grootte van H consequenties. Is bijvoorbeeld de S gegeven in $g.m^{-3}$, dan wordt de dimensie van H:

$$\left(\frac{kPa}{g.m^{-3}}\right) = (kPa.m^3.g^{-1})$$

De concentratie S in $(g.m^{-3})$ kan in molfractie worden omgerekend volgens:

$$S = \frac{\frac{S}{m_i}}{\frac{(10^6-S)}{m_w} + \frac{S}{m_i}} \approx \frac{\frac{S}{m}}{\frac{10^6}{m_w}} \cong \frac{\frac{S}{m_i}}{55.555} \qquad (23)$$

Hierin is S de oplosbaarheid in ($g.m^{-3}$); m_i de molmassa van stof i ($g.mol^{-1}$); m_w de molmassa van water ($g.mol^{-1}$) en 10^6 het aantal gram water per m^3 water bij een soortelijke massa van 1 $g.cm^{-3}$.

De benaderingen in vergelijking (23) gelden voor kleine oplosbaarheden van stof i in water. Voor grotere oplosbaarheden moet worden gecorrigeerd voor de soortelijke massa en mag het aantal mol i niet meer worden verwaarloosd tegen het aantal mol water.

De dimensie van de aktiviteitscoëfficiënt valt eenvoudig af te leiden uit de wet van Henry (vgl. 14).

$$\gamma_i = \frac{p_i}{K_i\, x_i} \left(\frac{kPa}{kPa}\right) = (-)$$

De druk wordt nog vaak opgegeven in atmosfeer; cm Hg of bar. Deze eenheden kunnen in kPa worden omgerekend volgens:

1 atm. = 76 cm Hg = 101,32 kPa
1 bar = 1000 m.bar = 100 kPa

Tabel 1. Omrekeningsfactoren

		Concentratie			Druk		
		$g.dm^{-3}$	$g.m^{-3}$	x	atm.	bar	kPa
concentratie	$g.dm^{-3}$	1	10^{+3}	$\frac{S}{M*55,555}$	-	-	-
	$g.m^{-3}$	10^{-3}	1	$\frac{S}{M*55,555}$	-	-	-
	molfractie x(-)	$\frac{M*55,555}{S}$	$\frac{M*55,555}{S}$	1	-	-	-
druk	atmosfeer	-	-	-	1	1,013	101,3
	bar	-	-	-	0,987	1	100
	kPa	-	-	-	$9,87*10^{-3}$	$1*10^{-2}$	1

Een overzicht van omrekeningsfactoren voor zowel concentraties als drukeenheden, staat in tabel 1.

6. FACTOREN WAARVAN DE AKTIVITEITSCOËFFICIËNT AFHANKELIJK IS

De aktiviteitscoëfficiënt wordt voor het grootste deel bepaald door het verschil in polariteit tussen oplosmiddel en opgeloste stof. Dit impliceert een oneindig groot aantal aktiviteitscoëfficiënten en het is derhalve niet mogelijk al deze woorden te tabelleren. De meeste aktiviteitscoëfficiënten die in de literatuur zijn vermeld, hebben betrekking op water als oplosmiddeld. In Int. Data Series worden veel waarden gegeven.

Behalve de interaktie tussen oplosmiddel en opgeloste stof, kan ook onderlinge interaktie optreden tussen de moleculen van de opgeloste stof, als gevolg van associatie.

Dit betekent dat de aktiviteitscoëfficiënt niet alleen afhankelijk is van de maximale op te lossen hoeveelheid, maar ook van de werkelijke hoeveelheid opgeloste stof.

De experimenteel bepaalde aktiviteitscoëfficiënt γ_{exp} van stof i in een niet verzadigde oplossing is opgebouwd uit twee gedeelten:

$$\gamma_{exp} = \gamma_i^{\circ}\ \gamma_i^{*} \qquad (24)$$

waarbij γ_i° de correctie is ten gevolge van niet-idealiteit van de oplossing, veroorzaakt door interakties tussen opgeloste stof en oplosmiddel en γ_i^{*} de correctie ten gevolge van niet-idealiteit van de oplossing, veroorzaakt door interakties tussen de opgeloste moleculen onderling.
B.G. BAARS (1984) heeft een relatie gebruikt tussen gemeten aktiviteitscoefficiënten en molfracties:

$$\gamma_{exp} = \gamma_i^{\circ} - 2\gamma_i^{\circ}\ Kd\ x_i \qquad (25)$$

waarbij Kd de dimerisatieconstante van de opgeloste stof is (is een maat voor de verhouding tussen dimeren en monomeren).

Door gemeten aktiviteitscoëfficiënten γ_{exp} uit te zetten tegen molfracties x_i, ontstaat een rechte met een richtingscoëeficiënt van $2\gamma_i^{\circ}$ Kd en een intercept van γ_i°.

Naarmate de opgeloste stof in het oplosmiddel meer de neiging vertoont dimeren te vormen, wordt de afhankelijkheid tussen molfractie x_i en aktiviteitscoëfficiënt γ_i groter.

Het vormen van dimeren wordt sterk beïnvloed door de oplosbaarheid. De verhouding tussen dimeren en monomeren aan opgeloste deeltjes, neemt toe met afnemende oplosbaarheid bij gelijke hoeveelheden opgeloste stof.

$$\text{Is } x_{i,a}^{sat} > x_{i,b}^{sat}, \text{ dan geldt } \frac{x_{d,a}}{x_{m,a}} < \frac{x_{d,b}}{x_{m,b}} \text{ bij dezelfde x}$$

waarbij x^{sat} de molfractie is van de verzadigde oplossing; a en b verschillende oplosmiddelen zijn, x_d de molfractie aan dimeren en x_m de molfractie aan monomeren zijn.

Ook de polariteit van de opgeloste stof is van invloed op het vormen van dimeren. Grotere polariteit leidt tot meer dimeervorming. Dit betekent dat de grootste afhankelijkheid tussen molfractie en aktiviteitscoëfficiënt kan worden verwacht bij oplossen van polaire stoffen in apolaire oplosmiddelen.

Uitgaande van het polaire oplosmiddel water, kan worden verwacht dat de afhankelijkheid tussen aktiviteitscoëfficiënt en molfractie een opgeloste stof, toeneemt naarmate de opgeloste stof minder polair is.

B. DOLEZAL c.s. (1981) hebben de aktiviteitscoëfficiënten van de apolaire stof tetrachloormethaan in het apolaire oplosmiddel oktaan bepaald bij verschillende concentraties. Zij vonden bij molfracties van 10^{-3} en 10^{-8}, aktiviteitscoëfffficiënten van 1,18 en 1,34. Het kleine verschil in aktiviteitscoëfficiënten bij grote concentratieverschillen voor een apolaire stof in een apolair oplosmiddel, is een aanwijzing voor de juistheid van de veronderstelling dat, in geval van een apolaire stof in een polair oplosmiddel (oliecomponenten in water), de aktiviteitscoëfficiënt sterk varieert met de concentratie.

Bij een zeer kleine molfractie aan opgeloste stof i, wordt de term $2\gamma_i^\circ$ Kd x_i uit vergelijking (25) verwaarloosbaar klein. De hoeveelheid opgeloste deeltjes is dan zo klein dat weinig dimeren kunnen worden gevormd.

KENNETH DENBIGH (1981; p 278 t/m 280) toont aan dat de temperatuurafhankelijkheid niet voor iedere stof gelijk is. In het algemeen kan worden gesteld dat per 10°C temperatuurstijging, de aktiviteitscoëfficiënt met 1-5% afneemt.

Dezelfde auteur geeft ook aan dat de drukafhankelijkheid erg klein is en in het algemeen mag worden verwaarloosd.

7. BEPALING VAN DE AKTIVITEITSCOËFFICIËNT

7.1. Experimenteel

Eén van de methodes voor meting van aktiviteitscoëfficiënten met behulp van een Gas Chromatograaf is beschreven door B.G.J. Baars (1981). Van de zuivere vloeibare component i, in evenwicht met de bovenstaande damp, wordt de damp geïnjecteerd in een GC. Door meting van het piekoppervlak kan de dampspanning p_i worden bepaald.

Bij dezelfde omstandigheden van druk en temperatuur wordt de damp van de meetoplossing, die in evenwicht is met de oplossing, in de GC gebracht. Uit de resultaten volgt de waarde voor de actuele dampspanning. De molfractie x_i is te berekenen uit de hoeveelheid opgeloste stof i in de bekende hoeveelheid oplosmiddelen.

Bij een andere methode, die echter voor het oplosmiddel water niet bruikbaar is, wordt het oplosmiddel als stationaire fase gebruikt. Dit kan worden gerealiseerd, door het dragermateriaal van de gaschromatografische kolom te coaten met het oplosmiddel. De te onderzoeken stof (= opgeloste stof) wordt in de kolom geïnjecteerd en met behulp van een gasflow door de kolom gestuurd. De tijd die de stof nodig heeft om de kolom te passeren is afhankelijk van de interaktie tussen geïnjecteerde stof (opgeloste stof) en die gecoat op de vaste droger (oplosmiddel). Deze tijd is de retentietijd. Het netto retentievolume V_g° kan worden berekend met behulp van de formule:

$$V_g^\circ = \frac{t_R F}{w} \frac{p_a - p_w}{p_a} \frac{273{,}2}{T} \frac{3}{2} \frac{(p_b/p_a)^2 - 1}{(p_b/p_a)^3 - 1} \qquad (26)$$

Hierin is t_R de retentietijd (min); F de gasflow ($ml.min^{-1}$); p_b de druk aan het begin van de kolom en p_a de druk aan het eind van de kolom; p_w de verzadigingsdruk van water bij deze temperatuur; T de temperatuur (K) en w de massa van de stationaire fase in de kolom (g).

De aktiviteitscoëfficiënt bij oneindige verdunning γ_i^∞ kan uit het retentievolume V_g° worden berekend met behulp van de formule:

$$\gamma_i^{\infty} = \frac{1{,}704\ 10^7}{mp^{\circ}\ V_g^{\circ}} \qquad (27)$$

waarbij m de molmassa is van het oplosmiddel en p° de dampdruk van de zuivere opgeloste stof.

Bij deze formule is niet gecorrigeerd voor afwijkingen van idealiteit van de gasfase. Voor de gecorrigeerde formule wordt verwezen naar de publikatie van KUCHHAL c.s. (1982).

7.2. Theoretisch

De aktiviteitscoëfficiënt van een stof in een oplosmiddel bij oneindige verdunning kan worden berekend met behulp van de Flory-Huggings and Hildebrand-Scatchard vergelijking:

$$\ln \gamma_x^{\infty} = \ln \frac{1}{r} + (1 - \frac{1}{r}) + \frac{V}{RT} (\delta' - \delta)^2 \qquad (28)$$

waarin γ_x de aktiviteitscoëfficiënt is gebaseerd op molfractie; r de verhouding tussen het molaire volume van het oplosmiddel V en het molaire volume van de opgeloste stof V ($r = \frac{V'}{V}$); R en T de bekende grootheden; δ en δ' parameters van respectievelijk de opgeloste stof en het oplosmiddel.
Deze parameters kunnen worden berekend met behulp van de formule:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (29)$$

waarbij ΔE_v en ΔH_v de molaire verdampingsenergie respectievelijk enthalpie zijn en R de gasconstante.

8. RELATIES TUSSEN AKTIVITEITSCOËFFICIËNTEN EN FYSISCHE GROOTHEDEN

Verschillende onderzoekers hebben gezocht naar correlaties tussen aktiviteitscoëfficiënten enerzijds en fysische grootheden van de opgeloste stoffen en oplosmiddelen anderzijds. Verbanden tussen aktiviteitscoëfficiënten in plaats van oplosbaarheden heeft als groot voordeel, dat aktiviteitscoëfficiënten slechts weinig afhankelijk zijn van de

temperatuur. Ook de structuur van het molecuul van de opgeloste stof is op de aktiviteitscoëfficiënt veel minder van invloed dan op de oplosbaarheid.

Verder kunnen bij gebruik van aktiviteitscoëfficiënten experimentele waardes, verkregen uit damp-vloeistof en vloeistof-vloeistof evenwichten, met elkaar worden vergeleken. Voor een groot aantal organische zijn aktiviteitscoëfficiënten bepaald en is gezocht naar correlaties.

GIANRICO CASTELLO c.s. (1976) hebben de aktiviteitscoëfficiënten bepaald van de 35 isomeren van C_9H_{20}, door meting van specifieke retentievolumina. Zij concludeerden dat in het algemeen, de aktiviteitscoëfficiënten afnamen met toenemende vertakking van de moleculen ten gevolge van toenemende interaktie tussen opgeloste stof en oplosmiddel. Naarmate de vertakkingsgraad groter is worden meer apolaire koolstof atomen afgeschermd, waardoor de aktiviteitscoëfficiënt afneemt. De grootste respectievelijk kleinste aktiviteitscoëfficiënt werd gevonden voor n-nonaan en 2,2,4,4-tetramethylpentaan.

De aktiviteitscoëfficiënten van de 35 isomeren vertoonden een variatiecoëfficiënt van 18%.

Bij het zoeken naar relaties met betrekking tot oplosbaarheden en aktiviteitscoëfficiënten tussen stoffen uit verschillende homologe reeksen zijn HAMMERS c.s. (1982) uitgegaan van oppervlaktespanning en molecuuloppervlak.

Zij kwamen tot de volgende empirische formule voor stoffen met een kleine oplosbaarheid in water ($x \leq 0{,}01$):

$$\frac{\Delta\mu^E_{1,2}}{RT} = \ln \gamma^{\infty}_{1,2} = -\ln x_{1,2} = B + C\,\sigma^{\circ}_{1,2}\,A_1\,N/RT \qquad (30)$$

Hierin is $\Delta\mu^E_{1,2}$ de thermodynamische excess potentiaal welke een gevolg is van niet idealiteit ($= \mu_{ideaal} - \mu_{actueel}$); B en C constantes die grafisch kunnen worden bepaald, $\gamma^{\infty}_{1,2}$ aktiviteitscoëfficiënt bij zeer verdunde oplossing (1 is opgeloste stof en 2 het oplosmiddel); $\sigma^{\circ}_{1,2}$ de oppervlaktespanning tussen opgeloste stof en het oplosmiddel (water); A_1 het molecuuloppervlak van de opgeloste stof en N en R de bekende constantes.

Er is onderscheid gemaakt tussen stoffen met oppervlaktespanning $\sigma^{\circ}_{1,2} > 10$ (dyne.cm^{-1}) en stoffen met $\sigma^{\circ}_{1,2} < 10$ (dyne.cm^{-1}). Voor in water opgeloste stoffen met $10 \leqq \sigma^{\circ}_{1,2}$ (dyne.cm^{-1}) $\leqq 50$ geldt de relatie:

$$\ln \gamma^{\infty}_{1,2} = (2{,}34 \pm 0{,}14) + (0{,}619 \pm 0{,}009)\ \sigma^{\circ}_{1,2}\ A_1\ N/RT \qquad (31)$$

en is slechts weinig afhankelijk van de afmeting, vorm en dipool moment van de opgeloste moleculen.

De door Hammers c.s. gevonden aktiviteitscoëfficiënten (en oplosbaarheden) voor een aantal onderzochte stoffen vallen geheel binnen de nauwkeurigheidsgrenzen van de data, zoals aangegeven in deze nota.

Voor de aktiviteitscoëfficiënten van water opgelost in organische oplosmiddelen, waarbij weer geldt dat $x_{1,2} < 0{,}01$ vonden deze onderzoekers de relatie:

$$\ln \gamma^{\infty}_{1,2} = (2{,}17 \pm 0{,}39) + (1{,}17 \pm 0{,}10)\ A_1\ N\ \sigma^{\circ}_{1,2}/RT \qquad (32)$$

Het was niet mogelijk deze relatie te toetsen aan data uit deze nota.

Uit de vergelijkingen (31) en (32) blijkt dat de parameters B in beide vergelijkingen niet significant verschillen. Blijkbaar is B niet afhankelijk van het oplosmiddel.

De door Hammers c.s. gevonden empirische relaties kunnen worden gebruikt voor het berekenen van onbekende oplosbaarheden. Daarnaast kunnen in de literatuur gegeven oplosbaarheden met deze relaties op hun juistheid worden gecontroleerd.

CONSTANTINE TSONOPOULOS c.s. (1971) hebben de aktiviteitscoëfficienten bepaald van 147 aromatische stoffen in water en de gevonden waardes gecorreleerd met het aantal koolstof atomen (nc) en het type van de substituent.

Voor niet vertakte verzadigde alkylketens als substituent () werd de volgende relatie gevonden:

$$\log\gamma = 3{,}3918 + 0{,}58259\ (nc-6) \qquad (33)$$

waarbij nc het totaal aantal c-at in het molecuul is. Dit verband is, met uitzondering van pentylbenzeen, in overeenstemming met de getabelleerde waardes in dit rapport.

De aktiviteitscoëfficiënten voor polymethyl benzeen zijn door genoemde onderzoekers met een soortgelijke formule beschreven. De resultaten wijken een factor 2 à 3 af van de data uit dit rapport. Ook de relatie voor vertakte verzadigde alkylsubstituenten gaven afwijkingen van deze orde grootte.

Het effect van dubbele bindingen in de substituent heeft, evenals vertakking, een verlaging van de aktiviteitscoëfficiënt tot gevolg. Empirisch bleken voor de dubbele bindingen de volgende correctiefactoren van toepassing:

dubbele binding (=) in de zyketen: -0,30
drievoudige binding (≡) in de zyketen: -0,46

De geldigheid van deze grove methode is niet te controleren met behulp van de getabelleerde data.

R.K. KUCHHAL c.s. (1982) hebben het effect van het oplosmiddel op de aktiviteitscoëfficiënt bestudeerd. Hiertoe werden deze oplosmiddelen als dragermateriaal op een gaschromatografische kolom gebracht, waarna een aantal koolwaterstoffen werden geïnjecteerd. Uit de retentietijden zijn de aktiviteitscoëfficiënten bepaald. Vergelijking van de retentietijden van de geïnjecteerde koolwaterstoffen op de verschillende dragermeterialen, leverde een aantal algemene relaties tussen grootheden van oplosmiddel en opgeloste stof.

Er bleek een lineaire relatie te bestaan tussen de inverse van de aktiviteitscoëfficiënten en het aantal koolstofatomen van de stationaire fase. Algemene relaties tussen fysische grootheden van de geïnjecteerde koolwaterstoffen en de aktiviteitscoëfficiënten staan vermeld in tabel 2.

Behoudens enkele grensgevallen zijn de relaties geldig voor de getabelleerde data achter in deze nota.

Tabel 2. Algemene relaties tussen fysische grootheden van geïnjecteerde stoffen en aktiviteitscoëfficiënten

	Dampdruk	Molecuul volume	Aktiviteits-coëfficiënt
n-alkanen (bijv. n-butaan en n-pentaan)	$nc_5 < nc_4$	$nc_5 > nc_4$	$nc_5 > nc_4$
n-alkaan t.o.v. vertakt alkaan (bijv. n-butaan t.o.v. isobutaan)	$nc_4 < ic_4$	$nc_4 < ic_4$	$nc_4 > ic_4$
n-alkaan t.o.v. n-alkeen (bijv. n-butaan t.o.v. 1-buteen)	$n\text{-}c_4 < c_4^{-1}$	$nc_4 > c_4^{-1}$	$n\text{-}c_4 > c_4^{-1}$
n-alkeen t.o.v. vertakt alkeen (bijv. 1-buteen t.o.v. isobuteen)	$c_4^{-1} < i\text{-}c_4^{1}$	$c_4^{-1} < ic_4$	$c_4^{-1} > ic_4$
ci_5 2-alkeen t.o.v. trans 2-alkeen (bijv. 2-penteen)	trans > ci_5	trans > ci_5	trans < ci_5

9. VERDELING VAN EEN STOF OVER EEN WATER n-OCTANOL MENGSEL; K°/w

Wordt een stof in het binaire systeem n-octanol-water gebracht, dan zal de stof zich over beide fasen verdelen. De verdelingscoëfficiënt K°/w kan worden uitgedrukt in aktiviteitscoëfficiënten volgens:

$$K°/w = \frac{\gamma_\phi^w}{\gamma_\phi^o} \qquad (34)$$

waarbij γ_ϕ^w de volumefractie aktiviteitscoëfficiënt van de stof is bij oneindige verdunning in water dat is verzadigd met n-octanol en γ_ϕ^o hetzelfde, maar dan voor n-octanol verzadigd met water.

De volumefractie van n-octanol in water is bij 25°C gelijk aan 0,0414 (YADU B. TEWARI c.s. 1981), zodat het verschil tussen de aktiviteitscoëfficiënt van een stof in zuiver water en van dezelfde stof in water verzadigd aan n-octanol, verwaarloosbaar is. Een soortgelijke redenering geldt voor het verschil in aktiviteitscoëfficiënt van een stof in zuiver n-octanol en in n-octanol dat verzadigd is met water. Dit betekent dat formule (34) ook geschreven kan worden als:

$$K°/w = \frac{\gamma_\phi^w}{\gamma_\phi^\infty} \qquad (35)$$

waarbij γ_ϕ^w en γ_ϕ^∞ de aktiviteitscoëfficiënten zijn van de opgeloste stof bij oneindige verdunning in zuiver water respectievelijk zuiver n-octanol.

Voor veel stoffen is de K°/w waarde berekend. De aktiviteitscoëfficiënt γ_ϕ^∞ kan worden berekend met behulp van de Flory-Huggings and Hildebrand-Scatchard vergelijking (28).

De aktiviteitscoëfficiënt van een stof in water, bij oneindige verdunning, kan worden berekend door de in de literatuur op te zoeken K°/w waarde en de te berekenen γ_ϕ^∞, in te vullen in vergelijking (35).

Uit de aktiviteitscoëfficiënt γ_ϕ^w kan de oplosbaarheid van een stof in water worden berekend.

Deze γ_ϕ^w is gelijk aan de reciproke van de volumefractie van de opgeloste stof in water. De volumefractie is gelijk aan het produkt van de concentratie van de opgeloste stof M in $mol.l^{-1}$ en het molaire volume V in $l.mol^{-1}$.

$$\gamma_\phi^w = \frac{1}{M\ V} \qquad (36)$$

Invulling van vergelijking (35) in (36) levert:

$$\text{Molariteit} = \frac{1}{\gamma_\phi^w\ V} = \frac{1}{\gamma_\phi^\infty\ K°/w\ V} \qquad (37)$$

Daar de oplosbaarheid vaak wordt opgegeven in gram per m^3 is het handig de molariteit M om te zetten in oplosbaarheid S ($g.m^{-3}$) : $S = M\ m\ 10^3$, waarbij M de molariteit ($mol.l^{-1}$), m de molmassa ($g.mol^{-1}$) en 10^3 het aantal liter per m^3 oplossing is. Substitutie levert de oplosbaarheid S van een stof in water, uitgedrukt in $g.m^{-3}$

$$S = \frac{m\ 10^3}{\gamma_\phi^\infty\ K°/w\ V} \qquad (38)$$

Wordt voor het molaire volume ($l.mol^{-1}$) het quotiënt van molmassa m ($g.mol^{-1}$) en de soortelijke massa ρ ($g.l^{-1}$) ingevuld, dan gaat (38) over in:

$$S = \frac{10^3 \rho}{\gamma_\phi^\infty K°/w} \qquad (39)$$

YADU B. TEWARI c.s. (1981) hebben voor een aantal stoffen de aktiviteitscoëfficiënten γ_ϕ^∞ zowel experimenteel als theoretisch bepaald. De experimentele waardes werden verkregen uit nettoretentievolumina's van Gaschromatografische experimenten, zoals beschreven in par. 7.1.

Kolom 1 bevat aktiviteitscoëfficiënten berekend uit experimenteel bepaalde nettoretentievolumina's. In kolom 2 zijn de met formule (28) berekende aktiviteitscoëfficiënten vermeld, waarbij γ_x^∞ is omgerekend naar γ_ϕ^∞ met behulp van de formule $\gamma_\phi^\infty = \gamma_x^\infty \left(\frac{V'}{V}\right)$. De deviatie tussen de experimentele en theoretische aktiviteitscoëfficiënt berekend met de formule:

$$\text{deviatie} = \frac{\gamma^\infty(\text{experimenteel}) - \gamma^\infty(\text{theoretisch})}{\gamma^\infty(\text{experimenteel})} 100\% \qquad (40)$$

staan in kolom 3. Verdelingscoëfficiënten K°/w van een stof over het binaire systeem n-octanol/water en de oplosbaarheden S in $g.l^{-1}$ staan in respectievelijk kolom 4 en 5. In de 6e kolom is de oplosbaarheid vermeld, berekend met formule (39), waarbij de γ_ϕ^∞ uit kolom 3 is gebruikt. Kolom 7 geeft de oplosbaarheden, berekend uit de door DONALD MACKAY c.s. (1981) geadviseerde Henry constantes (zie par. 11).

Voor de onderzochte stoffen werd een gemiddelde deviatie van 8,7% gevonden met enkele uitschieters van 12% tot 18%. Deze resultaten maken het aannemelijk dat de Flory-Huggings and Hildebrand-Scatchard vergelijking ook voor andere dan de onderzochte stoffen mag worden toegepast, waarbij echter uitbijters en afwijkingen mogelijk zijn. Door onderlinge vergelijking van de resultaten van stoffen uit dezelfde homologe reeks, kan een indicatie worden verkregen over eventuele afwijkingen.

Voor de n-alkanen worden de verschillen tussen de oplosbaarheden in kolom 6 en 7 groter naarmate de term verder in de homologe reeks ligt. De verschillen worden niet groter dan 100%, hetgeen voor milieu doeleinden in veel gevallen toereikend is.

Bij de alkenen zijn de verschillen in het algemeen groter dan bij de n-alkanen. Benzeen en derivaten vertonen slechts kleine verschillen. In het algemeen kan worden gesteld dat de oplosbaarheden berekend met formule (39) zeer bruikbaar zijn voor milieudoeleinden. Ook hier geldt weer dat uitbijters mogelijk zijn zodat vergelijking van waarden ten opzichte van homologen noodzakelijk is.

Tabel 3. Berekening van de oplosbaarheid uit de theoretische aktiviteitscoëfficiënt γ_ϕ^∞ en de K°/w en uit de Henry constante.

Opgeloste stof	1 $\gamma_\phi^{\infty *}$ experimenteel	2 γ_ϕ^∞ theoretisch	3 deviatie in %	4 K°/w	5 soortelijke massa δ ($g.l^{-1}$)	6 V I	7 V II
n-pentaan	3,59	4,04	-12,5	4.169	626,2	37,2	39,5±3,2
n-hexaan	3,39	3,61	- 6,5	12.882	660,3	14,2	10,2±1,5
n-heptaan	3,29	3,21	2,4	45.709	683,7	4,66	2,66±0,58
n-octaan	3,25	2,99	8,0	151.356	702,5	1,55	0,72±0,12
1-hexaan	3,19	3,40	6,6	2.455	684,5	82,0	49,9±1,2
1-hepteen	-	3,01	-	9.772	697,0	23,7	14,9±1,4
1-octeen	3,01	2,79	7,3	37.154	741,9	7,16	2,94±0,22
benzeen	3,67	3,94	- 7,4	135	878,7	1652	1804±82
tolueen	3,23	3,32	- 2,8	447	866,9	584,2	522±27
ethylbenzeen	3,20	3,07	4,1	1.349	867,0	209,3	169±15
o-xyleen	3,12	3,67	-17,6	1.349	880,2	177,8	175±20
m-xyleen	3,00	3,15	- 5,0	1.585	864,2	173,1	167±24
propyl benzeen	3,12	2,71	13,1	4.898	862,0	64,9	77±33
isopropyl benzeen	3,00	2,64	12,0	7.943	864,4	41,2	57±11

* volgens YADU B. TEWARI c.s. (1981)
V I oplosbaarheid S ($g.m^{-3}$) berekend met vergelijking (32)
V II oplosbaarheid S ($g.m^{-3}$) uit hoofdstuk 11.

10. OPLOSBAARHEDEN LITERATUURWAARDEN

10.1. Algemeen

Veel onderzoekers hebben zich beziggehouden met bepaling van oplosbaarheden van stoffen in water. Dat dit geen eenvoudige zaak is moge blijken uit de vele verschillende gepubliceerde waarden. Bij de oplos-

baarheidsmetingen is gebruik gemaakt van verschillende methodes, waarvan een drietal worden vermeld:

- verzadiging van de oplossing met de te bepalen stof, gevolgd door extractie met een geschikt oplosmiddel of direct injectie in de GC;
- bepaling van de samenstelling van de damp boven de oplossing;
- berekening van de oplosbaarheid van een stof uit de verdeling van die stof over de twee fasen in het binaire systeem octanol-water.

Zeker bij lagere oplosbaarheden is het van belang zo veel mogelijk literatuurwaardes te vergelijken. Zo geeft bijvoorbeeld McAULIFFE (1966) voor de oplosbaarheid van pentaan in water een waarde van 38,5 ($g.m^{-3}$) en FÜHNER (1975) voor dezelfde stof 360 ($g.m^{-3}$).

Voor bijvoorbeeld de hogere alkanen is de oplosbaarheid dermate laag, dat metingen weinig betrouwbare resultaten opleveren. Een schatting van de oplosbaarheden kan in dergelijke gevallen worden verkregen door extrapolatie van de lijn die het verband aangeeft tussen oplosbaarheid van n-alkanen en het aantal c-at.

Bij koolwaterstoffen met dezelfde bruto doch verschillende structuurformule is de algemene tendens waarneembaar dat de oplosbaarheid in water toeneemt naarmate het molecuul meer is vertakt. Toename van het aantal vertakkingen leidt tot een "bollere vorm" van het molecuul, waardoor een deel van de apolaire koolstofatomen wordt afgeschermd.

De meeste oplosbaarheden uit de literatuur gelden voor 298 K, zodat voor andere temperaturen moet worden gecorrigeerd.

Helaas zijn weinig temperatuurscoëfficiënten bekend. Dat wel rekening moet worden gehouden met de "oplosenthalpiën" (= temperatuurscoëfficiënt) blijkt uit berekeningen van SCHWARTZ (1976). Hieruit blijkt dat de oplosenthalpiën voor bijvoorbeeld polycyclische aromatische koolwaterstoffen variëren van 14 tot 18 $k.J.mol^{-1}$.

Een oplosenthalpie van 35 $k.J.mol^{-1}$ heeft bij een temperatuursverschil van 297 K naar 283 K al een halvering van de oplosbaarheid tot gevolg.

10.2. Data, geselecteerd door D. Mackay c.s.

D. MACKAY c.s. (1981) hebben voor een groot aantal stoffen literatuurwaardes, en uit literatuurwaardes berekende data, geselecteerd. Deze gegevens zijn: molmassa ($g.mol^{-1}$); smelt- en kookpunt (K); dampdruk (kPa); oplosbaarheid in water ($g.m^{-3}$) en Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$). Voor zowel de oplosbaarheid in water als de Henry constante zijn verscheidene data gegeven. Hieruit hebben genoemde onderzoekers een gemiddelde Henry constante, met de bijbehorende onnauwkeurigheid opgesteld.

In dit rapport is, uitgaande van de geadviseerde $H \pm \Delta H$, de meest waarschijnlijke oplosbaarheid en aktiviteitscoëfficiënt met de bijbehorende onzekerheid berekend.

De gegeven molmassa; smeltpunt en kookpunt zijn afkomstig van het Handbook of Chemistry and Physics.

Dampdrukken gelden bij 298 K en zijn tot op 1 mm Hg of 100 Pa nauwkeurig bekend. Voor andere temperaturen dan 298 K moet worden gecorrigeerd. Met de temperatuur varieert echter ook de oplosbaarheid, zodat het totale effect van temperatuurverhoging op de dampdruk, afhankelijk is van twee factoren. Er kan derhalve geen algmene regel worden opgesteld. De dampdrukafhankelijkheid van de temperatuur varieert per combinatie opgeloste stof-oplosmiddel.

Het Handb. of Chem. and Ph. geeft voor stoffen opgelost in water, data bij verschillende temperaturen. Door interpolatie kan de druk bij de gewenste temperatuur worden gevonden.

Voor zowel de Henry constante als de oplosbaarheden geldt dat veel literatuur data onnauwkeurig zijn en onderling een factor 3 tot 8 kunnen verschillen in extreme gevallen. De hoofdoorzaak ligt in het feit dat veel data zijn verkregen door extrapolatie. Bekend is echter dat de Henry constantes binnen een homologe reeks langzaam variëren. Door de H-waarden binnen een homologe reeks te vergelijken kan vrij snel worden vastgesteld welke data betrouwbaar zijn.

10.3. Berekeningen, uitgaande van geselecteerde Henry constantes

Zoals eerder in deze nota is vermeld, geldt voor een verzadigde oplossing van een apolaire stof in water in het ideale geval:

$$p_i = x_i^{sat}\, p_i^{\circ}$$

en in het niet ideale geval:

$$p_i = x_i^{sat}\, \gamma_i^{sat}\, p_i^{\circ} = x_i^{sat}\, H_i^{sat}$$

Voor gasvormige stoffen is de gebruikte dampdruk p_i° gelijkgesteld aan de atmosferische druk (= 101,32 kPa). Bij de vloeibare stoffen is uitgegaan van de getabelleerde dampdrukken en bij vaste stoffen zijn getabelleerde dampdrukken of door middel van extrapolatie verkregen dampdrukken gebruikt.

De molfractie x_i^{sat} van de opgeloste stof i bij verzadigingsconcentratie in water, is te berekenen uit de door Mackay c.s. geadviseerde Henry constantes en de dampspanning van de zuivere opgeloste stof bij dezelfde temperatuur en druk.

$$x_i^{sat} = \frac{p_i}{H_i^{sat}} = \frac{p_i^{\circ}}{H_i^{sat}} \quad \text{(bij verzadigde oplossing)} \qquad (41)$$

Door vermenigvuldiging met de molmassa m_i wordt de oplosbaarheid S_i in $g.m^{-3}$ verkregen.

$$S_i = \frac{p_i}{H_i^{sat}}\, m_i \left[\frac{kPa}{kPa.m^3.mol^{-1}}\, g.mol^{-1}\right] = (g.m^{-3}) \qquad (42)$$

bijvoorbeeld benzeen: $S_i = \frac{12,7}{0,55}\, 78,11 = 1803,6\ (g.m^{-3})$

Mackay c.s. hebben de onnauwkeurigheid in de Henry constante per stof getabelleerd, waaruit weer de onnauwkeurigheid van de oplosbaarheid kan worden berekend.

De fout in S_i wordt bepaald door de fouten in p_i, H_i en M_i. Gaan wij ervan uit dat de fouten in p_i en M_i verwaarloosbaar klein zijn, dan wordt de onnauwkeurigheid in S uitsluitend bepaald door die in de Henry constante. De % fout in S_i = de % fout in H_i.

bijvoorbeeld benzeen: % fout $= \frac{\Delta H_i}{H_i}\ 100\% = \frac{0{,}025}{0{,}550}\ 100\% = 4{,}55\%$

De oplosbaarheid van benzeen in water bij 298 K is:

$1803{,}6 \pm 4{,}55\% = 1804 \pm 82\ (g.m^{-3})$

De aktiviteitscoëfficiënt kan worden berekend uit de oplosbaarheid met behulp van de formule:

$\gamma_i^{sat} = \frac{1}{x_i^{sat}}$ (vgl. 22) $\quad (x_i^{sat} \leq 0{,}01$ of $\gamma_i^{sat} \geq 100)$

De oplosbaarheid in molfractie x_i^{sat} kan met behulp van de formule

$x_i = \frac{\frac{S_i}{m_i}}{\frac{10^6}{18}} \cong \frac{S_i\ 18}{m_i\ 10^6}$ worden omgerekend in de oplosbaarheid S_i.

Dit ingevuld in formule (22) levert:

$$\gamma_i^{sat} = \frac{m_i}{S_i}\ \frac{10^6}{18}\ (-) \qquad (43)$$

De onnauwkeurigheid in γ_i^{sat} wordt bepaald door die in de oplosbaarheid S_i (en dus indirect door $\frac{\Delta H}{H}$), ervan uitgaande dat de soortelijke massa van de oplossing nagenoeg 1 is en dat het aantal mol x_i << het aantal mol water (55.555).

Voor apolaire stoffen in water wordt ruimschoots aan deze voorwaarden voldaan.

bijvoorbeeld benzeen: $\gamma^{sat}_{benz} = \frac{78,11}{1804} \frac{10^6}{18} = 2405$ (-)

% fout in γ^{sat}_{benz} = % fout in S_{benz} = % fout in H^{sat}_{benz} = 4,55%

De aktiviteitscoëfficiënt voor een verzadigde benzeen oplossing in water bij 298 K is:

$2405 \pm 4,55\% \; \gamma^{sat}_{benz} = (2,41 \pm 0,11)\; 10^3$ (-).

LITERATUUR

1. MACKAY, D. and WAN YING SHIU, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 10, no. 4 (1981), 1175.
2. DENBIGH, K., The Principles of Chemical Equilibrium, 4th ed, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
3. Int. Data Series: Selected data on miatures, Texas A & M University.
4. BAARS, B.G.J. en W.E. HAMMERS, Werkgroep Scheidingsmethodes van de Vakgroep Analytische Chemie, RU Utrecht, augustus 1984.
5. DOLEZAL, B. and M. POLL, J. Chromatogr., 207 (1981) 193.
6. KUCHHAL, R.K. and K.L. MOLLIK, J. Chromatogr., 235 (1982) 109.
7. TEWARI, Y.B., M.M. MILLER and S.P. WASIK, J. Research of the Nat. Bureau of St., Vol. 87, no. 2, March-April 1982.
8. CASTELLO, G. and G. D'AMATO, J. Chromatogr., 116 (1976) 249.
9. HAMMERS, W.E., G.J. MEURS and C.L. DE LIGNY, J. Chromatogr. 246 (1982) 169.
10. TSOMOPOULOS, C. and J.M. PRAUSNITZ, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol 10, no. 4 (1971) 593.
11. PIEROTTI, G.J., E.H. DEAL and E.L. DERR, Ind. and Engin. Chem., Vol 51, no. 1 (1959) 95.
12. SIMMONDS, P.G., J. Chromatogr., 289 (1984) 117.
13. BELL, G.H., Chem. and Ph. of Lipids, 10 (1973) 1.
14. McAULIFFE, C., J. of Phy. Chem., Vol 70, no. 4 (1966) 1267.
15. SUTTON, C. and J.A. CALDER, J. Chem. and Engin., Vol 20, no. 3 (1975) 320.
16. BROWN, R.L. and S.P. WASIK, J. Research of the Nat. Bureau of St., Vol 78a, no. 4 (1974) 453.

17. McNALLY, M.E. and R.L. GROB, J. Chromatogr., 284 (1984) 105.
18. FUHNER, H., Chem. Ber. 57b (1924) 510.
19. MAY, W.E. and S.P. WASIK, Am. Chem. Soc., Vol 50, no. 7 (1978) 997.
20. BREUSCH, F.L. and A. KIRKALI, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 70 Jahrgang, nr. 11 (1968) 864.

SYMBOLEN

Indices (bij x, y, enz.)

(g)	dampfase
(l)	vloeibare fase
(s)	vaste fase
i	opgeloste stof
sat	verzadigingsconcentratie
w	water
o	n-octanal
∞	oneindige verdunning
ϕ	volumefractie

Symbolen

γ	aktiviteitscoëfficiënt
γ°	aktiviteitscoëfficiënt die het primaire medium effect aangeeft
γ^*	aktiviteitscoëfficiënt die het concentratie effect aangeeft
ρ	soortelijke massa
δ	te berekenen parameter
μ	thermodynamische potentiaal
μ°	thermodynamische potentiaal per mol pure damp bij een druk van 101,32 (kPa) en een temperatuur gelijk aan dat van het systeem
μ^*	standaard thermodynamische potentiaal (afh. van temp. en druk)
$\Delta\mu^E$	thermodynamische excess potentiaal
σ	oppervlaktespanning
A	molecuuloppervlak
E_v	molaire verdampingsenergie
F	gasflow door een gas chromatografische kolom
f	fugaciteit
H	Henry constante
H_v	molaire verdampingsenthalpie
K_a	dimerisatie constante
K°/w	verdelingscoëfficiënt in het octanol-water systeem
M	molariteit
m	molmassa
n	aantal mol stof

p	partiële druk
p_a	druk aan het einde van de GC kolom
p_b	druk aan het begin van de GC kolom
p_R	dampdruk van de vloeistof
p_S	dampdruk van de vaste stof
p_w	verzadigingsdruk van water bij temperatuur T
R	gasconstante
s	oplosbaarheid in gram per kubieke meter
S	entropie
t_R	retentietijd
T	temperatuur in Kelvin
V°_g	netto retentie volume
V	molair volume van de opgeloste stof
V'	molair volume van het oplosmiddel
w	massa van de stationaire fase in de GC kolom
x	molfractie

TOELICHTING OP DE GETABELLEERDE DATA

Tabel 1. Gasvormige alkanen met kookpunten kleiner dan 298 K. De gegevens hebben betrekking op atmosferische druk en de Henry constantes zijn berekend op basis van 101,3 kPa.
Van deze stoffen is de concentratie in de dampfase een factor 28 tot 155 groter dan in de waterfase.

Tabel 2. Bevat gegevens over vloeibare alkanen. De onnauwkeurigheid in zowel oplosbaarheid als Henry constantes is aanzienlijk. De waarden van de Henry constantes H zijn hoog. De verhouding tussen de concentratie in de damp en de waterfase liggen tussen de 50 en 400. De Henry constante neemt in het algemeen toe met het aantal koolstofatomen; dit in tegenstelling tot de oplosbaarheid die afneemt met het aantal koolstofatomen. De oplosbaarheid neemt sterker af dan de H toeneemt. De aktiviteitscoëfficiënt neemt toe tot enkele miljarden. De data voor alkanen met meer dan 10 koolstofatomen zijn niet betrouwbaar daar de oplosbaarheden te laag zijn om nog met een redelijke zekerheid te kunnen meten. Vanaf tetradekaan is geen Henry coëfficiënt te geven met een redelijke nauwkeurigheid.

Tabel 3. Alkanen die bij 298 K en 101,3 kPa vast zijn: de oplosbaarheden zijn nauwelijks tot niet bekend. Dampdrukken zijn berekend door extrapolatie. De onzekerheden in dampdrukken, oplosbaarheden en Henry constantes zijn dermate groot, dat slechts vermoedelijke waardes zijn vermeld voor de oplosbaarheid.

Tabel 4. Cycloalkanen. Deze componenten hebben een kleiner molecuulvolume dan de corresponderende alkanen; zijn beter oplosbaar en hebben derhalve kleinere Henry constantes. Ook van deze stoffen is de concentratie in de dampfase groter dan in de waterfase.

Tabel 5. Gasvormige alkenen. Voor berekening van de Henry constantes is uitgegaan van 101,3 kPa. De oplosbaarheden zijn een facor 4 tot 6 groter dan bij de gasvormige alkanen.

Tabel 6. Vloeibare alkenen. Ook deze stoffen hebben een grotere oplosbaarheid dan de vergelijkbare alkanen.

Tabel 7. Diënen. De Henry constantes van deze stoffen zijn kleiner dan van de alkenen. De oplosbaarheden zijn groter.

Tabel 8. Alkynen. De alkynen hebben relatief grote oplosbaarheden en lage Henry constantes. Deze stoffen verdelen zich in nagenoeg gelijke mate over de water- en de dampfase.

Tabel 9. Mono aromatische stoffen. Door de relatief grote oplosbaarheden en dientengevolge lage Henry constantes, is de verdeling van deze stoffen over de water- en dampfase niet gelijk, maar in een verhouding van 3 à 8 in het water tot 1 in de damp. Naarmate meer waterstofatomen zijn vervangen, neemt de oplosbaarheid af, waardoor geen algemene trend in oplosbaarheid en Henry constante valt waar te nemen. Deze groep van stoffen is belangrijk bij milieu onderzoek, vanwege de grotere toxiteit dan de alkanen en de betere oplosbaarheid in water waardoor transport via waterverplaatsingen op kan treden.

Tabel 10. Polyaromaten. Ook deze stoffen zijn relevant voor milieu onderzoek vanwege toxiteit en carcinogeniteit.
Geen regelmatig verloop van Henry constantes is bij deze stoffen waar te nemen. De verdeling over water- en dampfase bedraaagt 40 à 120 ten gunste van water.
Voor veel stoffen is de onnauwkeurigheid in de Henry constante dermate groot, dat geen betrouwbaar gemiddelde bekend is. Dientengevolge zijn geen grenzen voor oplosbaarheid en aktiviteitscoëfficiënt berekend.

Tabel 11. Halogeen alkanen en halogeen alkenen.
Voor de lagere mol massa's liggen de Henry constantes ruwweg tussen 0,1 en 3 (kPa $m^3.mol^{-1}$) en dit is van dezelfde orde grootte als bij de mono aromatische stoffen. Voor een aantal stoffen zijn de verschillen tussen literatuurwaardes te groot om een zinvol onzekerheidsgebied te geven voor zowel oplosbaarheid, Henry constante als aktiviteitscoëfficiënt. Substitutie van waterstof door halogeen atomen heeft zowel effect op oplosbaarheid als op dampdruk, waardoor geen algemeen effect van deze substituties is op te stellen.

Tabel 12. Gehalogeneerde mono aromatische stoffen. De H-waardes liggen tussen 0,1 en 0,4 (kPa $m^3.mol^{-1}$). Dit is circa een factor 3 kleiner dan de overeenkomstige niet gehalogeneerde mono aromatische stoffen.

Tabel 13. Pesticides. De getabelleerde stoffen zijn vaste stoffen bij 293 K. De dampdrukken zijn erg laag en derhalve behept met een relatief grote onzekerheid. De oplosbaarheden variëren sterk per stof.

Tabel 1. Data bij 298 K voor gasvormige alkanen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
methaan	16,04	90,5	109	27,260	24,11±0,72	67,4±2,0[a]	(37,0±1,1) 10^3
etheen	30,7	89,7	184,4	3,990	61,5 ±1,3	50,6±1,1[a]	(27,8±5,9) 10^3
propaan	44,11	83,7	230,9	941	62,4 ±2,1	71,6±2,4[a]	(39,3±1,3) 10^3
n-butaan	58,13	134,6	272,5	243	61,4 ±2,6	95,9±4,1[a]	(52,6±2,2) 10^3
isobutaan	58,13	113,4	261,3	357	49,1 ±2,1	120,0±5,2[a]	(65,8±2,8) 10^3
2,2-dimethylpropaan	72,15	256,4	282,5	172	19,60±0,58	373 ±11[a]	(204,5±6,1) 10^3

a Voor berekening van de Henry constante uit dampdruk en oplosbaarheid is niet uitgegaan van de getabelleerde dampdruk, maar van een druk van 101 kPa

Tabel 2. Data bij 298 K voor vloeibare alkanen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-3}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
n-pentaan	72,15	143,3	309,1	68,4	39,3 ± 3,2	125 ± 10	(1015±81) 10^2
isopentaan	72,15	113,1	300,9	92,6	48,4 ± 1,8	138,0±5,0	(828±66) 10^2
n-hexaan	86,17	178	342,0	20,2	10,2 ± 1,5	170 ± 25	(469±69) 10^3
2-methyl pentaan	86,17	119,3	333,3	28,2	14,3 ± 1,3	170 ± 15	(335±30) 10^3
3-methyl pentaan	86,17	-	336,3	25,3	12,7 ± 0,6	172 ± 8	(377±18) 10^3
2,2-dimeth. butaan	86,17	173,1	322,7	42,6	21,2 ± 2,0	173 ± 16	(226±21) 10^3
2,3-dimeth. butaan	86,17	144,5	331	31,3	20,7 ± 1,6	130 ± 10	(231±18) 10^3
n-heptaan	100,21	182,4	371,4	6,11	2,66 ± 0,58	230 ± 50	(209±46) 10^4
2-methyl hexaan	100,21	154,7	363	8,78	2,54 ± 0,15	346 ± 21	(219±13) 10^4
3-methyl hexaan	100,21	154	365	8,21	3,4 ± 1,1	240 ± 75	(164±53) 10^4
2,2-dimeth. pentaan	100,21	149,2	352,2	14	4,41 ± 0,11	318 ± 8,0	(1262±31) 10^3
2,3-dimeth. pentaan	100,21	-	362,8	9,18	5,26 ± 0,21	175 ± 7,0	(1058±42) 10^3
2,4-dimeth. pentaan	100,21	153,8	353,5	13,1	4,38 ± 0,36	300 ± 25	(127±11) 10^4
3,3-dimeth. pentaan	100,21	138,5	359,1	11,0	5,93 ± 0,32	186 ± 10	(939±51) 10^3
n-oktaan	114,23	216,77	398,7	1,88	0,72 ± 0,12	300 ± 50	(88±15) 10^5
3-methyl heptaan	114,23	152,5	388	2,6	0,79 ± 0,03	376 ± 15	(803±32) 10^4
2,2,4-trimeth. pentaan	114,23	165,6	372,2	6,56	2,27 ± 0,21	330 ± 30	(280±25) 10^4
2,3,4-trimeth. pentaan	114,23	163,8	386,5	3,60	2,16 ± 0,17	190 ± 15	(294±23) 10^4
2,2,5-trimeth. pentaan	128,56	167,2	397,1	2,21	0,81 ± 0,28	350 ± 120	(88±30) 10^5
n-nonaan	128,26	222	423,8	0,571	0,15 ± 0,06	500 ± 200	(48±19) 10^6
4-methyl oktaan	128,26	159,8	415,4	0,903	0,116 ±0,012	1000 ± 100	(614±61) 10^5
n-dekaan	142,28	243,3	447,1	0,175	0,036 ±0,015	700 ± 300	(220±94) 10^6
undekaan	156,32	247,41	468,9	0,0522	0,004 ±0,002	1855 ± 760	(217±89) 10^7
dodekaan	170,33	263,4	489,3	0,0154[b]	0,0036±0,0012	750 ± 250	(263±88) 10^7
tetro-dekaan	190,38	278,86	526,7	0,00126	-	-	-
hexa-dekaan	226,44	291,17	560	0,00092[b]	-	-	-

Tabel 3. Data bij 298 K voor vaste alkanen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
oktadekaan	254,4	301,18	589,1	$7,44\ 10^{-6a}$	0,0021	-	-
eicosaan	282,6	309,8	616	$2,18\ 10^{-7a}$	0,0019	-	-
hexcosaan	366,7	329,4	685,2	$7,32\ 10^{-12a}$	0,0017	-	-

a Verkregen door extrapolatie

Tabel 4. Data bij 298 K voor cycloalkanen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
cyclopentaan	70,14	179,12	322,26	42,4	1608±1,6	18,5±1,1	(242±14) 10^2
cyclohexaan	84,16	279,55	353,7	12,7	59,4±6,6	18,0±2,0	(787±87) 10^2
meth. cyclo pentaan	84,16	130,9	344,8	18,3	42,0±1,6	36,7±1,4	(1113±43) 10^2
meth. cyclo hexaan	98,19	146,4	373,9	6,18	15,2±1,1	40,0±3,0	(359±27) 10^3
1-cis-2-di-meth. cyclo hexaan	112,2	222,9	402,7	1,93	6,02±0,84	36,0±5,0	(103,5±14) 10^4
1,4-trans dimeth. cyclo hexaan	112,2	236	392,4	3,02	3,84±0,17	88,2±4,0	(1623±74) 10^3
1,1,3-tri-meth. cyclo pentaan	112,2	258,8	377,9	5,3	3,74±0,19	159±8	(1667±84) 10^3
propyl cyclo pentaan	112,2	155,7	376	1,64	2,04±0,10	90,2±4,4	(306±15) 10^4
pentyl cyclo pentaan	140,26	190	-	0,152	0,115±0,011	185±18	(678±66) 10^5

Tabel 5. Data bij 298 K voor gasvormige alkenen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
etheen	28,5	103,8	169,3	6070[a]	131±12	21,7±2,0	(121±11) 10^2
propeen	42,08	87,7	225,6	1140[a]	200±28	21,3±3,0	(117±17) 10^2
1-buteen	56,12	87,6	266,7	297[a]	222±12	25,6±1,4	(1404±75) 10^1
2-methyl propeen	56,12	132,6	266,1	304[a]	263±24	21,6±2,0	(119±11) 10^2
3-methyl 1-buteen	70,14	104,5	293,0	120[a]	130±14	54,7±6,0	(300±33) 10^2

a De gebruikte dampdrukken zijn 101,3 kPa

Tabel 6. Data bij 298 K voor vloeibare alkenen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
1-penteen	70,14	135	303	85	147,9±7,4	40,3±2,0	(264±13) 10^2
2-penteen (cis)	70,14	121,6	309,9	66	203,0±8,9	22,8±1,0	(1920±84) 10^1
1-hexeen	84,16	133,2	336,4	24,8	49,9±1,2	41,8±1,0	(937±22) 10^2
2-methyl-1-penteen	84,16	137,3	333,7	26,0	77,8±3,3	28,1±1,2	(601±26) 10^2
4-methyl-1-penteen	84,16	119,4	326,9	36,1	48,0±2,7	63,2±3,5	(974±54) 10^2
2-hepteen (trans)	98,19	136,4	368,7	6,45	14,9±1,4	42,3±4,0	(366±35) 10^3
1-okteen	112,2	171,3	394,3	2,32	2,94±0,22	96,4±7,1	(231±17) 10^4

Tabel 7. Data bij 298 K voor diënen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
butadiëen	54,09	164,1	268,1	281	731±19	7,5±0,2[a]	(411±11) 10^1
2-methyl-1,3-butadiëen	68,13	127	307	73,3	642±10	7,78±0,12	5896±91
1,4-benta-diëen	68,13	124,7	299	98	558±28	12,0±0,6	(678±34) 10

a De gebruikte dampdruk is 101,3 kPa

Tabel 8. Data bij 298 K voor alkynen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
propyn	40	172	249,8	558	(364±13) 10^1	1,11±0,04[a]	611±22
1-butyn	50,09	147,3	281,1	188	(287±11) 10^1	1,91±0,07	970±36
1-bentyn	68,13	183	313,2	57,6	(157±31) 10^1	2,5 ± 0,5	(241±48) 10^1

a De gebruikte dampdruk is 101,3 kPa

Tabel 9. Data bij 298 K voor mono aromatische stoffen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry-constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
benzeen	78,11	278,53	353,1	12,7	1804±82	0,550±0,025	(241±11) 10^1
tolueen	92,13	178	383,6	3,80	522±27	0,670±0,035	(981±51) 10^1
ethylbenzeen	106,2	178	409,2	1,27	169±15	0,80 ±0,07	(349±31) 10^2
p-xyleen	106,2	286,2	411	1,17	175±20	0,710±0,08	(337±38) 10^2
m-xyleen	106,2	225,1	412	1,10	167±24	0,700±0,10	(353±50) 10^2
o-xyleen	106,2	247,8	417,4	0,882	187±22	0,50±0,06	(316±38) 10^2
1,2,3-trimeth. benzeen	120,2	247,6	449,1	0,202	75,2±4,7	0,323±0,020	(888±55) 10^2
1,2,4-trimeth. benzeen	120,2	229,2	442,4	0,271	55,2±3,7	0,590±0,040	(1210±82) 10^2
1,3,5-trimeth. benzeen	120,2	228,3	437,7	0,328	66±22	0,60 ±0,20	(101±34) 10^3
propylbenzeen	120,2	171,4	432,2	0,449	(77±33)	0,70 ±0,30	(86±37) 10^3
isopropyl benzeen	120,2	176,4	427,2	0,611	57±11	0,130±0,025	(117±23) 10^2
1-ethyl-2-methyl benzeen	120,2	192,8	438,2	0,330	93,0±5,4	0,427±0,025	(718±42) 10^2
1-ethyl-4-methyl benzeen	120,2	210,6	435	0,393	94,9±5,7	0,498±0,030	(704±42) 10^2
n-butyl benzeen	134,2	185	456	0,137	14,1±2,7	1,30 ±0,25	(53±10) 10^4
isobutyl benzeen	134,2	221,6	445,8	0,248	10,08±0,40	3,30 ±0,13	(740±29) 10^4
5-butyl benzeen	134,2	197,5	446	0,241	23,1±6,6	1,40 ±0,40	(323±92) 10^3
t-butyl benzeen	134,2	215,2	442	0,286	32,0±2,7	1,20 ±0,10	(233±19) 10^3
1,2,4,5-tetra methyl benzeen	134,2	193,8	469,8	0,0659	3,48±0,27	2,54 ±0,20	(214±17) 10^4
1-isopropyl 4-meth. benzeen	134,2	205,1	450,1	0,204	34,2±4,3	0,80 ±0,10	(218±27) 10^3
n-pentyl benzeen	148,25	198	478,4	0,0437	10,8±1,1	0,60 ±0,06	(763±76) 10^3

Tabel 10. Data bij 298 K voor poly aromatische stoffen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
naftaleen	128,19	353,2	491	1,09 10^{-2}	32,5±3,0	0,043±0,004	(219±20) 10^3
1-methyl naftaleen	142,2	251	517,6	8,84 10^{-3}	27,9±2,5	0,045±0,004	(283±25) 10^3
2-methyl naftaleen	142,2	307,6	514,1	9,03 10^{-3a} 7,24 10^{-3}	25±-	-	(316±-) 10^3
1-ethyl naftaleen	156,2	259,2	531,7	2,51 10^{-3a}	10,3±-	-	(843±-) 10^3
2-ethyl naftaleen	156,2	vloeibaar		4,21 10^{-3}	8,0±-	-	(1085±-) 10^3
bilenyl	154,21	344	528,9	1,30 10^{-3}	7,2±0,5	0,028±0,002	(1190±83) 10^3
acenaftaleen	154,21	369,2	550,5	5,96 10^{-4b}	3,83±0,32	0,024±0,002	(224±19) 10^4
fluoreen	166,2	389	568	8,86 10^{-5c}	1,73±0,41	0,0085±0,002	(53±13) 10^5
fenantreen	178,23	374	612	2,67 10^{-5c}	1,19±0,24	0,0040±0,0008	(83±42) 10^5
antraceen	178,23	489,2	613	1,44 10^{-6c}	0,042±0,020	0,006±0,003	(2,4±1,2) 10^8
pyreen	202,3	429	633	8,86 10^{-7c}	0,178±0,036	0,0010±0,0002	(63±13) 10^6
fluoratheen	202,3	384	648	2,54 10^{-4b}	0,234±0,032	0,22±0,03	(480±65) 10^5
3,4-benzopyreen	252,3	448	-	6,67 10^{-13}	(30±18) 10^{-4}	-	(47±-) 10^8

a. waardes verkregen door extrapolatie van dampdrukken in de vloeibare fase
b. waardes verkregen door extrapolatie van dampdrukken met gebruik van correctiefactoren
c. waardes verkregen door extrapolatie van dampdrukken van vaste fase

Tabel 11. Data bij 298 K voor hologeen alkanen en alkenen

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
chloor methaan	50,5	175,3	248,8	570	(539±38) 10	0,95±0,05[a]	(521±27) 10^1
dichloor methaan	84,9	177,9	312,7	58,40	(191±15) 10^2	0,26±0,02	(247±19) 10^2
trichloor methaan	119,4	209,5	334,7	25,60	(804±64) 10	0,38±0,03	(825±65) 10^1
tetrachloor methaan	153,8	250,1	349,5	15,06	(116±23) 10	2,0±0,4	(74±15) 10^3
chloor etaan	64,9	136,6	285,27	100,7 (293 K)	(545±91) 10	1,20±0,20 (293 K)	(66±11) 10^2
1,1-dichloor ethaan	98,97	176,02	330,5	30,10	(514±18) 10	0,58±0,002	(1070±37) 10^1
1,2-dichloor ethaan	98,97	237,64	356,5	10,93	(984±89) 10	0,11±0,01	(559±51) 10^1
1,1,1-trichloor ethaan	133,4	242,6	347,1	16,53	(79±11) 10	2,8±0,04	(938±13) 10^2
1,1,2-trichloor ethaan	133,4	236,5	386,8	4,04	(449±75) 10	0,12±0,02	(165±28) 10^2
1,1,1,2-tetra chloorethaan	167,85	202,8	403,5	1,853	1100±79	0,28±0,02	(848±61) 10^1
1,1,2,2-tetra chloorethaan	167,85	237	419,2	0,867	(303±25) 10	0,048±0,004	(308±26) 10^2
1,1,2,2,2,-penta.chl.ethaan	202,3	244	435	0,60	(55±10) 10	0,22±0,04	(204±37) 10^3
hexachloor ethaan)	236,7	-	459	0,044	8±-	-	(1643±-) 10^3
vinylchloride	62,5	237	259,6	101,5	2700±-	-	1286±-
1,1-dichloor etheen	96,94	244	310	79,7	400±-	-	(135±-) 10^2
1,2-dichloor etheen (cis)	96,94	-	333,3	27,46	3500±-	-	1539±-
1,2-dichloor etheen (trans)	96,94	119,2	320,5	43,47	6300±-	-	858±-
trichloor etheen	131,4	150,9	360	9,87	1100±-	-	6636±-
tetrachloor etheen	165,83	192,5	394	2,48	179±31	2,3±0,4	(515±90) 10^2
trichloor propaan	147,5	223	429,9	0,413	1900 (293)	-	4313±-
3-chloor propeen	76,53	200	318	48,13	(336±31) 10^1	1,1±0,1	(127±12) 10^1
1-chl.-2-meth. propaan	92,57	254	341	12,06	(930±78) 10^1	0,12±0,01	553±46
2,3-dichloor propeen	110,97	258,3	367	7,06	(218±24) 10^1	0,36±0,04	(283±31) 10^1
1,3-dichloor propaan (cis)	110,97	138,5	377,3	5,74	(265±33) 10^1	0,24±0,03	(233±29) 10^1
1,3-dichloor propaan (trans)	110,97	142	385	4,53 (293)	(279±31) 10^1	0,18±0,02	(221±25) 10^1
1,2-dibroom methaan	187,9	-	440,3	0,271	(159±15) 10^1	0,032±0,003	(657±62) 10^1
bromoform	252,8	264,7	422,5	0,747	(305±30) 10^1	0,062±0,006	(461±45) 10^1
fluor tri. chl. methaan	137,4	-	296,8	88,5 (293)	1100±- (293)	-	6940±-
difluor dichl. methaan	120,9	115	243,2	573 (293)	280±-	-	(24±-) 10^3
broom methaan	94,9	179,4	276,6	183,9	18040±- (293)	-	292±-
fluor methaan	34,0	131,2	194,6	3536	1770 (293)	-	1067±-

a. waardes verkregen door extrapolatie van vloeibare fase

Tabel 12. Data bij 298 K voor gehalogeneerde aromaten

Stof	Mol massa ($g.mol^{-1}$)	Smelt-punt (K)	Kook-punt (K)	Damp-druk (kPa)	Oplosbaar-heid ($g.m^{-3}$)	Henry constante ($kPa\ m^3.mol^{-1}$)	Aktiviteits-coëfficiënt (-)
chloor benzeen	112,56	227,4	405	1,581	508±73	0,35±0,05	(123±18) 10^2
o-dichloor benzeen	147,01	256	453,5	0,196	152±8,0	0,19±0,01	(539±28) 10^2
m-dichloor benzeen	147,01	248,3	446	0,307	125±7,0	0,36±0,02	(651±36) 10^2
p-dichloor benzeen	147,01	326,1	447	0,0902[b]	83±10	0,16±0,02	(99±12) 10^3
1,2,3-trichl. benzeen	181,45	326	491	0,053[a]	24±-	- -	(4,2±-) 10^5
1,2,4-trichl. benzeen	181,45	290	486,5	0,0606	29,8±	- -	(3,4±-) 10^5
1,3,5-trichl. benzeen	181,45	336	481	0,077[a]	15,8±-	- -	(6,4±-) 10^5
1,2,3,4-tetra-chl. benzeen	215,9	320,5	527	0,009[a]	4,3±-		(2,8±-) 10^6
1,2,3,5-tetra-chl. benzeen	215,9	327,5	519	0,019[a]	3,5±-		(3,4±-) 10^6
1,2,4,5-tetra-chl. benzeen	215,9	413	516	0,010[a]	0,6±-		(20±-) 10^6
pentachloor benzeen	250,3	359	550	8,9 10^{-3}[a]	0,6±-		(2,3±-) 10^7
hexachloor benzeen	284,8	503	595	3,4 10^{-4}[a]	0,005±-	-	(3,2±-) 10^9
α-chloor tolueen	126,6	234	452,3	0,24	466±-	0,064±-	(151±-) 10^2
fluor benzeen	96,11	231,8	358,1	10,20	(156±15) 10^1	0,63±0,06	(343±33) 10^1
α,α,α-tri fluor tolueen	146,11	302,1	375,1	4,98	451±-	1,61±-	(18±-) 10^4
broom benzeen	157,02	242,2	429	0,552	412±-	0,21±0,04	(2,1±-) 10^4
m-dibroom benzeen	235,92	266	491	0,057 (308 K)	67,6±-	0,199±- (308 K)	(19±-) 10^4
p-dibroom benzeen	235,92	360,3	492	0,0215	20±-	0,254±-	(656±-) 10^3
2-broom ethyl benzeen	185,07	205,5	491	0,0326	39,05±-	- -	(2,6±-) 10^5
jood benzeen	204,01	241,8	461,3	0,132	207±32	0,13±0,02	(547±84) 10^2
p-dijood benzeen	329,91	404	558	-	1,4±-	- -	(1,3±-) 10^7
1,4-broom chl. benzeen	191,46	341	469	0,0344	44,8±-	0,147±-	(237±-) 10^3
1-chloor naftaleen	162,62	270,7	531,8	-	22,4±-	- -	(4,0±-) 10^5
2-chloor naftaleen	162,62	334	529	-	11,7±-	- -	(7,7±-) 10^5

a. waardes verkregen door extrapolatie van vloeibare fase
b. waardes verkregen door extrapolatie van vaste fase