

De vluchtigheid van stoffen in water

Inleiding

In drinkwater en oppervlaktewater kunnen een groot aantal organische stoffen voorkomen die in meerdere of mindere mate vluchtig zijn en door verdamping uit het water kunnen verdwijnen. Deze stoffen beslaan een zeer groot traject van kookpunten (-150°C tot $+250^{\circ}\text{C}$). Hiertoe behoren opgeloste gassen, reuk- en smaakstoffen, maar ook bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen.

In het kader van de werkzaamheden van de Werkgroep Flashverdamping van het KIWA is uitvoerig aandacht besteed aan de vluchtigheid van in water aanwezige stoffen. Hierna wordt een algemeen overzicht van de theoretische achtergronden gegeven, dat wegens de huidige sterke belangstelling voor organische stoffen in water voor een breder gebied van interesse lijkt dan alleen de flashverdamping.

Als van een bepaalde hoeveelheid water een klein deel door verdamping verdwijnt blijkt dat sommige opgeloste stoffen daarbij volledig verdwijnen en andere stoffen juist volledig achterblijven. Hieruit blijkt dat bij verdamping de samenstelling van de damp niet gelijk is aan de samenstelling van het water; in de damp kan een bepaalde component relatief in hogere of lagere concentratie voorkomen dan in het vloeibare water. Voor een juist begrip dienen de damp-vloeistof evenwichten van water met daarin opgeloste stoffen beschouwd te worden.

Zuiver water

Bij een zuivere stof wordt het evenwicht tussen de vloeistof en de dampfase bepaald door de vergelijking van Clapeyron:

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{r}{V_G - V_L} \quad (1)$$

Hierin is:

P de dampdruk

T de absolute temperatuur

V_G en V_L de molaire volumina van de gasfase en de vloeistoffase waarvoor geldt $V_G \gg V_L$

r de verdampingswarmte.

Uit deze vergelijking volgt het verband tussen P en de temperatuur T van een bepaalde stof. In afb. 1 staat dit verband voor water grafisch uitgezet in een zogenaamde p-T diagram.

Bij iedere temperatuur heeft water dus een bepaalde waterdampdruk. Onder normale omstandigheden heeft de aanwezigheid van inerte gassen, zoals lucht, daarop geen invloed. Bij contact met de atmosfeer heeft water van 15°C bij evenwicht een waterdampdruk van 13 mm Hg. De druk van de lucht is daar dus $760 - 13 = 747$ mm Hg. Bij toenemende temperatuur stijgt de dampdruk. In een niet afgesloten ruimte is de dampdruk bij 100°C 1 atm (760 mm kwikdruk) waardoor het water gaat koken.

Ideale mengsels

Voor mengsels van water met meerdere andere stoffen bestaat een ingewikkeld verband tussen de verschillende

grootheden die het systeem bepalen. Als deze stoffen echter in zeer lage concentraties aanwezig zijn en elkaar niet beïnvloeden, kan zo'n systeem voor iedere stof beschouwd worden als een twee-componentensysteem, van die stof en water.

Bij een twee-componentensysteem wordt de samenstelling van de vloeistof- en de dampfase aangegeven door de molfracties van beide componenten. In de vloeistof-fase zitten per mol van het mengsel x (of x_1) molen van de bepaalde component en $1 - x$ (of x_2) molen water. Op analoge wijze wordt de dampfase aangegeven met y (of y_1) molen van de bepaalde component en $1 - y$ (of y_2) molen waterdamp. De studie van damp-vloeistof evenwichten komt er dus op neer het verband tussen x en y op bruikbare wijze te beschrijven.

Als de dampfase bestaat uit een „ideaal” mengsel van de componenten 1 en 2 geldt daarvoor de wet van Dalton:

$$P = p_1 + p_2 \quad (2)$$

Hierin is: P de totale dampdruk

p_1 en p_2 de partiële druk van de componenten 1 en 2.

Uit deze betrekking volgt:

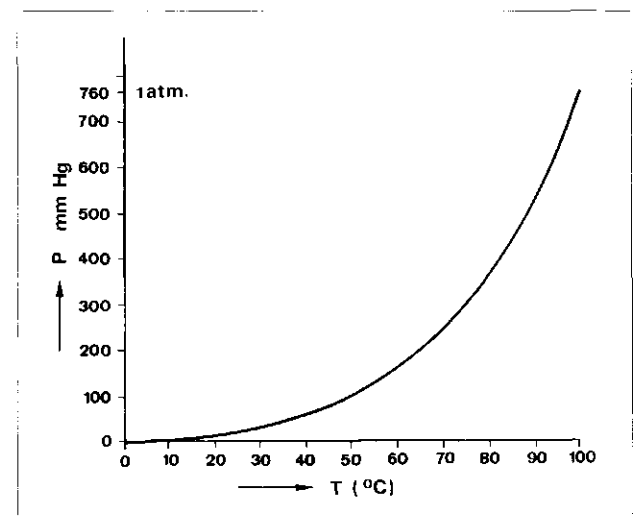
$$p_1 = y_1 \cdot P \quad p_2 = y_2 \cdot P = (1 - y_1) \cdot P \quad (3)$$

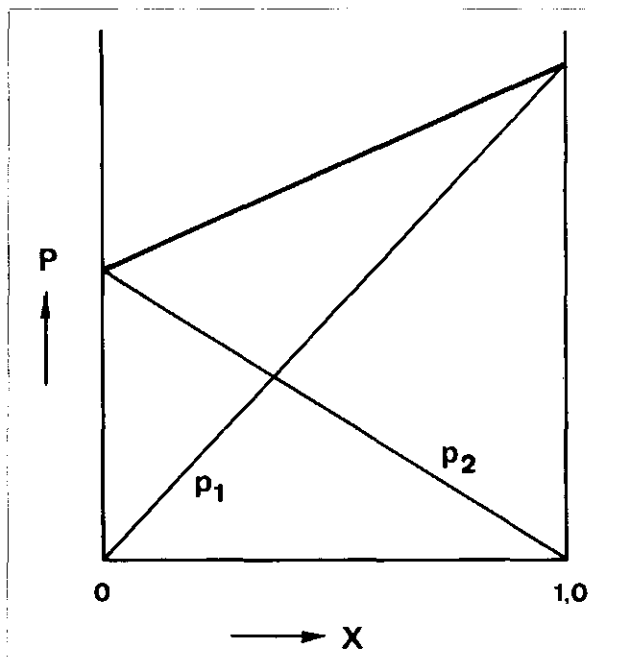
In een systeem dat bestaat uit water en een gas dat daarin gedeeltelijk is opgelost geldt voor het evenwicht van het gas tussen de dampfase en de vloeistoffase de wet van Henry.

$$p_1 = y_1 \cdot P = H \cdot x_1 \quad (4)$$

p_1 is de partiële druk van het gas en H een experimenteel te bepalen constante die afhankelijk is van de betreffende stof en van de temperatuur. De wet van Henry blijkt te gelden voor lage waarden van x waarbij de betreffende component nog een redelijke dampspanning moet hebben; vooral voor gassen en laagkokende stoffen kan deze wet worden toegepast. Voor systemen met hoog kokende componenten kan het damp-vloeistof-

Afb. 1 - Het p-T diagram van water.





Afb. 2 - De dampspanning van een „ideaal” mengsel.

evenwicht beter worden beschreven op basis van de vergelijking van Raoult. Voor een „ideaal” mengsel luidt de wet van Raoult:

$$p_1 = x_1 \cdot P_1 \quad p_2 = x_2 \cdot P_2 = (1 - x_1) \cdot P_2 \quad (5)$$

Hierin zijn P_1 en P_2 de dampdrukken van de zuivere componenten bij de betreffende temperatuur.

De wet van Raoult is dus ook te beschouwen als een speciaal geval van de wet van Henry waarvoor H gelijk is aan de dampspanning van de betreffende component P_1 .

Uit de vergelijkingen van Raoult volgt voor de totaal druk P :

$$P = p_1 + p_2 = x_1 \cdot P_1 + (1 - x_1) P_2 = x_1 (P_1 - P_2) + P_2 \quad (6)$$

Er bestaat dus een lineair verband tussen de totaal druk van een ideaal mengsel en de samenstelling van de vloeistoffase x .

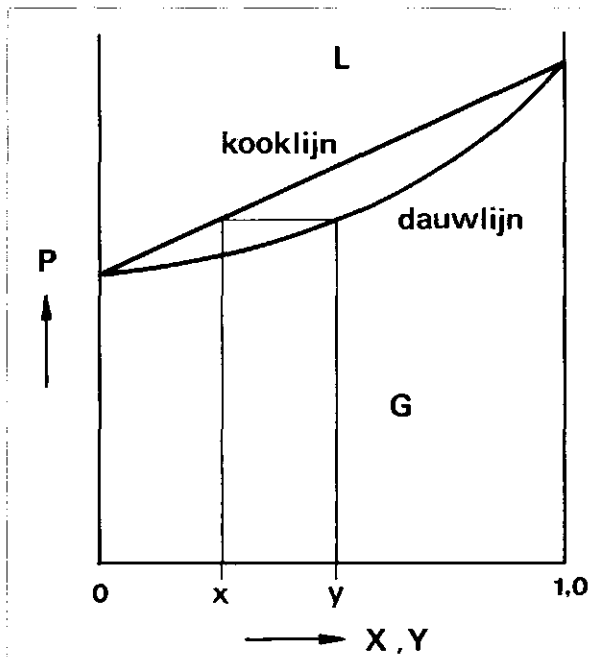
Dit wordt weergegeven in een $p - x$ diagram, afb. 2.

De lijn die de totaal druk aangeeft wordt de kooklijn genoemd. Bij iedere druk hoort dus een bepaalde samenstelling (x) van de vloeistoffase. De bijbehorende samenstelling van de dampfase (y) is hieraan niet gelijk. Uit de vergelijkingen (2), (3) en (5) is af te leiden:

$$P = \frac{P_1 \cdot P_2}{P_1 - y (P_1 - P_2)} \quad (7)$$

Hiermee wordt het verband tussen P en y aangegeven, dat in afb. 3 staat aangegeven als de „dauwlijn”. De kooklijn en de dauwlijn worden samen de kooklus genoemd: deze geeft dus het verband aan tussen de samenstelling van de vloeistof en de bijbehorende damp bij een constante temperatuur.

De kooklus wordt niet beïnvloed door de aanwezigheid van inerte gassen, zoals lucht. In contact met lucht stellen zich dezelfde partiële drukkens van de twee componenten in als in een afgesloten systeem. De kooklus is wel sterk afhankelijk van de temperatuur: de dampdrukken



Afb. 3 - Het $p-x$ diagram van een ideaal mengsel.

van de zuivere componenten P_1 en P_2 zijn volgens vergelijking (1) immers ook sterk afhankelijk van de temperatuur.

Daarom wordt het damp-vloeistof evenwicht ook vaak weergegeven bij een constante druk en een variërende temperatuur. Op analoge wijze bestaat ook hiervoor een „kooklus” die staat aangegeven in afb. 4 en die geldt voor één constante dampdruk.

Speciaal de $T - x$ diagrammen bij een constante druk van 1 atm. zijn van belang omdat daarmee de samenstelling wordt aangegeven onder kookcondities bij contact met de atmosfeer.

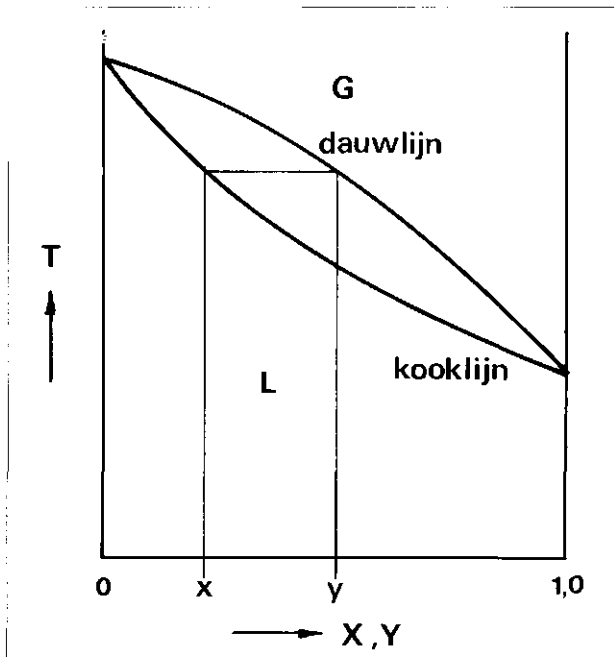
Uit de afb. 3 en 4 blijkt dat bij een bepaalde druk en temperatuur de samenstelling x heeft en de bijbehorende damp de samenstelling y die niet gelijk is aan x , maar rijker is aan de component met de hoogste dampdruk, met het laagste kookpunt. Dit wordt doorgaans de „lichte” component genoemd. Als de damp boven de vloeistof wordt weggevoerd zal een deel van de vloeistof weer verdampen, maar meer van de lichte dan van de zware component: x wordt dus kleiner. Als de afgevoerde damp wordt gecondenseerd wordt een vloeistof verkregen die rijker is aan de lichte component dan de oorspronkelijke vloeistof. Als dit proces enige malen wordt herhaald zal x steeds kleiner worden hetgeen uiteindelijk resulteert in de nagenoeg zuivere component 2 (water).

De mate waarop een dergelijke scheiding van twee componenten kan plaatsvinden, hangt af van de onderlinge verschillen tussen x en y . Bovendien is van belang de hoeveelheid van de component 2 die verdampt moet worden om de component 1 te verwijderen.

Een praktische maat voor deze scheidingsmogelijkheden is de relatieve vluchtigheid α_{12} van de stof 1 ten opzichte van stof 2.

$$\alpha_{12} = \frac{p_1 / x_1}{p_2 / x_2} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \quad (8)$$

Voor een ideaal systeem geldt de wet van Raoult (ver-



Afb. 4 - Het T-x diagram van een ideaal mengsel.

gelijking 5), waarmee deze betrekking kan worden herleid tot:

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} \quad (9)$$

α_{12} is dus voor ideale systemen gelijk aan de verhouding van de dampspanningen van de zuivere componenten. P_1 en P_2 zijn sterk afhankelijk van de temperatuur (vergelijking 1), maar α_{12} , hun verhouding, is over niet te grote temperatuurtrajecten redelijk constant.

Voor de berekening van het damp-vloeistof evenwicht wordt het verband tussen x en y met behulp van α in de volgende bruikbare vorm geschreven.

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} \cdot x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1) x_1} \quad (10)$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha_{12} - (\alpha_{12} - 1) y_1} \quad (11)$$

Deze betrekkingen zijn afgeleid uit de vergelijking (8) door invoering van $y_1 = 1 - y_2$ en $x_1 = 1 - x_2$.

De invloed die α heeft op de verdamping van een vloeistofmengsel blijkt als volgt.

Als bij de start n_0 molen van het vloeistofmengsel aanwezig zijn zal bij verdamping van een kleine hoeveelheid dn de hoeveelheid van de component 1 met $d(xn)$ afnemen. In de dampfase komt dan ydn molen van component 1. Dus:

$$ydn = d(xn) = xdn + ndx$$

Als de verdamping doorgaat tot het tijdstip t waarop nog n_t molen van het vloeistofmengsel aanwezig zijn, kan de bovenstaande vergelijking worden geïntegreerd tot de vergelijking van Rayleigh:

$$\int_{n_0}^{n_t} \frac{dn}{n} = \int_{x_0}^{x_t} \frac{dx}{y-x}$$

Door in het rechterlid y te substitueren volgens vergelijking (10) kan hieruit worden afgeleid:

$$\left(\frac{n_t}{n_0}\right)^\alpha - 1 = \frac{x_t}{x_0} \left(\frac{1-x_0}{1-x_t}\right)^\alpha \quad (12)$$

Met deze betrekking kan worden uitgerekend hoeveel water moet verdampen om een bepaalde hoeveelheid van een opgeloste stof te verdampen. De resultaten van zo'n berekening staan in tabel I. Er is uitgegaan van 1 mol water (n_0) waarin 0,001 mol (x_0) van een opgeloste stof aanwezig was. Voor verschillende aangenomen waarden van α is berekend hoeveel water (n_t) na een zekere verdampingstijd nog aanwezig is als de hoeveelheid van de opgeloste stof is verminderd tot 0,00001 mol (0,01 x_0) dus tot 1 % van de oorspronkelijke waarde.

Bovendien is berekend hoe n_t en x_t variëren bij een constante waarde van α van 100.

De resultaten gelden voor iedere situatie, of dit een verdamping van water van een rivier of een spaarbekken betreft, een ontspanningsverdamping in een flashverdampinstallatie of een destillatie onder verminderde druk of een stoomdestillatie in een laboratoriumopstelling. Het blijkt dat bij kleine α -waarden veel water moet verdampen om x een factor 100 te verlagen. Bij $\alpha = 5$ moet bijna 70 % van het water verdampen. Maar, bij $\alpha = 500$ hoeft slechts 1 % van het water te verdampen om dezelfde verlaging van x te krijgen. Dit betekent voor een praktisch geval zoals een spaarbekken waarin een waterverdamping van 1 % kan voorkomen, dat bij een ideale menging van water alle stoffen met α -waarden van 500 of hoger door verdamping 100 of meer malen in concentratie worden verlaagd. Verder blijkt dat als 1 % van het water verdampt is een stof met een α -waarde van 100 voor 60 % is verdampt. Dezelfde stof is voor 90 % verdampt als van het water ruim 2 % is verdampt. Uit deze gegevens blijkt het belang van α -waarden van stoffen zoals reuk- en smaakstoffen en giftige stoffen. Hierna zal uitvoerig worden ingegaan op de grootte van de α -waarden van verschillende soorten stoffen en de factoren die daarop een invloed hebben.

De relatieve vluchtigheid α is volgens vergelijking (9) in een ideaal systeem gelijk aan de verhouding van de dampdrukken van de zuivere componenten bij de betreffende temperatuur. Dit houdt onder meer in dat de α -waarden afnemen met toenemende kookpunten en dat stoffen die hoger koken dan water α -waarden hebben die kleiner zijn dan 1. Dit blijkt echter voor de meeste stof-

TABEL 1 - De invloed van de relatieve vluchtigheid α op de verdamping van stoffen in water, berekend volgens vergelijking (12)

α	Beginsituatie		Situatie na een verdampingstijd t	
	X_0	n_0	X_t	n_t
5	0,001	1	0,00001	0,316
10	0,001	1	0,00001	0,630
50	0,001	1	0,00001	0,911
100	0,001	1	0,00001	0,954
500	0,001	1	0,00001	0,990
1000	0,001	1	0,00001	0,995
100	0,001	1	0,0005	0,993
100	0,001	1	0,0004	0,990
100	0,001	1	0,0001	0,976
100	0,001	1	0,00005	0,970
100	0,001	1	0,00001	0,954

TABEL II - De relatieve vluchtigheid van een aantal stoffen in water

Stof	Kookpunt	rel. vluchtigh. α_{12}	Act. coeff. γ_1	Dampdruk v/d zuivere stof	Temp.
Methylacetaat	57,8	113 (a)	30 (b)	3,75 atm	100° C
Ethylacetaat	77,1	284 (d)	88 (c)	300 mmhg	50° C
Methylantranilaat	255	3,3 (a)	627 (b)	4 mmhg	100° C
Aceton	56,2	46 (a)	12,3 (b)	3,75 atm	100° C
M.E.K.	79,6	47 (d)	32 (c)	$\pm 1,5$ atm	100° C
Heptanon-2	151	165 (d)	± 1500 (c)	3,5 mmhg	30° C
Phenol	182	1,3 (d)	25 (c)	40 mmhg	100° C
Pyridine	115,4	3 (a)	5 (b)	460 mmhg	100° C
Methanol	65,0	8 (a)	2,4 (b)	3,4 atm	100° C
Ethanol	78,5	12 (a)	5,3 (b)	2,25 atm	100° C
1-propanol	97,1	16 (a)	14,5 (b)	1,1 atm	100° C
1-butanol	117,5	27 (a)	51 (b)	400 mmhg	100° C
1-pentanol	137,9	32 (a)	122 (b)	200 mmhg	100° C
1-hexanol	158	24 (d)	360 (c)	2,1 mmhg	30° C
1-octanol	194-195	63 (d)	± 3000 (c)	$\pm 0,5$ mmhg	25° C
1-decanol	229	670 (d)	± 150.000 (c)	1 mmhg	69° C

(a) Berekend door extrapolatie van $\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 / x_1}{\gamma_2 / x_2}$ naar $x_1 = 0$

(b) Berekend uit de vergelijking $\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2}$ bij bekende α_{12} , P_1 , P_2 en γ_2

(c) Berekend uit de oplosbaarheidsgegevens

(d) Berekend uit de vergelijking $\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2}$ bij bekende γ_1 , γ_2 , P_1 en P_2

fen niet te gelden. Dit blijkt uit tabel II waarin voor een aantal stoffen de α -waarden en kookpunten staan opgenomen. De andere daarin opgenomen grootheden worden later behandeld evenals de methoden waarop de α -waarden zijn bepaald. Uit de tabel blijkt dat de α -waarden sterk kunnen verschillen, zeer hoge waarden kunnen hebben en bij een homologe reeks van bijvoorbeeld alcoholen kan α zelfs toenemen met toenemend kookpunt. In het algemeen blijkt dat hoog kokende en in water minder goed of slecht oplosbare organische stoffen grote α -waarden hebben. In de praktijk wordt daarvan reeds lang gebruik gemaakt bij de zogenaamde stoomdestillatie die voor lage concentraties is te beschouwen als de destillatie bij 100° C bij een druk van 1 atm.

Niet ideale systemen

De oorzaak van de hoge α -waarden is dat de betreffende stoffen met water geen ideale mengsels vormen. In ideale mengsels hebben moleculen van verschillende soort dezelfde onderlinge wisselwerking als moleculen van eenzelfde soort. Bij menging treedt geen temperatuursverandering op en het volume van het mengsel is gelijk aan de som van de volumina van de samenstellende stoffen. De samenstellende componenten vertonen in chemisch opzicht veel overeenkomst. Een ideaal mengsel wordt bijvoorbeeld gevormd door benzeen en toluen. Bij niet ideale mengsels is de wisselwerking van moleculen van verschillende soort niet gelijk aan die tussen moleculen van eenzelfde soort. De attractie tussen watermoleculen onderling is veel sterker dan tussen watermoleculen en moleculen van veel organische stoffen. Bij het mengen van deze organische moleculen met water moet dus de sterke attractie worden verbroken. Dit is energetisch ongunstig hetgeen zich in veel gevallen uit in een geringe oplosbaarheid van de organische stoffen in water. Voor de hier te behandelen omstandigheden komt het niet ideale gedrag alleen voor in de vloeistoffase, de dampfase is als ideaal te beschouwen.

De afwijkingen van het ideale gedrag worden op thermodynamische gronden aangegeven met een activiteitscoëfficiënt γ . In plaats van de concentratie c of de molfractie x van een component wordt de activiteit a gebruikt:

$$a = \gamma \cdot c \quad \text{of} \quad a = \gamma \cdot x$$

Hierdoor wordt de wet van Raoult (vergelijking 5) en de uitdrukking van α (vergelijking 8) als volgt veranderd:

$$p_1 = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1 \quad p_2 = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_2 \quad (13)$$

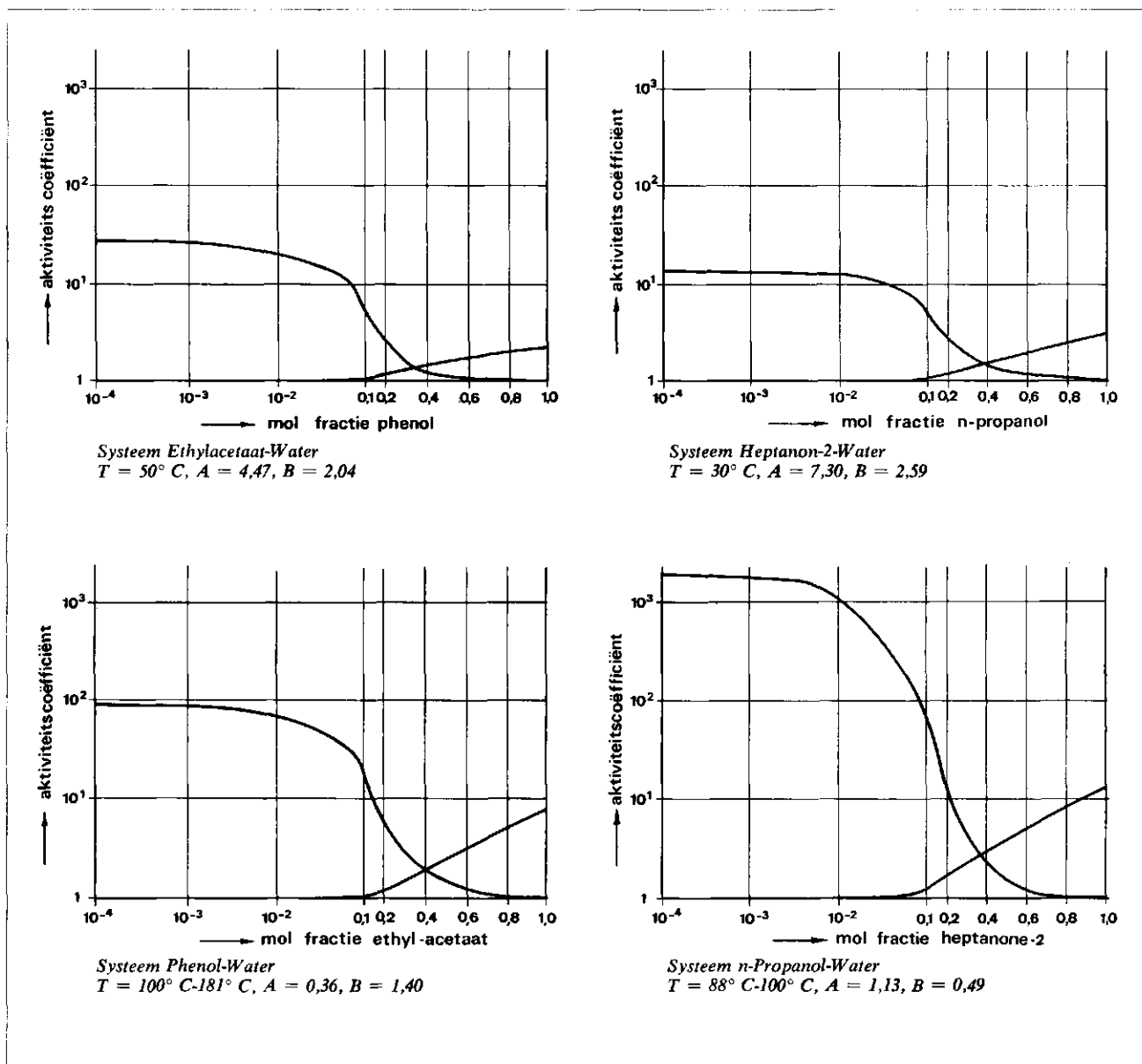
$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 / x_1}{\gamma_2 / x_2} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2} \quad (14)$$

Voor zuivere stoffen is γ gelijk aan 1. In een ideaal mengsel zijn γ_1 en γ_2 bij iedere samenstelling ook gelijk aan 1. In een niet ideaal mengsel zijn γ_1 en γ_2 niet gelijk aan 1 en bovendien afhankelijk van x . Dit wordt voor een aantal systemen duidelijk geïllustreerd met de grafieken van afb. 5. Het blijkt dat γ voor beide componenten toeneemt bij afnemende concentratie. Beneden een concentratie van 0,01 of 0,001 is γ ongeveer constant. Om dit te illustreren is x bij lage waarden logaritmsch uitgezet. De meeste mengsels van water en organische stoffen vertonen dit gedrag. Dit is afwijkend van bijvoorbeeld water met anorganische zouten. De activiteitscoëfficiënt van de zouten is bij sterke verdunning gelijk aan 1 en neemt toe met de concentratie. In enkele systemen van organische stoffen met water is γ kleiner dan 1 en neemt toe met afnemende concentratie, maar dit zijn uitzonderingen.

Azeotropen en heteroazeotropen

Het gedrag van een niet ideaal mengsel wordt duidelijk weergegeven door de $p-x$ en $T-x$ diagrammen die afwijkend zijn van die van ideale systemen. Voor de kooklijn geldt immers (vergelijking 2):

$$P = p_1 + p_2$$



Afb. 5 - De afhankelijkheid van de activiteitscoëfficiënten van de samenstelling.

In een ideaal systeem kan hiervoor worden geschreven (Raoult vergelijking 5):

$$P = x_1 \cdot P_1 + x_2 \cdot P_2$$

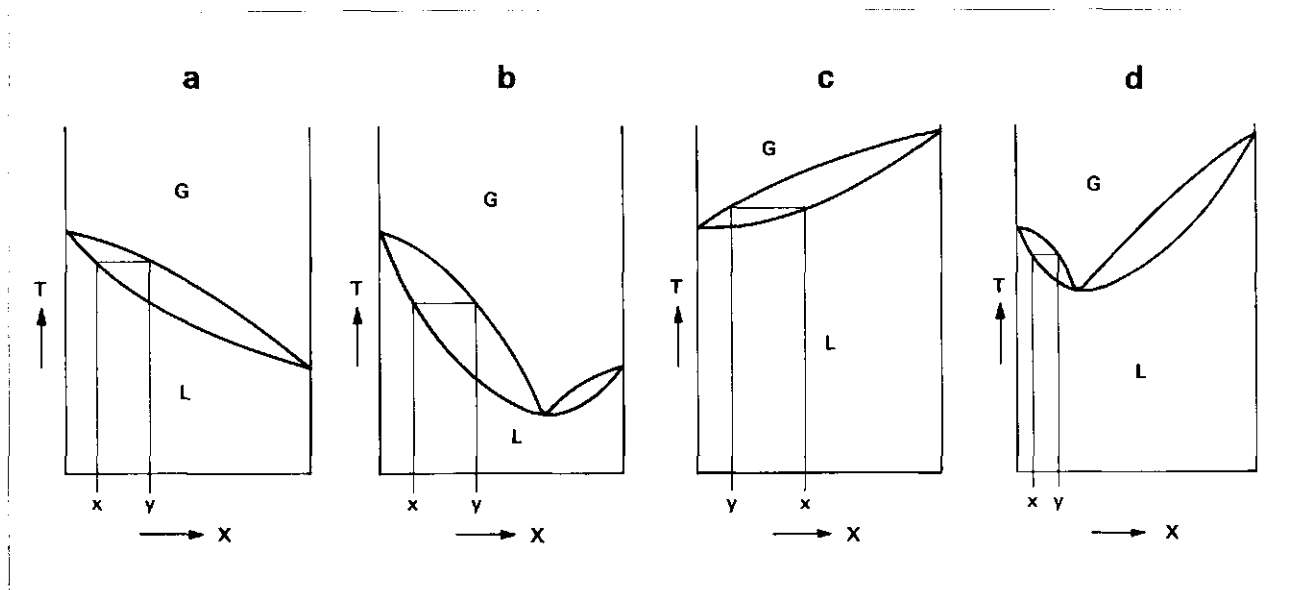
Voor een niet ideaal systeem wordt dit:

$$P = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1 + \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_2$$

Bij gelijke waarden van x_1 , x_2 , P_1 en P_2 en waarden van γ_1 en γ_2 die groter zijn dan 1, zal een niet ideaal systeem dus een hogere dampspanning P hebben dan een ideaal systeem. Dit betekent ook dat de kooktemperatuur lager is dan van een ideaal systeem. De kooklussen zullen dus vervormen. Dit verschijnsel kan zo sterk optreden dat in een $p-x$ diagram een maximum ontstaat hetgeen voor het overeenkomende $T-x$ diagram een minimum betekent. Een dergelijk mengsel wordt een azeotroop genoemd en in dit geval een azeotroop met een minimum kookpunt. Als γ_1 en γ_2 kleiner dan 1 zijn dan ontstaat een azeotroop met maximum kookpunt. Azeotropen met minimum kookpunten komen verreweg het meeste voor. In afb. 6 staan hiervan twee voorbeelden aangegeven.

Afb. 6b heeft betrekking op een systeem van water met een organische stof die lager kookt dan water (bijvoorbeeld n-propanol). Bij kleine waarden van x verschilt dit diagram slechts kwalitatief van een ideaal systeem (afb. 6a): de kooklus loopt wat stijler waardoor bij een bepaalde x een wat grotere y -waarde zal behoren dan in een ideaal systeem. Afb. 6d stelt een azeotroop voor van water en een organische stof die een hoger kookpunt heeft dan water. Bij lage x -waarden is het diagram principieel verschillend van een ideaal systeem (afb. 6c), want bij het ideale systeem hoort bij iedere waarde van x een lagere waarde van y terwijl bij de azeotroop bij lage x -waarden een y -waarde hoort die hoger is. Dit betekent (vergelijking 8) dat bij deze azeotropen de hoger kokende component vluchtiger is dan de lager kokende component (water) hetgeen voor deze systemen verklaart dat stoffen met hoge kookpunten toch α -waarden kunnen hebben die hoger zijn dan 1.

Bij azeotropen met een minimum kookpunt mengen de componenten vaak moeilijk, in veel gevallen treedt zelfs ontmenging van de vloeistoffase op in twee vloeistoffen van



Afb. 6 - Het T-x diagram voor twee azeotropen met minimum kookpunt in vergelijking met „ideale” systemen.

verschillende samenstelling. Dit staat in afb. 7 aangegeven. Het gebied $L_1 + L_2$ stelt het ontmenggebied voor.

Een vloeistof met een bepaalde samenstelling x ontmengt bij een bepaalde temperatuur in twee vloeistoffen met samenstellingen x_1 en x_2 .

Bij heteroazeotropen treedt het verschijnsel nog sterker op hetgeen door afb. 8 wordt geïllustreerd. Het ontmeng gebied snijdt hier de kooklus. Heteroazeotropen treden op bij alle systemen die onder kookomstandigheden 2 vloeistoffen vormen en hiertoe behoren zeer veel systemen die bestaan uit water en hoog kokende organische stoffen. Bij heteroazeotropen kan op eenvoudige wijze een ruwe schatting worden gemaakt over de grootte van γ . Bij een stof die zeer slecht met water mengt, ontstaat bijvoorbeeld een vloeistoffase die bijna volledig uit water bestaat en waar x zeer klein is, bijvoorbeeld 0,001, en een vloeistoffase waarin de betreffende stof in hoofdzaak voorkomt en bijna geen water. Nu geldt, bij evenwicht met de gasfase, volgens vergelijking 7:

$$p_1 = y_1 \cdot P = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1 = \bar{\gamma}_1 \cdot x_1 \cdot P_1$$

dus: $\gamma_1 \cdot x_1 = \bar{\gamma}_1 \cdot x_1$ (15)

Hierin duiden $\bar{\gamma}_1$ en x_1 op de fase waar de betreffende stof bijna alleen in voorkomt. Daarvoor geldt dat x_1 en $\bar{\gamma}_1$ beide ongeveer gelijk aan 1 zijn, dus:

$$\gamma_1 \cdot 0,001 = 1 \quad \text{of} \quad \gamma_1 = 1000$$

Hieruit blijkt dat voor deze systemen de oplosbaarheid een eerste ruwe maat is voor γ , die blijkbaar zeer grote waarden kan aannemen en als gevolg daarvan krijgt ook α grote waarden.

Ter illustratie worden in afb. 9 van een aantal systemen de T-x diagrammen gegeven.

De betekenis van de activiteitscoëfficiënt voor andere processen

De activiteitscoëfficiënt is hier uitsluitend behandeld in relatie tot damp-vloeistofevenwichten. Bij alle andere evenwichten speelt de activiteitscoëfficiënt en de variatie ervan met de concentratie een even belangrijke rol zoals

bijvoorbeeld bij de adsorptie aan een vaste stof of een colloid of bij de extractie in een ander oplosmiddel.

Een stof met een activiteitscoëfficiënt 1000 zal zich bij al deze evenwichten in de waterfase steeds 1000 maal sterker manifesteren dan op basis van zijn concentratie mag worden verwacht. Uiteraard speelt de situatie in de „andere” fase eveneens een belangrijke rol.

De thermodynamische betekenis van de activiteitscoëfficiënt

Voor een bepaalde stof in een ideaal mengsel geldt:

$$\mu_{id} = \mu_o + RT \ln x \quad (16)$$

Hierin is:

- μ_{id} de molaire thermodynamische potentiaal
- μ_o de molaire thermodynamische potentiaal in de standaardtoestand waarvoor doorgaans de zuivere stof wordt genomen
- R de gasconstante
- T de absolute temperatuur
- x de molfractie

In een niet-ideaal systeem wordt deze uitdrukking:

$$\mu = \mu_o + RT \ln a \quad (17)$$

Hierin is: a de activiteit waarvoor geldt $a = \gamma \cdot x$.

Dus:

$$\mu = \mu_o + RT \ln x + RT \ln \gamma = \mu_{id} + RT \ln \gamma$$

$$\Delta^e \mu = \mu - \mu_{id} = RT \ln \gamma \quad (18)$$

is de rest (excess) molaire thermodynamische potentiaal. Vergelijking 18 geeft het directe verband tussen de activiteitscoëfficiënt en $\Delta^e \mu$.

Dit is het uitgangspunt van verschillende theoretische afleidingen over de grootte van en de afhankelijkheid van γ van de molecuulstructuur.

Het verband tussen de thermodynamische grootheden en de molecuulstructuur kan worden gelegd omdat de thermodynamische potentiaal is opgebouwd uit een enthalpieterm (bindingsstrekke, mengwarmte) en een entropieterm (onderlinge configuratie).

De bepaling van de relatieve vluchtigheid α

Er bestaan een aantal methoden om α te bepalen, de meeste daarvan berusten op de bepaling van de activi-

teitscoëfficiënt. De meest geschikte methoden voor verdunde oplossingen in water worden hierna behandeld.

1. Uit bekende evenwichten

Als van een mengsel van een bepaalde stof en water de evenwichtssamenstelling bij verschillende x-waarden bekend is, kan α direct worden berekend uit vergelijking (8).

$$\alpha = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \quad (8)$$

Extrapolatie naar $x = 0$ levert de waarde van α voor zeer verdunde oplossingen. In tabel II staan van een aantal stoffen α -waarden vermeld die op deze wijze zijn berekend.

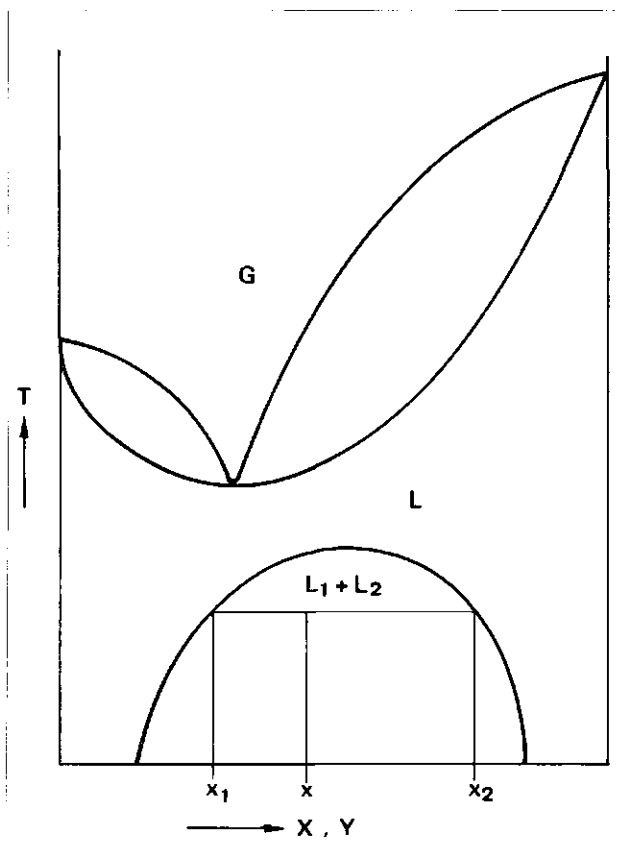
Het nadeel van deze methode is dat als van een bepaald systeem de evenwichtscondities bij verschillende waarden van x niet bekend zijn deze experimenteel moeten worden bepaald. Dit is meestal niet eenvoudig omdat de vaak moeilijke analyses voor een redelijk groot aantal x -waarden moeten worden uitgevoerd, en ook bij lage x -waarden.

2. Door berekening van de activiteitscoëfficiënt uit de van Laar-vergelijkingen

De waarde van α kan volgens vergelijking (14) worden berekend als de dampspanningen P_1 en P_2 van de zuivere componenten en γ_1 en γ_2 bekend zijn:

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2}$$

Afb. 7 - Een azeotroop met een ontmenggebied in de vloeistof-fase.



P_1 en P_2 zijn doorgaans bekend; α kan dus berekend worden als γ_1 en γ_2 bekend zijn. Voor de bepaling van γ_1 en γ_2 bestaan een aantal mogelijkheden.

Op fundamenteel thermodynamische gronden zijn een aantal relaties afgeleid tussen de activiteitscoëfficiënt van een component en de samenstelling van de oplossing. Voor ieder van deze relaties is een aantal vereenvoudigde veronderstellingen over het systeem gedaan. Voor de meeste 2-componenten systemen gelden de vergelijkingen van van Laar, Margules en Scatchard-Hamer.

Het meest algemeen worden de vergelijkingen van Van Laar gebruikt.

Deze luiden:

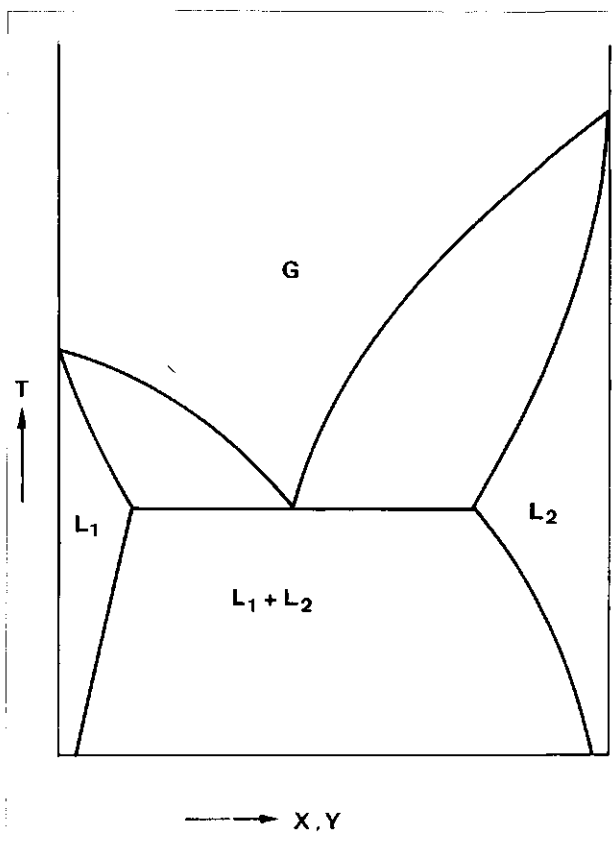
$$\log \gamma_1 = \frac{A}{1 + \left(\frac{A \cdot x_1}{B \cdot x_2} \right)^2} \quad (19)$$

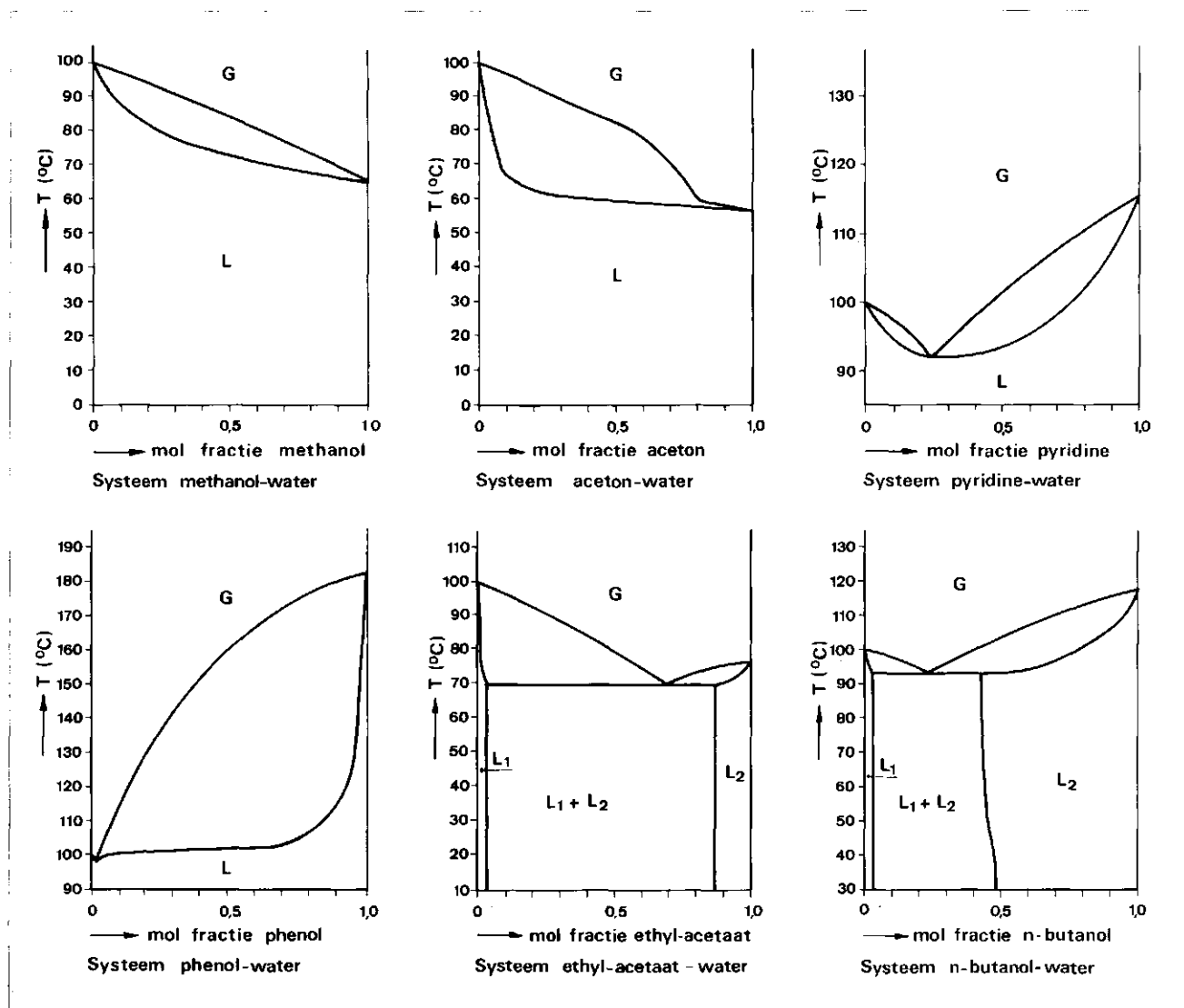
$$\log \gamma_2 = \frac{B}{1 + \left(\frac{B \cdot x_2}{A \cdot x_1} \right)^2} \quad (20)$$

A en B zijn constanten die in de thermodynamische afleiding een wezenlijke fysische betekenis hebben maar die in de praktijk dienen te worden bepaald. A en B zijn in feite de grenswaarden voor $\log \gamma_1$ en $\log \gamma_2$ bij oneindige verdunning ($x = 0$ en $x = 1$).

Voor een aantal systemen zijn A en B bepaald en kunnen in de literatuur worden gevonden. Een aantal γ -waarden

Afb. 8 - Het T-x diagram van een heteroazeotroop.





Afb. 9 - Het T-x diagram van een aantal systemen bij 760 mm kwikdruk.

die zijn opgenomen in tabel II, zijn op deze manier verkregen.

Als A en B niet uit de literatuur bekend zijn moeten ze experimenteel worden bepaald. Hiervoor is in principe maar één analyse nodig die kan worden uitgevoerd bij een geschikte waarde van x. In de praktijk is het beter enige analyse uit te voeren bij een paar waarden van x. De berekening verloopt als volgt γ_1 en γ_2 kunnen worden berekend uit de vergelijking van Raoult:

$$p_1 = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1 = y_1 \cdot P \quad (21)$$

$$p_2 = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_2 = y_2 \cdot P \quad (22)$$

Substitutie van γ_1 en γ_2 , x_1 , x_2 in de vergelijkingen 19 en 20 levert A en B en dus γ_1 en γ_2 bij oneindige verdunning.

Voor een aantal systemen met bekende waarden van A en B zijn γ_1 en γ_2 bij verschillende x-waarden uitgerekend met behulp van de van Laar vergelijkingen. De resultaten staan opgenomen in de grafieken van afb. 5.

De berekening met de van Laar vergelijkingen kan zonder meer worden gebruikt voor systemen met een slechte of gedeeltelijke mengbaarheid, de resultaten gelden natuurlijk niet in het ontmenggebied. In de grafieken van

afb. 5 staan de γ 's uitgezet voor alle samenstellingen en is voorbijgegaan aan de mengbaarheid.

3. Voor Azeotropen

Bij het maximum of minimum kookpunt van een azeotroop zijn de samenstelling van de dampfase en van de vloeistoffase aan elkaar gelijk:

$$y = x$$

Substitutie in de vergelijkingen 21 en 22 levert:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1} \quad \text{en} \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2}$$

Voor bekende azeotropen zijn P, P_1 en P_2 bekend, waardoor γ_1 en γ_2 kunnen worden berekend. Substitutie in de van Laar-vergelijkingen levert A en B waarmee voor iedere x-waarde γ_1 en γ_2 kan worden berekend.

4. Voor Heteroazeotropen

Zoals hiervoor reeds is vermeld ontmengt de vloeistoffase bij heteroazeotropen in twee vloeistoffen. Bij evenwicht geldt vergelijking (15):

$$\gamma_1 \cdot x_1 = \gamma_1 \cdot \bar{x}_1 \quad (15)$$

Evenzo geldt:

$$\gamma_2 \cdot x_2 = \gamma_2 \cdot \bar{x}_2$$

x_1, x_1, x_2 en \bar{x}_2 zijn bekend bij onderzochte systemen.

Uit deze twee vergelijkingen en de vier van Laar-vergelijkingen (voor $\gamma_1, \bar{\gamma}_1, \gamma_2$ en γ_2) kunnen A en B worden berekend en daarmee weer γ voor iedere waarde van x .

5. Berekening van de activiteitscoëfficiënt uit de molecuulstructuur

De grootte van de activiteitscoëfficiënt van een bepaalde component in water wordt uitsluitend bepaald door de moleculaire structuur van die component. Een kwantitatieve berekening op alleen theoretische gronden is echter niet mogelijk. Daarom is door enige onderzoekers getracht om op thermodynamische gronden een semi empirische relatie af te leiden tussen de molecuulstructuur en de activiteitscoëfficiënt. De basis voor deze correlaties is het verband tussen de rest molaire thermodynamische potentiaal Δe_μ en de activiteitscoëfficiënt.

Voor alcoholen in water hebben Butler c.s. [12] al aangetoond dat er een lineair verband bestaat tussen Δe_μ bij oneindige verdunning en het aantal C-atomen van de paraffine keten. Evenzo hebben Pierrotti, Deal en Derr [10] op basis van molecuul interacties een eenvoudig semi-empirisch verband gevonden tussen de logaritme van de activiteitscoëfficiënt bij oneindige verdunning en de structuur van gelijksoortige moleculen. Zij geven een correlatie die voor een aantal oplossingen in water de volgende vereenvoudigde vorm heeft:

$$\frac{\Delta e_\mu}{2,3 RT} = \log \gamma_1 = A + B \cdot n_1 + \frac{C}{n_1} \quad (23)$$

Hierin is:

Δe_μ : de rest molaire thermodynamische potentiaal

A : een coëfficiënt die afhankelijk is van de aard van de functionele groepen van het water en de betreffende groep opgeloste stoffen

B : een coëfficiënt die afhangt van de aard van het oplosmiddel water

C : een coëfficiënt die afhangt van de functionele groep van de betreffende groep opgeloste stoffen

n_1 : het aantal C-atomen van de paraffine keten van de opgeloste stof

Pierrotti, Deal en Derr geven de waarden van A, B en C voor een aantal groepen verbindingen en wel:

n-carbonzuren, n-primaire, secundaire en tertiaire alcoholen, n-allyl alcoholen, n-aldehyden, n-ketonen, n-acetalen, n-alken aldehyden, n-ethers, n-nitrillen, n-esters, n-formiaten, n-monoalkylchloriden, n-paraffinen en n-alkyl benzenen.

Daarmee kan dus voor iedere stof die tot een van bovenstaande groepen behoort de activiteitscoëfficiënt op eenvoudige wijze worden berekend. De resultaten kloppen zeer goed met experimenteel bepaalde waarden. Bij de afleiding van deze correlatie is de entropie bijdrage in Δe_μ verwaarloosd. Dit is niet gedaan in de behandeling van Wilson en Deal [11] die een oplossing beschouwen als een „mengsel” van groepen. Onder een groep wordt iedere structurele eenheid verstaan zoals $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$ e.d. Deze behandeling laat toe om uit de gegevens van een bekende oplossing de γ -waarden van een andersoor-

tig molecuul te halen. Zo wordt een mengsel van methanol en hexaan beschouwd te bestaan uit OH-groepen en $-\text{CH}_2$ -groepen. De bijdrage die 2 groepen leveren kunnen weer worden gebruikt voor totaal andere mengsels. Zo is uit deze gegevens de logaritme van de activiteitscoëfficiënt berekend voor mengsels van n-alcoholen in water door water te beschouwen als te bestaan uit 100 % OH-groepen.

Het grote belang van deze benadering is dat $\log \gamma$ kan worden berekend voor moleculen waar geen gegevens van bestaan door deze in „groepen” te verdelen waarvan wel gegevens zijn bepaald. Op deze wijze is $\log \gamma$ berekend voor bv. ethyl acetaat door dit te beschouwen als een mengsel van groepen aceton en ethyl formiaat en butyl cellosolve als een mengsel van ethyl alcohol en diethyl ether. De overeenkomst met experimenteel bepaalde waarden is zeer redelijk.

Literatuur

Voor de theoretische behandeling van de damp-vloeistof-evenwichten zijn geraadpleegd de referenties [1] tot en met [9] uit onderstaande literatuurlijst. Daarvan zijn speciaal aan te bevelen Hala [2] en Perry [3]. Als speciale literatuur voor de invloed van de molecuulstructuur op de activiteitscoëfficiënt is [10], [11] en [12] geraadpleegd. Gegevens over damp-vloeistof-evenwichten zijn verkregen uit de overige en enige uit de reeds vermelde referenties.

1. Moelwijn-Hughes, E. A. *Physical Chemistry*. Second edition (1965).
2. Hala, E., Pick, J. Fried., V. and Vilim, O. *Vapour-Liquid Equilibrium*. Second edition (1968).
3. Perry, J. H. (editor). *Chemical Engineer's Handbook*. Fourth edition (1963). Hoofdstuk 13.
4. Malesinski, W. *Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium* (1965).
5. Rowlinson, J. S. *Liquids and liquid mixtures* (1969).
6. Weissberger, A. (editor). *Technique of organic chemistry*. Vol IV, Distillation (1951).
7. Carlson, H. C. and Colburn, A. P. *Ind. Eng. Chem.* 34, 581-589 (1942).
8. Thijsen, H. A. C. *Voedingsmiddelen technologie 1*, nr. 38, 462 (1970).
9. Bruin, S. *Activity coefficients and plate efficiencies in distillation of multicomponent aqueous solutions* (1969).
10. Pierrotti, G. J., Deal, C. H. and Derr, E. L. *Ind. Eng. Chem.* 51, 95-102 (1959)
11. Wilson, G. M. and Deal, C. H. *Ind. Eng. Chem. Fund 1* (1), 20-23 (1962).
12. Butler, J. A. V., Ramchandi, C. N. and Thomson, D. W. *J. Chem. Soc* 280, 952 (1935)
13. Horsley, L. H. a.o. *Azeotropic data*. *Advances in chemistry* no. 6 (1952).
14. Weast, R. C. (editor). *Handbook of Chemistry and Physics*. 48th ed. (1967-1968).
15. Ju Chin Chu a.o. *Distillation equilibrium data* (1950).
16. Stephen, H. and Stephen, T. *Solubilities of Inorganic and Organic compounds* (1963).