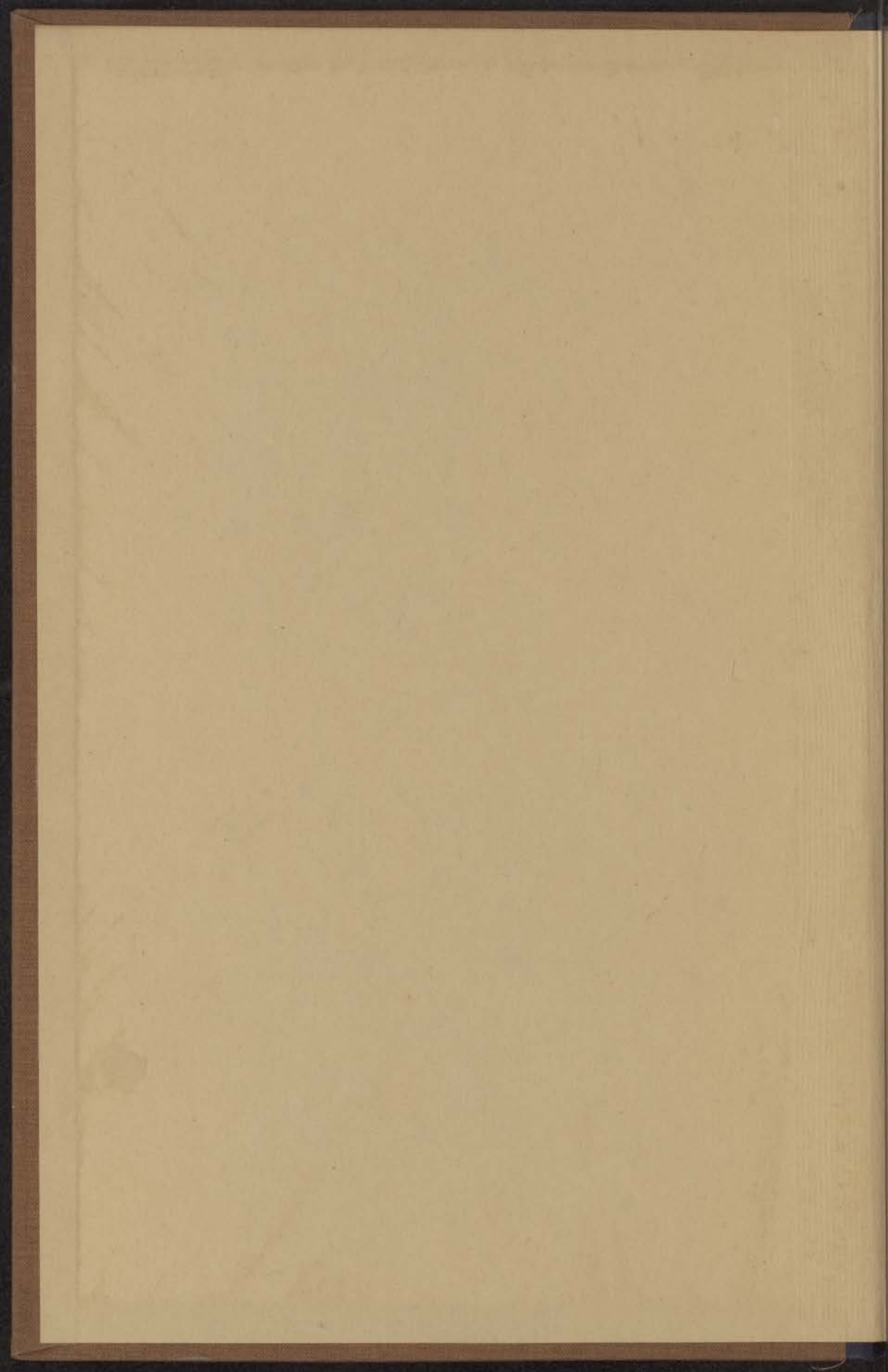
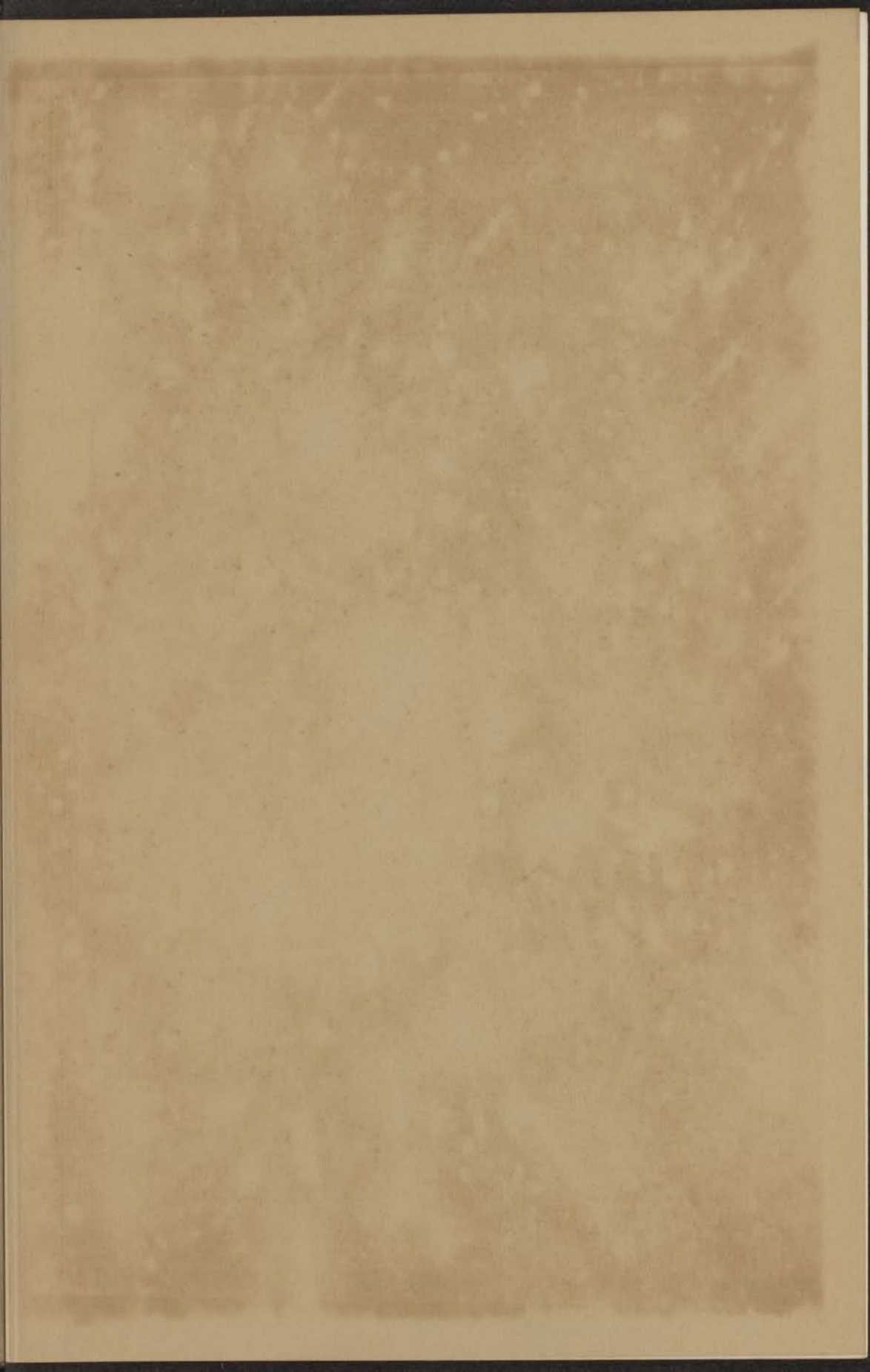
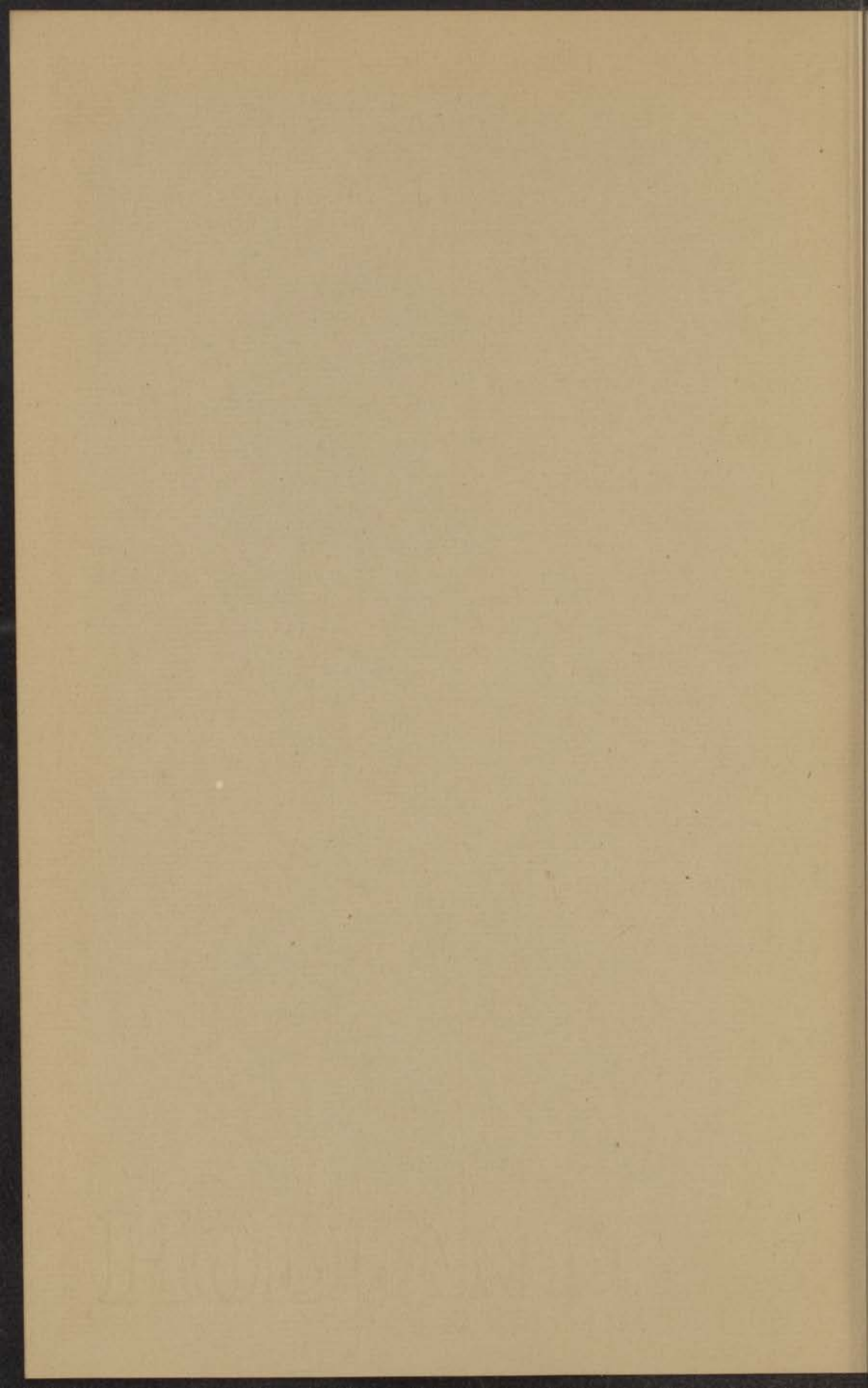


COHAESIE-KRACHTEN
IN
VLOEIBARE MENGSELS

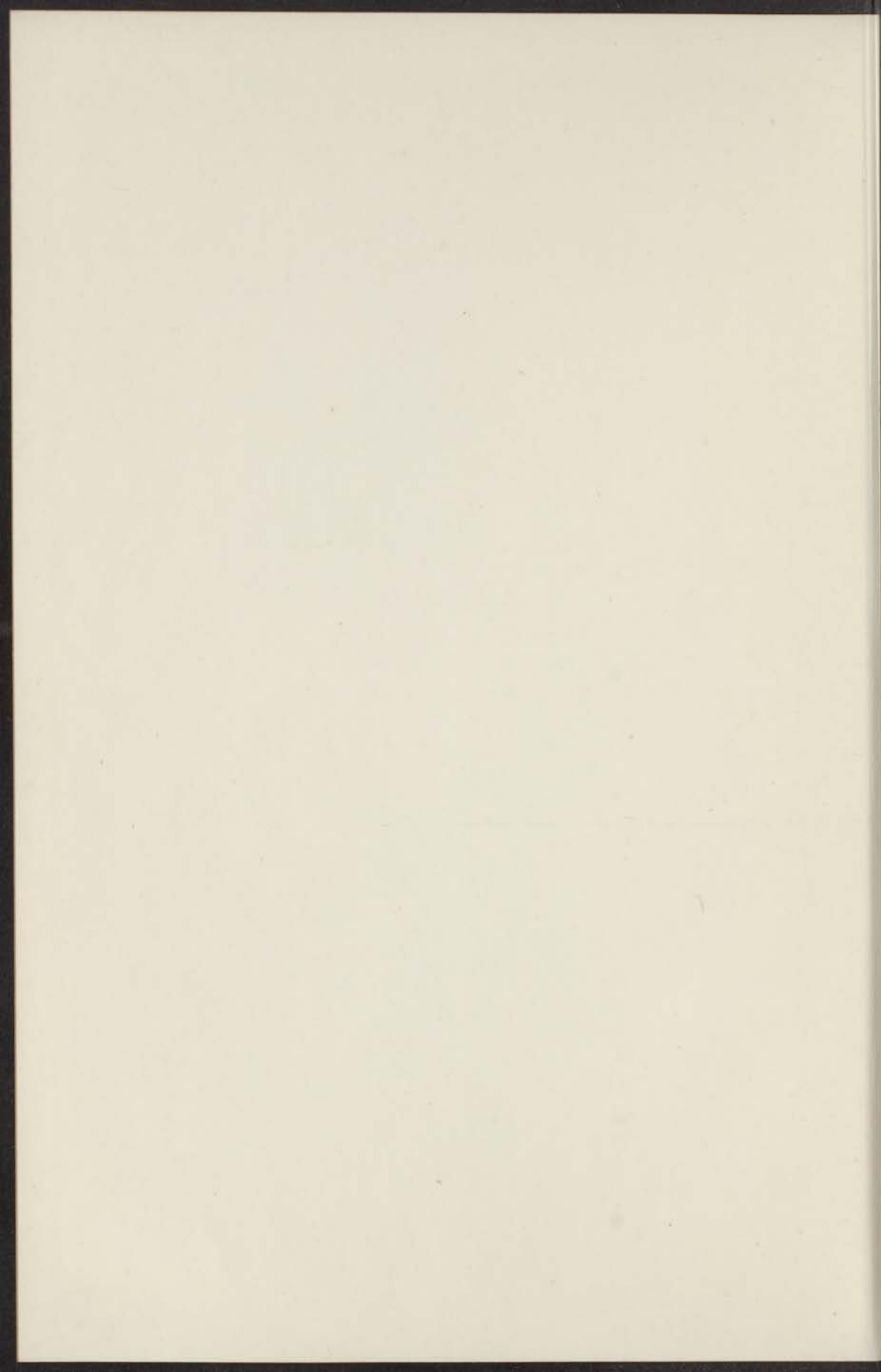
A. J. STAVERMAN











COHAESIE-KRACHTEN
IN VLOEIBARE MENGSELS

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON

RECEPTIE NA AFLOOP DER PROMOTIE IN HET
UNIVERSITEITSGEBOUW



In opdracht van den auteur:
Santhorstlaan 66
Wassenaar

In opdracht van den
Centraal-
aanbesteder

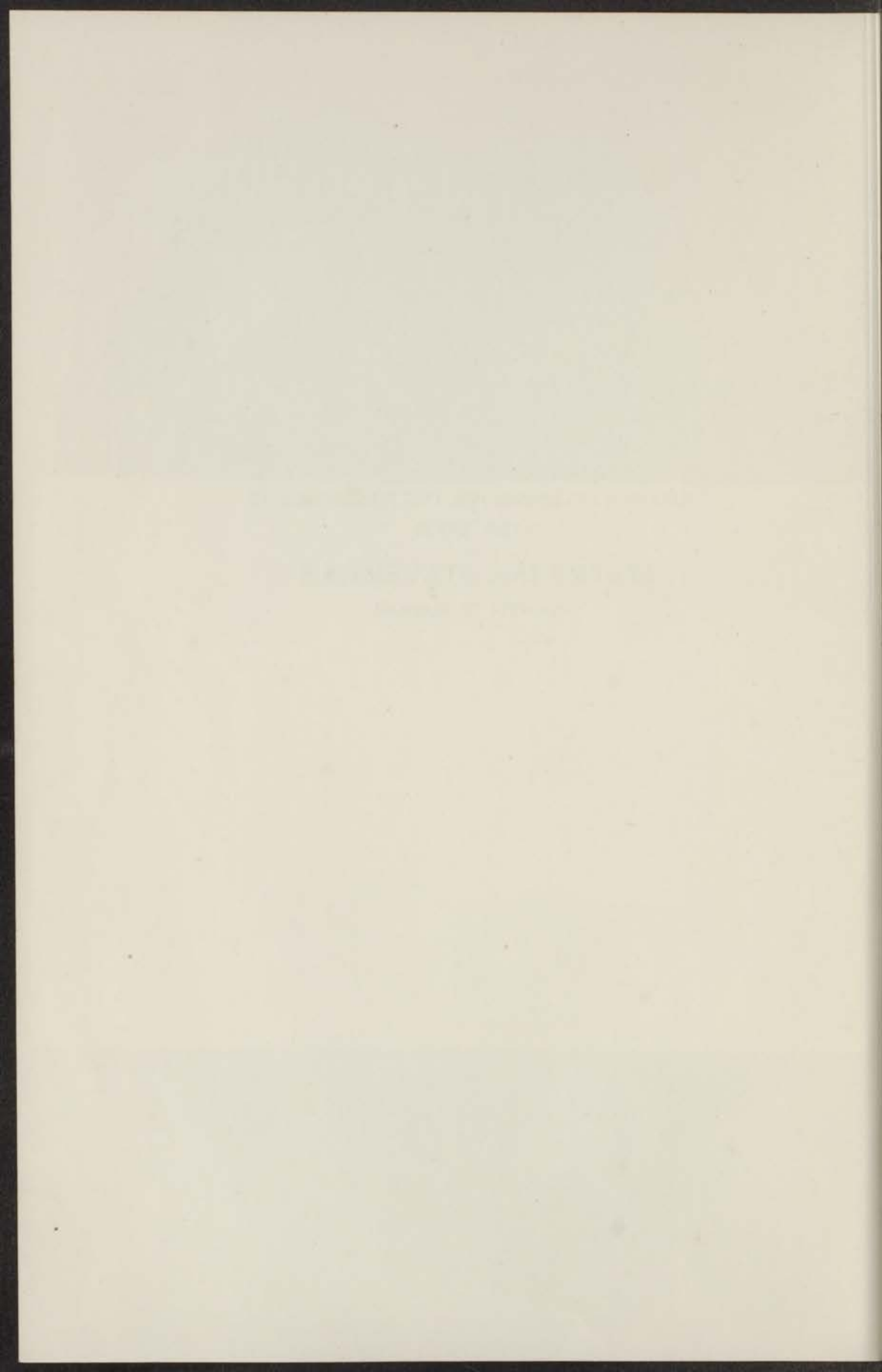
COHAESIE-KRACHTEN IN VLOEIBARE MENGSELS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr P. C. FLU, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT
DER GENEESKUNDE, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
VRIJDAG 9 DECEMBER 1938, DES NAMIDDAGS TE
3 UUR, DOOR

ALBERT JAN STAVERMAN

GEBOREN TE BUSSUM

AMSTERDAM - H. J. PARIS - MCMXXXVIII



AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Bij het beëindigen van dit proefschrift wil ik in het bijzonder U, hooggeleerde van Arkel, hooggeachte promotor, danken voor de medewerking, die ik van U ondervond. Ik ben naar Leiden gegaan aangelokt door de onderwerpen, die Uw speciale belangstelling hebben, maar na twee jaar op Uw laboratorium te hebben gewerkt, waardeer ik nog meer dan deze onderwerpen, de wijze, waarop U mij in de gelegenheid stelde mij erin te verdiepen; de zelfstandigheid, die U mij toestond, Uw bereidwilligheid U steeds in mijn problemen te verplaatsen en mij daarmee voort te helpen en in het algemeen de geest in Uw laboratorium heb ik steeds op hoge prijs gesteld.

The following is a list of the names of the persons who have been admitted to the membership of the Society since the last meeting. The names are given in alphabetical order of their surnames. The names of the persons who have been admitted to the membership of the Society since the last meeting are given in alphabetical order of their surnames.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I	
THERMODYNAMICA EN STATISTISCHE MECHANICA	3
HOOFDSTUK II	
THEORIEËN VAN ENKELVOUDIGE VLOEISTOFFEN	13
HOOFDSTUK III	
THEORIEËN VAN VLOEIBARE MENGSELS	36
HOOFDSTUK IV	
COHAESIE-KRACHTEN	58
HOOFDSTUK V	
UITBREIDING VAN DE THEORIE	63
HOOFDSTUK VI	
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	102
HOOFDSTUK VII	
TOEPASSINGEN DER THEORIE	122
SUMMARY	148
AANHANGSEL	149
LITTERATUURLIJST	153
STELLINGEN	157

INTRODUCTION

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

FROM 1776 TO 1876

BY

W. B. E. DUNN

NEW YORK

1876

THE

AMERICAN

BOOK CONCERN

INLEIDING

Onze kennis omtrent de cohaesie-krachten tussen de moleculen is de laatste tijd zeer toegenomen. Daarover verscheen een reeks samenvattende artikelen van van Arkel in het Chemisch Weekblad 31 (1934). Hij liet zien, hoe de bouw der moleculen en de verdeling der elektrische lading over de ruimte die ze innemen samenhangt met de cohaesie-krachten, die ze uitoefenen, en hij toonde aan, dat onze kennis van deze grootheden het mogelijk maakt de kookpunten van zeer veel verbindingen te berekenen.

Het doel van deze dissertatie was het nu te trachten behalve de kookpunten van enkelvoudige stoffen ook andere belangrijke eigenschappen van vloeistoffen met dezelfde moleculaire grootheden in verband te brengen en wel speciaal de eigenschappen van vloeibare mengsels, dus oplosbaarheid, mengwarmte, dampdrukken e.d.

Hierbij bleken nu complicaties op te treden vergeleken bij de beschouwing van enkelvoudige vloeistoffen, t.w.

1 - In een enkelvoudige vloeistof hebben alle moleculen dezelfde *vorm* en *grootte*, in een mengsel niet.

2 - Het kookpunt is voor alle vloeistoffen een enigszins overeenkomstige temperatuur, bij mengsels is er geen temperatuur te bedenken, die die eigenschappen zou hebben, daar de componenten verschillende overeenkomstige temperaturen hebben.

3 - In een enkelvoudige vloeistof zijn temperatuur en druk de enige variabelen, bij een mengsel komt de samenstelling van de vloeistof er als belangrijke variabele bij.

Tengevolge van deze complicaties breidde de opzet van deze dissertatie zich gaandeweg uit. Was het aanvankelijk de bedoeling experimenteel materiaal te leveren om een elementaire theorie van de mengbaarheid te toetsen, het bleek na enige tijd dat de theorie nog niet zover gevorderd was, dat zij door het experiment kon

worden getoetst, zodat in de eerste plaats noodzakelijk was te trachten de theorie te verfijnen en voor toepassing geschikt te maken.

Wanneer we zeggen, dat we een fysische toestand begrijpen, dan betekent dat, dat we aan de moleculen zodanige eigenschappen hebben toegekend dat de waargenomen toestand daaruit noodzakelijk volgt, terwijl deze moleculaire eigenschappen geen andere gevolgen hebben die in strijd zijn met de waarnemingen. De wetenschap die zich bezighoudt met pogingen om uit geen andere aannamen dan die van moleculen met bepaalde eigenschappen de fysische toestanden van de stof te begrijpen, is de statistische mechanica.

De statistische mechanica is er in geslaagd de eigenschappen van gassen en vaste stoffen alleszins begrijpelijk te maken. Van de vloeibare toestand heeft zij echter nog geen algemeen fundamenteel model kunnen leveren.

Uitteraard heeft het aan pogingen in die richting niet ontbroken.

Daar nu een enigszins aannemelijke theorie van de vloeibare mengsels alleen mogelijk bleek op de basis der statistische mechanica, lag het voor de hand eerst na te gaan, wat er in die richting al is gedaan.

Een samenvatting van dit onderzoek scheen van zo algemeen belang, dat daaraan een gedeelte dezer dissertatie is gewijd.

Nadat in hoofdstuk I de in het verdere proefschrift te gebruiken grondslagen van thermodynamica en statistische mechanica zijn besproken, wordt deze samenvatting gegeven in de hoofdstukken II en III, en wel in hoofdstuk II voor zuivere vloeistoffen, in hoofdstuk III voor mengsels. Het vierde hoofdstuk behandelt in het kort de beschouwingen over cohaesie-energie, die uitgangspunt waren voor de kookpuntsberekeningen van van Arkel en zijn medewerkers. In het vijfde hoofdstuk wordt aangegeven, hoe het onder uitbreiding der beschouwingen van van Arkel mogelijk is een op statistische basis rustende theorie voor mengsels te geven. In het zesde hoofdstuk worden enige proeven besproken die ik gedeeltelijk met medewerking van anderen heb gedaan, en in hoofdstuk VII worden de resultaten van deze en van andere experimenten met de theorie van hoofdstuk V vergeleken.

HOOFDSTUK I

THERMODYNAMICA

Volgens de thermodynamica is, als een systeem in evenwicht is bij een bepaalde druk en temperatuur, voor dit systeem de thermodynamische potentiaal: $G = U - TS + PV$ een minimum. Hierin is U de energie van het systeem, T de absolute temperatuur, S de entropie, P de druk en V het volume.

Van deze grootheden zijn veranderingen van G en S de enige niet direct meetbare, en om dus iets aan de betrekkingen der thermodynamica te hebben, moet men een model aannemen, waardoor veranderingen van G of S in verband worden gebracht met meetbare grootheden. Alle betrekkingen, die voor zuiver thermodynamisch doorgaan en die het verband leggen tussen meetbare grootheden, bevatten dus op een of andere manier een model (behalve als al de meetbare grootheden energetische grootheden zijn, zoals b.v. in de wet van Hess). Het toepassen van thermodynamica op een systeem is dus niets anders als het ontwerpen van een zo aannemelijk mogelijk, niet-thermodynamisch, model van het systeem. Voorbeelden van dergelijke modellen liggen besloten in de gaswetten. Bij ingewikkelde gevallen als mengsels van vloeistoffen is het moeilijk om uit een model de verschillende toestands-grootheden af te leiden. Voor de energie, die, behalve meetbaar, ook een aanschouwelijke grootheid is, is dat meestal nog wel mogelijk. De entropie, die in de formules even belangrijk is als de energie, is veel minder aanschouwelijk en moeilijker uit een model af te leiden, zodat een groot deel der toegepaste thermodynamica bestaat in het omzeilen van de entropie.

Dit omzeilen geschiedt bij mengsels van vloeistoffen volgens het gedachte-proces van Planck: men brengt in gedachten het mengsel tot stand door de componenten in ideale gassen om te zetten, te

mengen en langs continue weg, dus over het kritische punt heen, te verdichten tot vloeistoffen.

In de ideale gasphase was de entropie gelijk aan de entropie van elk der bestanddelen bij die temperatuur en druk $-\sum Rn_i \ln c_i$, als c_i de molenbreuk is van het i -de bestanddeel en n_i het aantal grammoleculen ervan. Daar $\sum Rn_i \ln c_i$ het enige van de mengverhouding afhankelijke deel der entropie is, zal in eerste benadering ook de verandering van de entropie van de mengphase afhangen van de verandering van $\sum Rn_i \ln c_i$.

Daardoor bevat de partiële entropie van het i -de bestanddeel de term $R \ln c_i$ en daaruit volgt voor zeer verdunde oplossingen, dat de thermodynamische potentiaal van het oplosmiddel verandert als $R \ln(1-x) = -Rx$ (x = molenbreuk opgeloste stof) en die van de opgeloste stof als $R \ln x$. Dit geeft dan de wet van Raoult voor het oplosmiddel en de wet van Henry voor de opgeloste stof. Deze afleiding bevat als essentieel bestanddeel de gedachteproef van Planck. Daar zonder deze proef helemaal niets over de entropie van mengsels gezegd zou kunnen worden, moet zij als een zeer bruikbaar middel beschouwd worden om mengsels thermodynamisch te behandelen. Er moet echter met nadruk op worden gewezen, dat alle erop berustende wetten niet als zuiver thermodynamisch mogen worden beschouwd, daar zij een bepaald model bevatten. Het bezwaar dat men tegen de gedachtengang van Planck kan hebben is, dat het niet duidelijk is, wat er precies moet worden aangenomen over het mengsel, opdat zijn gedachtengang geldig is.

Volgens Planck zelf hoeft het experiment niet realiseerbaar te zijn. Maar dan vraagt men zich af, waarom de kritische temperatuur überhaupt moet bestaan. Waarom zou men ook niet een nogwat gewaagdere gedachteproef kunnen bedenken in het geval van de mengkristallen, waarin een dergelijke kritische temperatuur niet bestaat of althans niet is gevonden?

Bovendien bevat ook de formule voor het ideale gasmengsel:

$$S_{\text{mengsel}} = \sum_i S_i - R \sum_i n_i \ln c_i$$

nog een bepaald model, n.l. de gedachte-proef van Gibbs. Gibbs veronderstelt n.l., dat men de gassen omkeerbaar kan mengen door

ze door semipermeabele, slechts één component doorlatende, wanden in elkaar te laten diffunderen, ieder gas bij constant volume $= V_{\text{totaal}}$.

Ook dit proces hoeft volgens Gibbs niet uitvoerbaar te zijn. Wanneer de componenten gelijk zijn, voert het tot de paradox van Gibbs (de entropie van 2 L. van een gas zou gelijk zijn aan $2 \times$ de entropie van 1 L. — $2 R \ln \frac{1}{2}$). Maar dan is de gedachte-proef principieel niet uitvoerbaar. Dit is echter een weinig overtuigende oplossing van de paradox.

Bij de behandeling van de statistische mechanica zal blijken, wat precies bij de gedachtengang van Gibbs en bij die van Planck wordt aangenomen. Het bovenstaande dient alleen om duidelijk te maken dat de wetten van Raoult en Henry (die als basis dienen van alle beschouwingen over mengsels) geen thermodynamische wetten zijn en dat bij de gedachtengang van Planck niet *niets* is aangenomen.

Statistische mechanica (1)

In tegenstelling met in de thermodynamica is in de statistische mechanica de entropie niet een geheimzinnige uit geen model af te leiden grootte, doch één, die primair naar voren komt bij de beschouwing van het systeem. Het is n.l. $k \times$ de logaritme van het aantal toestanden, waarin het systeem kan verkeren met behoud van zijn uitwendige, meetbare eigenschappen. Dus: $S = k \ln W$, waarin S de entropie, k de constante van Boltzmann en W het aantal mogelijke toestanden (ten onrechte vaak de waarschijnlijkheid genoemd). Een enkel voorbeeld moge dit toelichten: heb ik N moleculen in ideale gastoestand in een volume V en met een energie E , dan zal ieder molecuul een aantal plaatsen kunnen innemen evenredig met V . Bij iedere plaats in de ruimte van het eerste molecuul horen cV (we stellen de evenredigheidsfactor maar even $= c$) plaatsen van het 2de, dus als alle andere moleculen op hun plaats blijven, kan het systeem al $(cV)^2$ verschillende standen aannemen door verplaatsingen van de eerste 2 moleculen. Laten we ook het derde molecuul bewegen, dan wordt dit aantal $(cV)^3$, en laten we alle moleculen bewegen dan zal het systeem $(cV)^N$ verschillende toestanden kunnen aannemen, die alleen verschillen doordat de moleculen verschillende plaatsen in de ruimte innemen. De

plaats van het eerste molecuul kunnen we opgeven in drie coördinaten x_1, y_1, z_1 , die van het 2de door x_2, y_2, z_2 ; één toestand van het systeem van 2 moleculen wordt dus bepaald door 6 coördinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, of: de toestand van een systeem van 2 moleculen kan worden weergegeven door een punt in een 6-dimensionale ruimte. Evenzo kan de toestand van het systeem van N moleculen worden weergegeven door een punt in een $3N$ -dimensionale ruimte.

We zeggen dan, dat de $3N$ -dimensionale configuratie-phase-ruimte van het systeem de grootte $(cV)^N$ heeft. De entropie is $k \times$ de logaritmische van deze grootte, dus:

$$S = k \ln W = Nk (\ln V + \ln c) = R \ln V + C$$

waarin k de constante van Boltzmann en $R = Nk$ als N het getal van Avogadro voorstelt.

Behalve al die plaatsen in de ruimte kan ieder molecuul ook nog alle mogelijke impulsen hebben, of plaatsen in de impulsruimte. Het is hier niet gebonden aan bepaalde grensvoorwaarden, zoals in de configuratie-ruimte door de wanden van het vat, maar door de voorwaarde, dat de som van alle energieën $= E$. Dit heeft tot gevolg, dat de moleculen bij voorkeur energieën in de buurt van de waarde $\frac{E}{N}$ aannemen, terwijl de kans, dat een molecuul een andere energie heeft, wordt gegeven door de formule van Maxwell-Boltzmann:

$$n_1 = a e^{-\beta \epsilon_1}$$

waarin n_1 het aantal moleculen in toestand 1, a een constante en ϵ_1 de energie van toestand 1.

Het blijkt bij de berekening, dat de energie zich op een zodanige wijze over de moleculen verdeelt, dat deze verdeling kan worden beschreven met een constante, die alle eigenschappen heeft, die de meetbare grootheid „temperatuur” vertoont: $\beta = \frac{1}{kT}$. De phase-ruimte (aantal standen, die het systeem bij gegeven V en E nog kan hebben) wordt daardoor op een bepaalde, te berekenen manier, verkleind en wordt:

$$W_{tr} = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N} V^N$$

waarin W_{tr} dus de translatie-faseruimte is.

Is het molecuul twee-atomig, dan kan het ook nog roteren. Daardoor neemt het aantal mogelijke toestanden van het systeem weer zeer toe. Er komt een rotatie-configuratieruimte bij, waarin alle orientaties in de ruimte van elk der moleculen voorkomen, en een rotatie-impuls-ruimte, waarin het feit, dat de moleculen alle mogelijke draaisnelheden kunnen hebben, wordt verantwoord (weer beperkt door het feit, dat de totale energie = E , anders gezegd door de temperatuur van het systeem). Begint het molecuul te vibreren, dan wordt ook daarvoor de faseruimte vergroot met een configuratieruimte en een impulsruimte. Voor de totale faseruimte van een meeratomig gas kunnen we dus schrijven:

$$W = (V \times F^3 \times 4\pi \times R^3 \times \text{vib}_c \times \text{vib}_i \times C)^N$$

waarin V het volume is, F het aantal standen in de translatie-impulsruimte, 4π het aantal orientaties, R het aantal standen in de rotatie-impuls-ruimte, vib_c en vib_i het aantal standen in de vibratie-configuratie- en impulsruimten (dimensie van vib_i en vib_c = het aantal mogelijke vibraties) en C het product van de evenredigheidsconstanten, die bepaald moeten worden door een eenheid van faseruimte aan te nemen. We zien, dat bij iedere bewegingsmogelijkheid van het molecuul 2 dimensies in de faseruimte horen, één voor veranderingen van plaats en één voor veranderingen van impuls. De quantenmechanica leert nu, dat in elk van die twee-dimensionale ruimten de eenheid van faseruimte gelijk is aan h , de constante van Planck, waarmee C is bepaald. Hiermee hebben we dus de mogelijkheid om uit allerlei meetbare moleculaire eigenschappen (speciaal uit rotatie- en vibratie-spectra) quantitatief de entropie van een ideaal gas te berekenen, en dat deze berekening tot juiste resultaten voert, blijkt uit het succes, dat zij heeft bij de vergelijking met eperimenteel bepaalde chemische constanten in gasreacties (2). Deze chemische constanten zijn entropietermen, waarover thermodynamisch niets te zeggen is. De statistische mechanica stelt ons in staat deze entropieterm uit een model te berekenen.

We zullen nu nagaan, wat bij het omzeilen der entropieterm in

de concentratie-afhankelijkheid volgens de gedachte-proef van Planck is aangenomen. De entropie van $2N$ moleculen in een volume $2V$ bij een bepaalde temperatuur is $2 \times$ zo groot als die van N moleculen in een volume V bij dezelfde temperatuur. Berekent men echter de entropie met behulp van de phaseruimte als boven, dan vindt men voor N moleculen in volume V :

$$S_1 = k \ln W_1 = k \ln V^N = kN \ln V.$$

en voor $2N$ moleculen in een volume $2V$:

$$S_2 = k \ln W_2 = k \ln (2V)^{2N} = 2 kN \ln 2V = 2S_1 + 2kN \ln 2.$$

Dit klopt dus niet met het feit, dat $S_2 = 2S_1$ moet zijn.

Men kan het in orde krijgen door de volgende redenering. Als we de phase-ruimte opbouwen door ieder molecuul zijn eigen phaseruimte geheel te laten doorlopen bij iedere plaats, die de andere moleculen in hun phaseruimte hebben kunnen, dan zijn er punten in de totale phaseruimte, die alleen hierin verschillen, dat twee of meer moleculen van plaats (in de werkelijke ruimte en in de impulsenruimte) gewisseld hebben. Bij iedere situatie van het systeem horen $N!$ andere situaties, die door dergelijke verwisselingen er uit zijn af te leiden. Wanneer we nu twee dergelijke situaties als niet verschillend beschouwen, moeten we dus de boven berekende phaseruimte delen door $N!$ om het werkelijke aantal verschillende toestanden te krijgen. Daardoor vinden we voor S_1 :

$$S_1 = k \ln W_1 = k \ln \frac{V^N}{N!},$$

wat met behulp van de formule van Stirling: $N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi}$ wordt:

$$S_1 = k (N \ln V - N \ln N + N - \frac{1}{2} \ln 2\pi)$$

$$\text{Evenzo: } S_2 = k (2N \ln 2V - 2N \ln 2N + 2N - \frac{1}{2} \ln 2\pi).$$

Als we nu ook nog $\frac{1}{2} \ln 2\pi$ verwaarlozen t.o.v. N , krijgen we:

$$S_2 = 2k (N \ln V - N \ln N + N + N \ln 2 - N \ln 2) = 2S_1,$$

waarmee dus de gewenste overeenstemming is bereikt. De redenen, waarom toestanden, die ontstaan door verwisseling van gelijke moleculen, geen verschillende toestanden zijn, zijn klassiek voor het

eerst duidelijk geformuleerd door Ehrenfest en Trkal (3), terwijl later Schottky (4) dit probleem nog wat algemener behandeld heeft en tot dezelfde oplossing komt. Samenvattend kunnen we dus zeggen: Wanneer het model van het systeem van die aard is, dat men bij het opstellen van de phaseruimte deelruimten krijgt, die alleen van elkaar verschillen doordat gelijke moleculen alle coördinaten verwisseld hebben, dan moet men, om de werkelijke phaseruimte te krijgen, de totale phaseruimte delen door het aantal mogelijke dergelijke verwisselingen.

Nu is het direct te begrijpen, wat de paradox van Gibbs betekent. Wanneer we in een volume V een mengsel van gassen hebben, dan zal de totale phaseruimte het product zijn van de phaseruimten van elk der deelnemende moleculen. Zijn nu al deze moleculen gelijk, dan moet gedeeld worden door $N!$, als N het totaal aantal moleculen voorstelt. Zijn deze moleculen echter niet gelijk, maar zijn er n_1 van de eerste, n_2 van de tweede soort enz., dan moet alleen gedeeld worden door het aantal mogelijke verwisselingen van gelijke moleculen. Dat aantal is: $n_1! n_2! \dots$. Dus de phaseruimte van het mengsel = het product van de phaseruimten van de deelnemende moleculen gedeeld door $n_1! n_2! \dots$. Wanneer alle moleculen gelijk waren, dan moesten we delen door $N!(n_1 + n_2 + \dots = N)$, daardoor bevat de phaseruimte van het mengsel de factor

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

die de afhankelijkheid van de phaseruimte van de mengverhouding weergeeft. In de entropie komt daardoor als de van de concentratie afhankelijke term:

$$k(\ln N! - \ln n_i!) = k(N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i)$$

of daar $N = \sum n_i$:

$$k(\sum n_i \ln N - \sum n_i \ln n_i) = - \sum k n_i \ln \frac{n_i}{N} = - \sum k n_i \ln c_i$$

als c_i de molenbreuk van de i -de component voorstelt.

De paradox van Gibbs vindt hier een logische oplossing: zij blijkt een gevolg van de algemene regel, dat twee toestanden niet verschillen, als zij uit elkaar ontstaan door verwisseling van gelijke deeltjes.

Nu is het ook gemakkelijk in te zien, wat bij de afleiding van de wetten van Raoult en Henry moet worden aangenomen. Wanneer we in een milieu van n_1 moleculen oplosmiddel n_2 moleculen opgeloste stof brengen, dan zal het aantal toestanden, waarin de moleculen van het oplosmiddel kunnen verkeren, veranderen en er zal bovendien een aantal toestanden bijkomen, waarin de moleculen van de opgeloste stof kunnen verkeren. Stel, dat 1 molecuul van de 2de soort heeft een phaseruimte p_2 in zuiver oplosmiddel. Dan hebben dus n_2 van die moleculen een phaseruimte $p_2^{n_2}$. Maar deze ruimte bevat weer ruimten, die door verwisseling van gelijke moleculen uit elkaar kunnen ontstaan, dus de werkelijke phaseruimte van de 2-moleculen wordt:

$\frac{p_2^{n_2}}{n_2!}$ en de entropie: $s = k(n_2 \ln p_2 - n_2 \ln n_2 + n_2)$ en de partiële entropie: $\frac{ds}{dn_2} = k \ln p_2 - k \ln n_2$ of bij grote verdunning, als $n_2 \ll n_1$ is de partiële entropie $= C - k \ln c_2$. c is de concentratie in een willekeurige maat. Dit is de wet van Henry. Zij bevat als enige aanname, dat bij heel grote verdunning het milieu in eerste benadering nog niet veranderd is door het toevoegen van opgeloste stof. De wet van Raoult voor het oplosmiddel is veel ingrijpender. Terwijl de wet van Henry aanneemt, dat het oplosmiddel practisch nog niet veranderd is, zegt de wet van Raoult juist iets over de eerste benadering van deze verandering. In dezelfde benadering gebruikt als de wet van Henry zou de wet van Raoult luiden: In zeer verdunde oplossingen verandert de thermodynamische potentiaal van het oplosmiddel practisch niet. Zij luidt echter: In zeer verdunde oplossingen verandert de thermodynamische potentiaal evenredig met het aantal deeltjes opgeloste stof en wel voor deeltjes van iedere soort evenveel. Men kan haar afleiden op dezelfde manier als de paradox van Gibbs: Wanneer alle N moleculen gelijk zijn, moet het totaal aantal mogelijke toestanden gedeeld worden door $N!$ om de werkelijke phaseruimte te krijgen. Zijn er echter n_1 moleculen van de eerste soort, n_2 van de tweede soort, dan wordt de phaseruimte = het product der phaseruimten van de deelnemende moleculen $\times \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$. De entropie bevat daardoor de term:

$$k \{ n_1 \ln(n_1 + n_2) + n_2 \ln(n_1 + n_2) - n_1 - n_2 - n_1 \ln n_1 + n_1 - n_2 \ln n_2 + n_2 \} = k n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + k n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}.$$

De partiële entropie van de moleculen 1 bevat daardoor als concentratie-afhankelijke term: $-k \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2}$,

Wanneer nu n_2 zeer veel kleiner is dan n_1 , dan is

$$\ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \ln \left(1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \text{ praktisch } = - \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

dus praktisch gelijk aan de molenbreuk van de opgeloste stof, zodat bij grote verdunningen de thermodynamische potentiaal van het oplosmiddel verandert als de molenbreuk van de opgeloste stof ongeacht uit welke moleculen die stof bestaat.

We zien dus dat de wet van Raoult wordt gegeven door ieder model waarbij de totale phaseruimte de factor $N!$ bevat, dus waarbij alle toestanden voorkomen, die kunnen ontstaan door de coördinaten van een molecuul in de phaseruimte te verwisselen met die van een ander molecuul hetzij van dezelfde hetzij van de andere soort. Of een dergelijk model aannemelijk is, zal worden besproken bij de behandeling van de theorieën van mengsels (hoofdstuk III par. 2 Guggenheim).

De bovenstaande afleiding van de wetten van Raoult en Henry geldt alleen, wanneer er geen grootheden zijn, die bij grote verdunning langzamer naar 0 naderen dan de molenbreuk, omdat die anders gaan overheersen (Debye-Hückel).

In de praktijk leidt men langs statistische weg vaak de vrije energie af in plaats van de entropie. De entropie S is gegeven door:

$$e^{\frac{S}{k}} = \int \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_{6N}$$

waarbij geïntegreerd moet worden over dat gedeelte van de phaseruimte, waarin de energie de waarde heeft, die het systeem inderdaad heeft. De vrije energie $F = E - TS$ is dan gegeven door:

$$e^{\frac{-F}{kT}} = e^{\frac{-E}{kT}} \cdot e^{\frac{S}{k}} = e^{\frac{-E}{kT}} \int \dots \int dx_1 \dots dx_{6N}$$

waarin E de totale energie is en de integratie zich weer uitstrekt

over dat gedeelte van de phaseruimte, waarvoor de energie = E . Daar het soms moeilijk te berekenen is over welk gedeelte men integreren moet, gebruikt men in het algemeen de veel handbaardere methode om over de hele ruimte te integreren en daarbij ieder elementje in de phaseruimte te vermenigvuldigen met $e^{-\varepsilon/kT}$, als ε de energie van het elementje is. Dus:

$$\frac{-F}{e^{kT}} = \frac{-E}{e^{kT}} \int \dots \int dx_1 \dots dx_{6N} = \int \dots \int e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} dx_1 \dots dx_{6N}$$

Het blijkt, dat het tweede en het derde lid van deze vergelijking bij zeer grote N praktisch aan elkaar gelijk worden doordat punten, waarvoor $\varepsilon > E$, praktisch niet meetellen doordat de e -macht dan zeer klein wordt (als het verschil tussen ε en E , de totale energieën, nog maar enige malen kT is), terwijl punten, waarvoor $\varepsilon < E$, praktisch niet meetellen, doordat de $6N$ -dimensionale ruimte zeer snel toeneemt met stijgende energie. Wanneer het systeem alleen in discrete toestanden kan voorkomen, dan wordt de integratie vervangen door een sommering over alle toestanden, elk dezer toestanden vermenigvuldigd met zijn gewicht of a priori kans en met $e^{-\varepsilon/kT}$, waarin ε de energie van die toestand. Een dergelijke integraal of som noemt men toestandssom of verdelingsfunctie. Voor de translatie-beweging in een gas is zij bv. $\frac{\sqrt{2\pi} mkT^3}{h^3}$. Voor de rotatiebeweging: $\frac{\sqrt{2\pi} IkT^3}{h^3}$ (I is het traagheidsmoment). De natuurlijke logaritme van de toestandssom is dus $= -\frac{F}{kT} = \frac{\psi}{k}$, als ψ de karakteristieke functie van Planck is.

HOOFDSTUK II

THEORIEËN VOOR ENKELVOUDIGE VLOEISTOFFEN

1 - Daar het doel dezer dissertatie is te komen tot een beschouwing van de thermodynamische eigenschappen van vloeibare mengsels bestaande uit willekeurige, practisch belangrijke moleculen, zou een volledige critische bespreking van alle vloeistoftheorieën, die nog alle op bolvormige, meestal eenatomige moleculen betrekking hebben, te ver voeren. Anderzijds is het toch wel noodzakelijk een overzicht te hebben van de problemen, die zich bij enkelvoudige vloeistoffen voordoen, vóór die bij vloeibare mengsels worden behandeld, opdat we bij de problemen, die bij mengsels optreden, kunnen nagaan, hoe deze bij enkelvoudige vloeistoffen worden opgelost. Eén ding speciaal maakt algemene vloeistoftheorieën van belang in verband met mijn verdere onderwerp en dat is de vraag of het meeste succes te verwachten is van de opvatting van de vloeistof als een bijzonder soort kristal of als een bijzonder soort gas. Deze tegenstelling komt men steeds tegen in alle vloeistofproblemen en daarom wil ik hier even precies aangeven, wat zij inhoudt. Een gas kan statistisch behandeld worden, omdat de totale phaseruimte (dat is dus het totaal aantal toestanden) van het hele gas het product is van de phaseruimten van elk der deelnemende moleculen, d.w.z. elk der moleculen kan alle plaatsen in zijn eigen phaseruimte innemen en het aantal toestanden, waarin een bepaald molecuul zich kan bevinden, wordt practisch niet beïnvloed door de toestand, waarin zich de andere moleculen bevinden. De verbondenheid van het systeem, die tot uiting komt in het feit, dat de totale energie constant is, en in het geval van niet ideale gassen in het feit, dat twee moleculen niet dicht bij elkaar kunnen komen dan een bepaalde afstand en dat er bij bepaalde afstanden tussen

de moleculen energie gewonnen wordt, kan worden verantwoord door de phaseruimte van elk der moleculen op een bepaalde manier evenveel te verkleinen (bv.

$$\int \dots \int e^{-\epsilon/kT} dx_1 \dots dx_{6N} \text{ i.p.v. } \int \dots \int dx_1 \dots dx_{6N}$$

om de constantheid van de energie te verantwoorden), waarna dan voor die gereduceerde phaseruimten dezelfde onafhankelijkheid geldt als boven.

Bij een kristal is deze beschouwing principieel onmogelijk. De moleculen zijn hier zo sterk aan elkaar gebonden, dat het aantal toestanden, dat een bepaald molecuul kan hebben, mede bepaald wordt door de toestand, waarin zijn burens zich bevinden. Men spreekt in zo'n geval van een coöperatief verschijnsel. Om het exact te beschrijven zou men bij iedere toestand van molecuul 1 het aantal toestanden van de overblijvende $N - 1$ moleculen moeten tellen. Maar dat zou alleen kunnen door het aantal toestanden van $N - 2$ moleculen te tellen voor iedere toestand van molecuul 2 enzovoorts. Dit is in het algemeen natuurlijk onmogelijk. Bij het kristal heeft men deze moeilijkheid opgelost door het kristal zelf als 1 systeem te beschouwen (als 1 molecuul dus), waarvan het aantal mogelijke toestanden dan gegeven wordt door de diverse trillingsmogelijkheden. De principiële vraag is nu of de vloeistof beschouwd mag worden als een verzameling moleculen met van elkaar onafhankelijke, alleen door de vloeibare toestand gereduceerde phaseruimten dan wel of het juister is de vloeistof als 1 systeem op te vatten met een eigen toestandenreeks. Het zal blijken in hoofdstuk V, dat ik om mengsels te behandelen gebruik maak van de voorstelling van de vloeistof als een bijzonder soort gas, waarbij dan speciale verschijnselen (associatie) coöperatief worden behandeld. Voordat ik dat doe wil ik alle argumenten, die in de strijd-vraag kristal of gas te gebruiken zijn, opsommen en op hun waarde onderzoeken.

2 - De eerste algemene vloeistoftheorie werd gegeven door van der Waals in zijn beroemde dissertatie. Door van der Waals en zijn school wordt de vloeistof essentieel als een bijzonder soort gas opgevat. Elk molecuul beweegt zich in zijn eigen phaseruimte, die gereduceerd is a voor de totale energie, b voor de ruimte, die

de moleculen zelf innemen, en c voor de aantrekkingskracht tussen de moleculen. Zij is alleen exact bij grote V en T . Geëxtrapoleerd naar kleine V en T heeft zij de verdienste kwalitatief het verschijnsel der condensatie te geven, doch zij mag daar niet kwantitatief worden toegepast. Een samenvatting van wat deze theorie en de later aangebrachte verfijningen vermogen, vindt men in het artikel van Kamerlingh Onnes en Keesom in de *Encycl. d. Math. Wiss.* 5 I art. 10, 615, of van J. D. van der Waals Jr, *Handb. d. Phys.* 10 126, en in: J. J. van Laar, „Die Zustandsgleichung“, waarin ook een overzicht wordt gegeven van verschillende semi-empirische, op de wet van de overeenkomstige toestanden berustende regels.

De moderne theorieën beperken zich meestal tot het opstellen van een partitiefunctie voor de vloeistof op zichzelf, een handelwijze, die bij het kristal tot succes heeft geleid. De meest algemene theorie zou echter in staat moeten zijn om, uitgaande van een aantal moleculen en hun potentiaalkrommen, de drie aggregaatstoestanden en hun evenwichtskrommen te geven. In de nu volgende bespreking der moderne theorieën wordt eerst geschetst, hoever men in het algemene probleem gevorderd is, daarna, welke deelproblemen zich daarbij voordoen, en vervolgens hoever men gevorderd is met de oplossing van elk der deelproblemen.

3 - Herzfeld en Maria Göppert-Mayer (5) behandelen statistisch het geval van moleculen in een één-dimensionale ruimte en laten hierbij zien, dat, als alleen naburige atomen krachten op elkaar uitoefenen, er bij geen enkele temperatuur boven $0^\circ K$ een gecondenseerde toestand (vloeistof of kristal) mogelijk is. Om die toestand te krijgen is het nodig, dat er meer vrije energie gewonnen wordt, als een molecuul zich bij een groot aggregaat aansluit dan bij een klein. Het is wel in te zien, dat dit in één dimensie niet het geval is en in drie dimensies wel mogelijk is, want in één dimensie wordt er steeds maar 1 band gevormd, als een molecuul zich bij een aggregaat aansluit, terwijl in drie of twee dimensies het aantal banden groter zal kunnen worden, als het aggregaat groter is.

4 - Mayer (6) berekent de phase-integraal voor aggregaten van alle mogelijke grootte bij een willekeurig potentiaalverloop, d.w.z. hij drukt deze phase-integralen uit in een aantal irreducibele integralen, die dan weer uit het potentiaal verloop berekend kunnen

worden. Hij komt inderdaad tot het verschijnsel der condensatie beneden een kritische temperatuur, wat dus zeggen wil, dat dan één oneindig groot aggregaat een kleinere vrije energie heeft dan vele kleine. Dit zou dus de eerste theorie zijn, die zonder extrapolatie naar een gebied, waarin zij niet meer geldt, het condensatie-verschijnsel zou verklaren. Afgezien van het feit, dat Born (7) van mening is, dat ook hier de ongeoorloofde extrapolatie nog verborgen is toegepast, is deze theorie nog zo jong, dat er voorlopig alleen nog maar kwalitatieve overeenstemming met de waarnemingen van verwacht mag worden, en ze is zeker niet in staat iets te zeggen over de eigenschappen van de gecondenseerde phase, zelfs bv. niet of deze een vloeistof of een kristal zal zijn. Hiertoe zou de vrije energie van ieder mogelijk oneindig groot aggregaat apart onderzocht moeten worden en daarvoor is het weer nodig te weten, welke aggregaten (vloeistofstructuren) geometrisch mogelijk zijn.

5 - Dit probleem heeft Bernal aangevat (8). Hij heeft de vraag gesteld: welke verdelingen van punten zijn stereometrisch mogelijk, als ieder punt door N andere moet zijn omringd op een afstand r ? Streng wiskundig kan hij dit probleem niet oplossen, maar hij maakt aannemelijk, dat de vloeistofstructuur van bolvormige moleculen met een bepaalde straal bepaald is door het aantal moleculen in de eerste coördinatiesfeer en verder door een getal, dat dienst doet als modulus voor de afwijkingen uit de gemiddelde evenwichtsstand. Het feit, dat dit probleem, dat direct na het algemene probleem van Mayer opgelost zal moeten worden, zelfs voor gelijke, bolvormige moleculen alleen nog maar tastenderwijs kan worden aangevat, wijst er wel op, hoever we nog van een algemene theorie van de vloeibare toestand af zijn. De probleemstelling van Bernal is dan nog zeer beperkt door de eis, dat ieder molecuul gemiddeld op dezelfde wijze omringd moet zijn, terwijl een algemene theorie de mogelijkheid moet openlaten, dat op sommige plaatsen grotere wanorde heerst dan elders.

6 - Voor de bespreking van de diverse gedeeltelijke oplossingen, die men, door het ontbreken van een algemene theorie, heeft beproefd, ga ik uit van de beschouwingen van Guggenheim, die ook opgenomen zijn in Fowlers „Statistical Mechanics”. Guggenheim merkt op, dat men de vloeistof op twee manieren kan aanpakken.

Men kan hem beschrijven als een quasi-vaste stof, waarvan het bijzondere dan is, dat de evenwichtsposities der moleculen rond kunnen wandelen. Als we van dit model uitgaan, krijgen we:

$$\frac{\psi}{k} = N \ln J(T) + \ln B^*(T) \quad (1)$$

waarin
$$B^*(T) = \int \dots \int e^{-W/kT} d\omega_1 \dots d\omega_k \dots$$

Hierin is $J(T)$ de gewone verdelingsfunctie voor de kinetische translatie- en rotatie-energie, die veel zal lijken op die in een gas. $B^*(T)$ is de configuratie-partitiefunctie, die afhangt van W , de totale potentiële energie van de vloeistof in iedere, door $d\omega_1 \dots d\omega_k \dots$ gekarakteriseerde configuratie van de vloeistof.

Gaan we uit van het model van een zeer weinig ideaal gas, dan krijgen we:

$$\frac{\psi}{k} = N \left(\ln \frac{J(T)}{N} + 1 \right) + B(T) \dots \quad (2)$$

waarin:
$$B(T) = \int \dots \int e^{-\frac{W}{kT}} d\omega_1 \dots d\omega_k \dots$$

Het verschil tussen beide beschouwingen is hier louter formeel en het zal ook weldra blijken, dat men met beide formules dezelfde resultaten kan bereiken. Het verschil in de formules (1) en (2) is, dat, terwijl het gasmodel uitgaat van de veronderstelling, dat alle moleculen alle plaatsen in de hele vloeistof kunnen bereiken, het kristalmodel als uitgangspunt heeft, dat ieder molecuul op een bepaalde plaats thuis hoort. Daardoor doorloopt bij de integratie in $B(T)$ ieder molecuul alle plaatsen in de vloeistof en daardoor komen in de totale phaseruimte van het gas ruimten, die alleen verschillen doordat enige moleculen van coördinaten gewisseld hebben; doch omdat dat geen verschillende toestanden van het systeem voorstellen, moeten we hier delen door $N!$, wat tot uiting komt in de term $-N (\ln N - 1)$ in (2). $B^*(T)$ strekt zich in tegenstelling tot $B(T)$ niet uit over alle configuraties, die door verwisseling der moleculen kunnen ontstaan, maar alleen over die, waarbij ieder molecuul op een bepaalde manier niet teveel afwijkt van de plaats, waar het thuis hoort.

Guggenheim zegt dan: $W = W_{min} = Nw(T)$, d.w.z. we hoeven

alleen te integreren over die configuraties, die een bepaalde energie $=W_{min}$ hebben, daar de grote verdampingswarmte en de geringe compressibiliteit van vloeistoffen erop wijzen, dat alle configuraties met een enigszins van W_{min} afwijkende energie al dadelijk een zeer veel grotere energie hebben, zodat ze bij de integratie praktisch niet meetellen. Verder is het aannemelijk, dat $W_{min} = Nw$, nl. dat de totale potentiële energie bestaat uit gelijke bijdragen der moleculen. Maar dan mogen we voor $B(T)$ schrijven:

$$B(T) = e^{-\frac{Nw}{kT}} \int \dots \int \delta\omega_1 \dots \delta\omega_k \dots \quad (3)$$

waarbij nu alleen geïntegreerd moet worden over die configuraties, waarbij $W = W_{min} = Nw$.

Dit aantal configuraties vindt Guggenheim dan door aan te nemen, dat elk molecuul een bepaald vrij volume v heeft, waarin het zich onafhankelijk van de andere moleculen kan verplaatsen, dus

$$\int \dots \int \delta\omega_1 \dots \delta\omega_k \dots = v^N$$

Maar daar we het gasmodel hebben geaccepteerd, hebben we gedeeld door $N!$, doch daar deze phaseruimte v^N geen toestanden bevat, waarbij twee moleculen verwisseld zijn, moeten we die deling laten vervallen, zodat:

$$B(T) = e^{-\frac{Nw}{kT}} \cdot N! v^N \text{ en } \frac{\psi}{k} = N \{ \ln v J(T) - \frac{w}{kT} \}$$

Uit de bovenstaande beschouwing over het verschil tussen het gasmodel en het kristalmodel volgt ook al direct, dat in dit geval, waarbij de configuratie-ruimte is opgebouwd uit de configuratie-ruimten van elk van de moleculen, die zich, elk voor zich in zijn eigen hok, vrij kunnen bewegen, zodat de voor het kristal typische wisselwerking tussen de moleculen is verwaarloosd, het kristalmodel dezelfde uitkomst moet geven als het gasmodel. Inderdaad is dit het geval:

$$B^* = v^N e^{-\frac{Nw}{kT}}, \text{ dus } \frac{\psi}{k} = N \{ \ln v J(T) - \frac{w}{kT} \}$$

Het is ook wel een erg formele opvatting als kristal, als er wordt aangenomen, dat er geen wisselwerking tussen de moleculen bestaat, behalve dat ze elkaar in een hok opsluiten.

Guggenheim merkt dan op, dat noch over $v(T)$ noch over $w(T)$ iets naders te zeggen valt, zodat deze beschouwingen voor zuivere vloeistoffen op niets uitlopen, doch daarentegen goede diensten bewijzen bij het beschouwen van mengsels. Is deze theorie daarom al van belang voor dit proefschrift, zij is het ook omdat hierin zo duidelijk de moeilijkheden bij het opstellen van een partitiefunctie voor de vloeistof blijken.

Guggenheim zegt: $W = W_{min} = Nw$ en zet vervolgens, omdat Nw toch een constante is, deze buiten het integraalteken. Nu schijnt zowel de aanname, dat $W = W_{min}$ als dat $W_{min} = Nw$ nogal onschuldig, maar toch houden zij twee belangrijke vereenvoudigingen in. Ten eerste is niet $W_{min} = Nw$, maar $W_{min} = N\bar{w}$ de totale potentiële energie van de vloeistof $= N \times$ de gemiddelde potentiële energie van elk der moleculen. Wanneer Guggenheim schrijft $W_{min} = Nw$ neemt hij aan, dat alleen die standen meetellen, waarbij alle moleculen dezelfde potentiële energie hebben. In werkelijkheid tellen ook die standen mee, waarbij sommige moleculen een zeer grote potentiële energie hebben en andere een zeer kleine en het is helemaal niet gezegd, dat die standen niet overwegen. Veel exacter dan

$$B(T) = e^{-\frac{Nw}{kT}} \int \dots \int \partial\omega_1 \dots \partial\omega_k \dots \quad (3)$$

zou het al geweest zijn om te schrijven

$$B(T) = \left(\int e^{-\frac{w}{kT}} \partial\omega \right)^N \quad (4)$$

waarbij dan nog de energie van elk molecuul elke waarde kan hebben. Uit (3) volgt al noodzakelijk, dat de potentiaalcurve de vorm van fig. 1 moet hebben, immers het molecuul beweegt zich in een ruimte, waarin de energie constant $= w$, en de ruimte daarbuiten telt niet mee, wat neerkomt op de aanname van een potentiaal $= \infty$, zodat de aanname van het vrije volume v al besloten zit in het buiten het integraalteken brengen van $\exp. -Nw/kT$. De potentiaalcurve van fig. 1 heeft echter wel een heel extreem verloop.

We zien hier één belangrijke kant van het vloeistofprobleem in de statistische mechanica: het vinden van een goede potentiaalcurve. Wanneer die eenmaal aangenomen is en we nemen aan, dat ieder molecuul zich beweegt in eenzelfde potentiaalveld, dan is

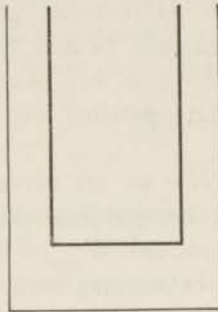


Fig. 1. Potentiaal-kuil in de vloeistof volgens Guggenheim.

$B(T)$ uit (4) gevonden. Maar (4) is nog niet de meest algemene vorm van de configuratie-toestandssom. Immers het is mogelijk, dat speciaal bij lagere temperatuur de meest stabiele toestand van de vloeistof niet die is, waarbij ieder molecuul zich in eenzelfde potentiaalveld beweegt, doch waarbij opeenhopingen (clusters)¹⁾ optreden, waarbij de binnenste moleculen dus dichter op elkaar gepakt zitten dan de buitenste. Wanneer bv. de vloeistof bestond uit clusters van 10 moleculen elk, die zich betrekkelijk vrij van elkaar bewogen, dan werd $B(T)$ iets van de vorm:

$$B(T) = \left(\int \dots 10 \times \dots \int e^{-\frac{w_c}{kT}} d\omega_1 \dots d\omega_{10} \right)^{\frac{N}{10}}$$

waarbij de vorm tussen de haken de toestandssom van een cluster voorstelt en w_c de energie van een cluster. De ω 's hebben steeds de dimensie van een volume.

We zien hier een tweede belangrijke kant aan het vloeistofprobleem: de structuur van de vloeistof, speciaal de vraag of er opeenhopingen optreden.

De pogingen om vloeistoffen theoretisch te behandelen kunnen worden verdeeld in entropie-theorieën, potentiaal-theorieën en structuur-theorieën. Van deze drie beantwoorden de structuur-

¹⁾ Deze kristalachtige clusters in een vloeistof verwarre men niet met de gecondenseerde clusters in een gas van Mayer.

theorieën het minst aan het doel van deze dissertatie, nl. het beschrijven van de thermodynamische eigenschappen van mengsels. Immers zij beschrijven alleen de geometrie van de verdeling der moleculen in de vloeistof. Om hieruit iets over de energie te concluderen, moeten we een potentiaalcurve aannemen, en om iets over de vrije energie te kunnen zeggen, moeten we ook nog de energie van alle mogelijke andere configuraties weten.

De potentiaal-theorieën gaan uit van een bepaalde potentiaalcurve voor de moleculen en berekenen dan hoe het molecuul zich

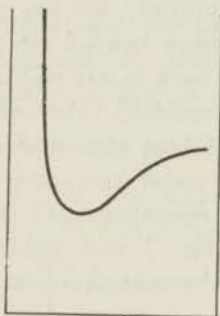


Fig. 2. Potentiaal als functie van de afstand tot een molecuul.

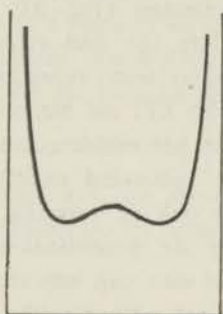


Fig. 3. Potentiaal in de vloeistof.

in dat potentiaal-veld bij een bepaalde temperatuur zal gedragen. Zij vinden dus direct de energie van de vloeistof, maar het bezwaar is, dat zij altijd aannemen, dat ieder molecuul zich in eenzelfde potentiaal-veld beweegt; de structuur, die zij aannemen, is dus een zuivere kristalstructuur van de evenwichtsstanden.

In principe moest bij bolsymmetrische moleculen de kennis van de potentiaalcurve voldoende zijn om zowel de structuur als alle andere eigenschappen van de vloeistof statistisch te voorspellen. De meest aannemelijke potentiaalcurven voeren echter tot grote mathematische moeilijkheden, zodat men zich ertoe heeft moeten bepalen handelbare potentiaalcurven te zoeken, die nog het best met de werkelijke overeenkomen. Figg. 2 en 3 lichten dit toe. Wanneer we als potentiaalcurve tussen twee moleculen iets aannemen van de vorm:

$$V = \frac{C}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

waarin r de afstand der moleculen, C en B willekeurige constanten en n in de buurt van 6, m in de buurt van 12 ligt, dan krijgen we fig. 2 voor het verband tussen potentiaal en afstand. Nu wordt een bolvormig molecuul in een normale vloeistof (bv. geen helium of water) meestal omringd door ongeveer 12 andere moleculen. Zijn potentiaalveld wordt dan in drie dimensies ongeveer zoals fig. 3 in één dimensie aangeeft, waarbij de kuil breder en de berg in het midden hoger wordt, als de vloeistof uitzet. Dus bij één molecuul-potentiaalkromme (fig. 2) horen alweer vele vloeistof-potentiaalkrommen (fig. 3). In een „cluster” zal het potentiaalverloop anders zijn dan erbuiten. Hiermee houden de potentiaaltheorieën echter nooit rekening. Als de berg in het midden hoog is vergeleken bij kT , zal het molecuul gemiddeld vaker aan de kant zitten dan in het midden; maar dat betekent niets anders dan dat er „clusters” gevormd zullen worden, zodat een totale oplossing noodzakelijk ook de vorming van deze opeenhopingen moet bevatten. Zolang de potentiaalcurve van fig. 3 niet behandeld kan worden, kan men van een structuurbeschouwing evenveel verwachten als van een potentiaaltheorie.

De entropie-theorieën tenslotte zijn voor ons eigenlijk het meest van belang, omdat zij een model geven van de entropie van de vloeistof, die ons juist zo interesseert. Maar deze modellen zijn tot dusver zo ruw, dat met deze theorieën weinig praktisch resultaat is te bereiken. Soms wordt de moeilijkheid om vast te stellen wat nu precies de „vrijheid” der moleculen in de vloeistof bepaalt, omzeild door deze onbekende entropie met een ander woord „vrij volume” te noemen, zoals ook Guggenheim doet. In wezen is er dan een potentiaal-theorie gemaakt met fig. 1 als potentiaal-curve. Iets verder komt men door aan te nemen, dat dit vrije volume evenveel verandert als het werkelijke volume bij warmte-uitzetting en compressie. Soms ook neemt men een vrij volume aan met een andere potentiaal als fig. 1. We zien dus, dat er geen scherpe grens is tussen de entropie-theorieën en de potentiaal-theorieën en daarom worden ze hieronder direct na elkaar behandeld. Elk der nu volgende theorieën bevat één der hier genoemde grondgedachten.

7 - Eyring (9) heeft met verschillende medewerkers een hele reeks partitiefuncties afgeleid allemaal gelijkende op die van Guggenheim door de aanname van een vrij volume als karakteristieke

entropiebron van de vloeistof. Voor het potentiaal-verloop in dit vrije volume maakt hij verschillende aannamen; nu eens (II) neemt hij een potentiaalverloop van de vorm van fig. 1 aan en vindt daarmee uitdrukkingen, die het verband leggen tussen de integralen $\int C_v dT$ en $\int C_p dT$ van het gas en de vloeistof, de uitzettingscoëfficiënt en de dampspanning, doch die niet te controleren zijn; dan weer (II) gebruikt hij de vorm: $V = (|x|^s + |y|^s + |z|^s)$ voor de potentiaal en vindt dat deze vorm kwalitatief minder goed voldoet dan fig. 1, wat er dus nog eens op wijst, dat de vorm eigenlijk fig. 3 moet zijn; weer een andere keer (IV) neemt hij bij het smeltpunt de parabool van Mott en bij hogere temperatuur een parabool met platte bodem en dan vindt hij na enig aanpassen (over de constante van de parabool $\frac{h\nu}{k}$ en het volume v_0 , als het platte stuk net $= 0$ is, kan nog worden beschikt) een uitdrukking, die toestaat C_v te berekenen uit de smeltentropie, de uitzettingscoëfficiënt, v_0 en $\frac{h\nu}{k}$; hiermee berekent hij voor C_p van kwik te lage waarden in de buurt van het smeltpunt en goede bij hogere temperatuur; met dezelfde partitiefunctie berekent hij, uitgaande van de bovengenoemde grootheden plus de compressibiliteit en twee van-der-Waalsse constanten, de dampspanningscurve van kwik. Weer later (V) leidt hij uit zijn model een toestandsvergelijking af, die neerkomt op de Happelse modificatie van de vergelijking van van der Waals (10). Daar zijn laatste resultaten ook voor mengsels van dezelfde vorm zijn als de school van van der Waals ze al gegeven heeft, in vele gevallen niet te controleren en totdusver alleen op eenatomige vloeistoffen toepasselijk zijn, brengen zijn theorieën het probleem niet veel verder. Men kan er aan zien, hoe met een partitiefunctie nog wat meer grootheden met elkaar in verband kunnen worden gebracht dan met thermodynamica alleen, terwijl een enkele maal door een origineel idee het probleem van een andere kant wordt belicht. Zo neemt hij ook eens (I) aan, dat de entropie van een vloeistof gedeeltelijk bestaat in de mogelijkheid, dat holten gevormd worden ter grootte van een molecuul, welke holten dezelfde energie en entropie en dus dezelfde vrije energie zouden hebben als de moleculen in de damp, zodat er even-

veel leegten tussen de moleculen zouden zijn als moleculen in de leegte (damp). Hiermee wordt de wet van de rechte middellijn van Cailletet-Matthias gemakkelijk verklaard.

8 - Altar (11) heeft dit laatste beeld uitgebreid door aan te nemen, dat de hele configuratie-entropie van de vloeistof bestaat in het vormen van bolvormige holten van verschillende grootte, waarbij dan de vrijheidsgraden zouden bestaan in: 1 voor vergroting, 3 voor translatie en s voor oppervlaktettrillingen, waarin s de grootte van het oppervlak zou zijn, alles gerekend per holte. Deze

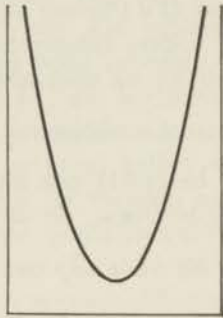


Fig. 4. Potentiaalput volgens Mott (parabool).

theorie beoogt niet meer te zijn dan een ruwe schets van wat eens misschien een vloeistoftheorie zal worden. In hoofdstuk V van deze dissertatie zal ik langs geheel andere weg komen tot een voorstelling van de configuratie-entropie van mengsels, die sommige trekken gemeen heeft met de theorie van Altar.

9 - De theorie van Mott (12). Mott beschouwt de vloeistof als een quasi-kristal, waarin de moleculen harmonische trillingen om de evenwichtsstand uitvoeren en dat alleen van het werkelijke kristal verschilt doordat de frequentie waarmee de moleculen trillen wat kleiner is. Hij neemt dus als potentiaalcurve een parabool (fig. 4) aan. Als ν_L de frequentie is, waarmee alle moleculen in alle drie dimensies trillen, dan wordt de energie

$$W = W_{min} + \sum \frac{1}{2} m (2 \pi \nu_L)^2 x^2$$

waarin x de uitwijking van het molecuul en waarbij over alle moleculen gesommeerd moet worden in 3 dimensies. Dus:

$$B^*(T) = e^{\frac{-W_{min}}{kT}} \left[\int \exp. \frac{-m (2 \pi \nu_L x)^2}{kT} dx \right]^{3N}$$

Dit leidt tot:

$$\frac{\psi}{k} = N \left[\ln \left(\frac{kT}{h\nu_L} \right)^3 - \frac{W}{kT} \right] \quad (5)$$

Voor de vaste stof geldt een dergelijke formule, waarin alleen de karakteristieke frequentie een grotere waarde ν_s heeft en waarin W verschilt van W in (5) en wel met een bedrag gelijk aan de smeltwarmte, zodat hiermee het verband is gelegd tussen de karakteristieke frequentie en de smeltwarmte. Nu hangt de karakteristieke frequentie van de atomen in een metaal direct samen met het geleidingsvermogen (13), zodat Mott zijn theorie kon controleren door metingen van smeltwarmten en geleidingsvermogens van vaste en vloeibare metalen. Dit gaf voor de theorie zeer bevredigende uitkomsten (zie tabel bij Mott l.c.). Het is jammer, dat deze weg alleen bij metalen bewandeld kan worden, zodat we de resultaten van Mott niet mogen gebruiken om conclusies te trekken voor andere vloeistoffen, daar de cohaesiekrachten in metalen van geheel andere aard schijnen te zijn dan in gewone vloeistoffen; het zijn bij metalen bv. geen centraalkrachten.

10 - De theorie van Bartholomé en Eucken (14). Deze gaat (willekeurig) uit van de Teller-Pöschl-potentiaal:

$$V = \frac{h^2}{32 md_0^2} \left[\frac{a(a-1)}{\sin^2 \frac{\pi}{2d_0} (r-r_0)} + \frac{a(a-1)}{\cos^2 \frac{\pi}{2d_0} (r-r_0)} \right]$$

waarin h de constante van Planck, m de massa van het molecuul, d_0 de breedte van de potentiaalkuil, a een parameter groter dan 1, die de rol speelt van een quasi-elastische kracht: bij kleine uitwijkingen oscilleert het deeltje met een frequentie:

$$\frac{h \sqrt{a(a-1)}}{16 md_0^2}$$

Voor $a = 1$ krijgt de potentiaalcurve de vorm van fig. 1, voor $a = 2$ die van fig. 5. Het voordeel van deze curve is, dat hij mathematisch handelbaar is, de energie-eigenwaarden laten zich ermee berekenen alsook de soortelijke warmten der vloeistoffen.

Eucken vergelijkt de berekende soortelijke warmten met die gevonden voor edelgasen en waterstof. Hierbij wordt er enige on-

zekerheid ingebracht, doordat de wijidte d_0 van de kuil de straal van het molecuul bevat. Ondanks het feit, dat zij nog de vrije beschikking hebben over a , is het hun niet mogelijk absolute overeenstemming te krijgen met het experiment. Zij moeten daarom wel „associatie” aannemen. Dit is, in andere woorden gezegd, niets anders dan het invoeren van „clusters” of wel van fig. 3 i.p.v.

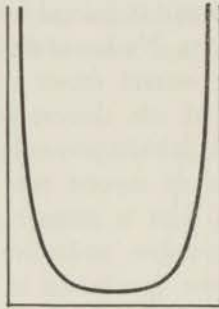


Fig. 5. Potentiaalkuil volgens Bartholomé en Eucken.

fig. 5. Fig. 5 schijnt toch al wat meer met fig. 3 overeen te komen dan fig. 4.

11 - Als laatste potentiaaltheorie vermeld ik nog even de theorie van Huddleston (15). Deze leidt uit de potentiaal:

$$V = 1 - (1 - x)e^x$$

waarin x de afwijking uit de evenwichtsstand, formules af voor de compressibiliteit en warmteuitzetting, die zeer goed kloppen met de waarnemingen. Energetisch kan zijn theorie echter niet juist zijn doordat zij impliceert, dat de soortelijke warmte van alle vloeistoffen minstens 6 cal. is, wat in strijd is met de waarnemingen. Daar verder e^x voor kleine x ongeveer $= 1 + x$, is de potentiaalcurve niets anders dan

$$V = 1 - (1 - x)(1 + x) = x^2.$$

Zodat uit deze berekeningen alleen blijkt, dat bij kleine afwijking uit de evenwichtsstand de quadratische term in de potentiaal overheerst.

12 - Op het gebied van structuurtheorieën is zeer veel gepubliceerd. Deze theorieën zijn voor dit proefschrift echter van minder belang dan de potentiaal-theorieën, doordat zij meestal van zuiver

geometrische aard zijn, zodat de energie en de entropie, die de eigenschappen van mengsels speciaal bepalen, er als afgeleide grootheden in voorkomen, voor welke berekening nieuwe speciale aannamen moeten worden gemaakt. Toch wil ik, zeer in het kort, enige ervan bespreken, omdat juist van deze kant veelal argumenten komen om de vloeistof als een bijzonder soort kristal te beschouwen. De meest algemene structuur-theorie, de afleiding der mathematisch mogelijke structuren van Bernal, heb ik in par. 5 al besproken. Debije (16), Menke (17), Stewart (18), Prins (19) en anderen hebben langs de weg van Röntgen-analyse uitgemaakt, dat vloeistoffen enige structuur bezitten, ongeveer zoals iedere verzameling ruwweg op elkaar gestapelde gelijkvormige voorwerpen enige structuur vertoont. Bij onze huidige kennis van de moleculaire toestand der materie is dat niet erg verwonderlijk. De volumevergroting bij het smelten is zo gering, dat in een vloeistof de moleculen nog zeer dicht op elkaar moeten zitten. Daardoor zal ook in een volkomen ongeordende vloeistof van alle intermoleculaire afstanden de afstand tussen twee elkaar aanrakende moleculen veel vaker voorkomen dan andere afstanden, zodat deze afstand ook in de Röntgen-opname wordt gevonden. Dit wijst echter nog niet op een bepaalde orde in de vloeistof en we zullen van nu af alleen spreken van „structuur” in de vloeistof, als deze afwijkt van een ongeordende ongeveer dichtste bolpakking. We nemen dus aan, dat een normale, structuurloze vloeistof ongeveer dichte stapeling vertoont. Stewart zegt, uit de bij alifatische zuren en alcoholen opgenomen diagrammen te moeten besluiten tot cluster-vorming bij deze moleculen. Immers hij vindt in deze opnamen de aanduiding van een lange afstand, die toeneemt met de lengte van de alifatische keten. Het effect wordt echter niet gevonden bij minder polaire vloeistoffen zoals alkyljodiden, bromiden en esters, mercaptanen en paraffinen, zodat Prins opmerkt, dat het moet worden toegeschreven aan de intense polariteit der *OH*-groepen, die blijkbaar samenballen. Warren (20) behandelt Stewarts curven wat exacter dan Stewart zelf en komt tot de conclusie, dat clustervorming niet bewezen is, daar de gevonden piek ook wel kan worden verklaard uit de „leegte” aan de einden van de moleculen. In dat geval zou het effect echter ook bij andere ketenmoleculen moeten optreden. Zachariasen (21) besluit echter

uit de curve voor methylalcohol, dat er associatie van de O-atomen optreedt (afstand O-atomen $2\frac{1}{2}$ A). Bij de langere ketens kan hij dit niet zonder meer vaststellen, waarschijnlijk doordat de afstand van twee aan een zelfde C-atoom verbonden C-atomen = 2,44 A. Harvey (22) bevestigt deze conclusie door Röntgen-analyse van methylalcohol bij -75° .

13 - Prins (23) beschrijft de vloeibare toestand door een functie $g(r)$, die het gemiddeld aantal moleculen op een afstand r van een willekeurig molecuul weergeeft. Hij voert een „theoretische” waarde voor $g(r)$ in door de in het kristal voorkomende maxima te laten „vervagen” met behulp van een foutenfunctie. Hij beschouwt de vloeistof dus als een „vervaagd” kristal en heeft hiermee succes bij enige metalen, SiO_2 en H_2O (24).

Hierbij is op te merken:

1° - dat de metalen die hij onderzocht gedeeltelijk in vaste toestand reeds dichte stapeling vertonen;

2° - dat Se en Bi, die hij later onderzocht (19), in de vloeistof dichte stapeling vertonen in tegenstelling met de vaste toestand;

3° - dat het water bij hogere temperatuur meer naar de dichte stapeling gaat naderen, zodat het juister schijnt te zeggen: „de vloeistof vertoont in het algemeen dichte stapeling met mogelijke afwijkingen bij abnormale vloeistoffen” dan: „de vloeistof heeft in het algemeen de structuur van het overeenkomstige kristal”.

14 - Brillouin (25) behandelt de vloeistof weer als een bijzonder soort kristal, waarvan het bijzondere dan is, dat de longitudinale trillingen zijn blijven bestaan terwijl de transversale geheel zijn vervallen. De daarmee overeenkomende vrijheidsgraden zijn overgegaan in wervelsysteem zonder potentiële energie. De volgens deze theorie ideale vloeistof zal een soortelijke warmte hebben = $2R$ per mol., nl. R voor de wervelsystemen en R voor de longitudinale trillingen, als deze sinusoïdaal zijn. Nu is de soortelijke warmte van vloeistoffen altijd groter dan $2R$ en ze nadert gewoonlijk tot die waarde bij de kritische temperatuur. Dit verklaart Brillouin op twee manieren:

1 - De longitudinale trillingen zijn niet sinusoïdaal.

2 - Er bestaan „clusters”, die

a - transversale trillingen uitvoeren met potentiële energie;

b - warmte nodig hebben om geleidelijk te smelten.

Hierbij kan opgemerkt worden, dat dit vloeistofmodel op zeer elegante wijze een beschrijving geeft van iets, dat tussen een kristal en een gas in ligt, nl.: de longitudinale trillingen zijn als in een kristal, de transversale degenereren tot een gasachtige beweging. Maar daar hij toch ook clustervorming in rekening moet brengen om in overeenstemming te geraken met de werkelijkheid, wordt door zijn beschouwing alleen het probleem van een andere kant bekeken, niet opgelost.

15 - Hieraan aansluitend zal ik de diverse smelttheorieën bespreken, dus die theorieën, die door bestudering van de overgang vast-vloeibaar trachten inzicht te krijgen in de vloeibare toestand in plaats van, zoals van der Waals deed, door beschouwing van de overgang gas-vloeistof.

Reeds lang bestaan er op dit punt twee opvattingen: één opvatting (zie bv. Kamerlingh Onnes en Keesom, *Encycl. Math. Wiss.* 5 (1), 875 sqq. 1911) meent, dat de vaste en de vloeibare toestand continu in elkaar kunnen overgaan en dat men steeds alleen een discontinu smeltproces vindt, doordat de tussentoestanden instabiel zijn. Deze opvatting loopt dus geheel parallel met de theorie van van der Waals over de overgang vloeistof-gas en ze zou zeer sterk gesteund worden, als er op de smeltlijn een kritisch punt gevonden werd. Er zijn echter geen experimentele aanwijzingen, dat een dergelijk punt bestaat, maar wel wijzen de metingen van Simon (26) erop, dat de entropieën van vaste stof en vloeistof bij het smeltpunt elkaar bij hogere druk langzaam naderen, zodat de mogelijkheid dat er een kritische temperatuur bij zeer hoge druk bestaat niet hoeft te worden uitgesloten.

De andere opvatting meent, dat het smeltproces principieel discontinu is; over het verloop van de smeltlijn in dat geval bestaan verschillende voorstellingen. Tamman (27) meent, dat deze achtereenvolgens een temperatuur-maximum, een druk-maximum en een temperatuur-minimum doorloopt en dan weer terecht komt op de sublimatielijn, zodat de kristallijne toestand slechts een klein afgesloten gebied in het P - V -diagram zou beslaan. Bridgman meent dat de smeltlijn oneindig ver door zal lopen met eindige $\frac{dP}{dT}$, Schames meent, dat $\frac{dP}{dT}$ oneindig zal worden, dus dat de smeltlijn \perp de temperatuur-as zal gaan staan. Voor of tegen geen van deze

standpunten bestaan afdoende experimentele aanwijzingen. Een bijzondere vertegenwoordiger van de continue school is Frenkel, die op theoretische gronden aanneemt, dat er tussen kristal en vloeistof tussentoestanden bestaan, waarvoor $\frac{dP}{dV} > 0$, en die dus instabiel zijn. Hierin komt hij overeen met de andere continuïci. Uit zijn theorie volgt echter, dat de discontinuïteit zal verdwijnen *beneden* een zekere kritische temperatuur en druk. Bij hoge negatieve druk en lage temperatuur moet volgens hem een continue overgang van kristallijne naar amorfe stof (vloeibaar of gas) bestaan. Ook deze theorie wordt experimenteel weinig gesteund, terwijl de theoretische ondergrond enigszins onzeker is, omdat de roosterdynamica alleen streng toegepast mag worden op een star rooster en de eigenschappen van het kristal in de buurt van het smeltpunt en bij het smeltproces zelf worden juist bepaald door het niet star zijn van het rooster, zodat Frenkel een aanname heeft moeten maken over de invloed van het ontbreken van starheid op de roostertheorie.

De strijd tussen de continue en de discontinue opvatting (die niet hetzelfde is, maar wel nauw samenhangt met de in het begin van dit hoofdstuk gestelde vraag of de vloeistof als een bijzonder soort gas of als een bijzonder soort kristal moet worden opgevat) kan alleen worden beslist, als er experimenten worden gedaan, die een dergelijke continuïteit bewijzen; immers, het is moeilijk in te zien, wat voor experimenten in staat zouden kunnen zijn het niet-bestaan te bewijzen. Nu zijn er wel enige experimenten en half-empirische theorieën, die de continue opvatting steunen:

16 - Lindemann (28) meent, dat smelten optreedt, als de amplitudo der vibraties een bepaalde fractie van de afstand der moleculen bij lage temperatuur overschrijdt en vindt goede overeenstemming als hij deze afstand bepaalt voor één kristal en vervolgens het smeltpunt berekent voor kristallen van hetzelfde type.

17 - Rashevsky (29) vindt goede overeenstemming voor metalen tussen de smeltwarmte en de energie nodig om het kristal tot breken uit te rekken. Volgens zijn theorie, die duidelijker geformuleerd is door Maria Göppert Mayer (l.c.), is de vloeistof boven het smeltpunt de kristalvorm bij die temperatuur en niet een heel andere phase, die er toevallig mee in evenwicht is. Göppert-Mayer merkt

op, dat hiermee in overeenstemming is het feit, dat een kristal niet boven het smeltpunt verhit kan worden (geen smeltvertraging). Zie hiervoor echter par. 18 slot.

18 - Verder zijn er nog een aantal meer speciale experimenten, die de continue theorie steunen:

1 - Van verschillende fysische constanten, die een sprong bij het smeltpunt vertonen, wordt soms gevonden, dat deze sprong zich uitstrekt van enige graden beneden het smeltpunt tot enige graden erboven. Iets dergelijks vond bv. Seroos (30) voor de thermoelectrische kracht van bismuth, terwijl Le Blanc en Möbius (31 en 32) het verschijnsel onderzochten aan de soortelijke warmte van benzol en aan het geleidingsvermogen van zilvernitraat. Door de graad van reinheid van hun preparaten te verhogen konden zij het begin van de verandering aanmerkelijk dicht bij het smeltpunt brengen en door quantitatief de invloed van bekende hoeveelheden verontreiniging te onderzoeken toonden zij aan, dat deze verschijnselen quantitatief kunnen worden verklaard door geringe verontreinigingen aan te nemen; het kristal begint dicht onder het smeltpunt te smelten op die plaatsen, waar zich verontreinigingen bevinden.

2 - Verschillende proeven schijnen erop te wijzen, dat zich in een vloeistof overlevende kristalkiemen (dat is dus nog wat anders dan aggregaten, die in dynamisch evenwicht met de vloeistof zijn) bevinden, althans in de buurt van het smeltpunt, zo bv. de waarnemingen van Goetz (33), dat een bepaalde tweelingvorming bij enting op vloeibare bismuth ook nog optreedt met gesmolten kiem, of dat een smelt in grotere kristallen kristalliseert, als hij enige tijd boven het smeltpunt verhit is geweest, welk verschijnsel werd gevonden bij piperonal, betol en palmitinezuur (Othmer 34), 4-Br-dinitro-benzol en salol (35) e.a. Deze proeven schijnen sterk vóór de kristal-opvatting van de vloeistof te spreken, doordat zij op een geleidelijke overgang van kristal naar vloeistof wijzen. Bloch, Brings en Kuhn (36) tonen echter aan, dat deze proeven, wat de grootte-orde betreft, quantitatief kunnen worden verklaard door de volgende aannamen: 1 - het smelten is geen ineenstorten van het rooster, maar een oppervlakte-verschijnsel, nl. een oplossen in de eigen smelt; 2 - de snelheid van het smelten wordt bepaald door de activeringsenergie, nodig om een atoom uit een onaangetast

kristalvlak te doen oplossen. Uit deze aannamen volgt terstond dat kleine kristallen langzamer smelten dan grote, zodat er nog geruime tijd na het smelten kristalkiemen in de vloeistof bestaan, die daarmee niet in thermodynamisch evenwicht zijn (integendeel, hun vrije energie is waarschijnlijk nog groter dan van grote kristallen), en die na een eindige tijd oplossen. Hun aannamen worden treffend bevestigd door proeven van Vollmer en Schmidt (37), die door een galliumkristal op een temperatuur even onder het smeltpunt te bestralen en het smeltverloop te vervolgen aantoonde: 1° - dat een kristal oververhit kan worden zonder dat het rooster uit elkaar valt; 2° - dat het smelten begint aan vergroeiingen van het kristal. Hiermee is wel aangetoond, dat de bovengenoemde experimenten niet dwingen tot de aanname, dat de vloeistof moet worden opgevat als de kristalvorm bij hogere temperatuur.

19 - Hiermee zijn de voornaamste vloeistoftheorieën besproken. Samenvattend kunnen we zeggen:

1 - Een statistische mechanica van de vloeibare toestand bestaat niet.

2 - Exacte behandeling van verschillende deelproblemen was totdusver alleen nog maar mogelijk voor vloeistoffen bestaande uit eenatomige of althans bolvormige moleculen.

3 - Er is geen grondprincipe ontdekt, waarvan alle theorieën uit moeten gaan. Over een fundamentele vraag als die, of de vloeistof beschouwd moet worden als een gas of als een kristal, bestaat geen overeenstemming.

De laatste vraag wil ik nog wat nader bespreken. Vóór de kristalachtige opvatting spreekt:

1 - het feit, dat verschillende van de besproken vloeistoftheorieën om kwantitatief in overeenstemming met de experimenten te raken althans bij het smeltpunt iets als associatie aan moeten nemen.

2 - De Röntgen-analyses van Prins en anderen (par. 12 en 13).

3 - Alle onder par. 18 genoemde feiten, waarbij echter rekening moet worden gehouden met de eruit getrokken conclusies.

Vóór de gasachtige opvatting spreekt:

1 - Het bestaan van een kritische temperatuur in het verdampingsevenwicht.

2 - De regel van Trouton en allerlei andere empirische regels

(van Laar, „Die Zustandsgleichung“), die bewijzen, dat er in het verdampingsevenwicht niets individueels van het krachtveld of de symmetrie van het molecuul tot uiting komt.

Hiermee hangt direct samen:

a - Het feit, dat Langmuir een algemene dampdrukformule kon opstellen die voor alle vloeistoffen geldt (38).

b - Een staatje als het onderstaande voor de kookpunten en smeltpunten van verwante verbindingen: (39)

cyclohexaan	kpt	84,10°	smpt	+ 6,4°
cyclohexeen	kpt	82,06°	smpt	— 103,7°
cyclohexadieën	kpt	80,06°	smpt	— 95°
benzeen	kpt	78,04°	smpt	+ 5,48°

c - Het feit, dat „gepulde moleculen“ (Backer 40) in het algemeen een klein vloeistofgebied hebben, waaruit blijkt, dat de symmetrie van het molecuul wel het smeltpunt maar niet het kookpunt verhoogt.

Deze argumenten wegen zwaar, daar ze directe inlichting geven over de entropie van de vloeistof, en de vraag gas-kristal is juist een vraag naar de beste manier om de entropie van de vloeistof te beschrijven. Alle onder 2 genoemde feiten wijzen er nu op, dat we deze entropie kunnen vinden door van de entropie van de damp een voor alle vloeistoffen gelijk bedrag af te trekken. De entropie van het kristal daarentegen wordt blijkbaar door andere, voor ieder molecuul verschillende eigenschappen bepaald.

Tenslotte is er nog een onderzoek, dat voor de opvatting schijnt te pleiten, dat in de vloeistof zowel de gas- als de kristal-entropie meespreken, nl. het onderzoek van Bauer en Magat (41). Zij vinden, dat als men een gereduceerde temperatuur invoert:

$$\Theta = \frac{T - T_f}{T_c - T_f}$$

waarin T de temperatuur in Kelvingraden, T_f het smeltpunt en T_c de kritische temperatuur, dat dan het temperatuurverloop van moleculair volume, compressibiliteit, oppervlaktespanning en soortelijke warmte van zeer verschillende vloeistoffen op eenzelfde lijn komen te liggen. Bernal merkte echter op, dat Θ weinig gevoelig is voor veranderingen van T_f en deze gevoeligheid zal nog verminderen

naarmate men verder van het smeltpunt af is. Daardoor is dit onderzoek practisch alleen een bevestiging van de regels van van Laar, verrijnd met het oog op afwijkingen bij het smeltpunt.

20 - Wanneer we proberen een samenvatting te vinden, waarbij met al deze feiten wordt rekening gehouden en die toch nog iets positiefs bevat, dan kunnen we zeggen:

1 - In de buurt van het smeltpunt bevinden zich misschien wel kristalachtige aggregaten in de vloeistof.

2 - Het is niet zeker of deze aggregaten slechts over een temperatuurtraject van ongeveer 10° bestaan of in het hele vloeistofgebied tot aan de kritische temperatuur.

3 - Wanneer deze aggregaten ook ver van het smeltpunt af bestaan dan zijn zij in evenwicht met minder geordende complexen.

4 - Dit evenwicht stelt zich zodanig in, dat de entropie van de vloeistof voor alle normale vloeistoffen gelijk is aan die van de damp verminderd met een bepaald bedrag. In deze entropie zit dus in het algemeen niets, dat specifiek is voor de symmetrie of het krachtveld van het molecuul, zoals in de entropie van het kristal. Dit kan ook zo gezegd worden: De vloeibare toestand vormt een overgang tussen de vaste en de gasvormige toestand zowel wat structuur als wat entropie betreft. Deze twee overgangen hoeven echter niet precies parallel te lopen. Uit de regel van Trouton volgt nu, dat, ook al lijkt de structuur van de vloeistof nog zeer veel op die van het kristal, toch de entropie al de sprong van kristal-entropie naar gas-entropie heeft doorgemaakt. De argumenten voor het kristalkarakter slaan allemaal op de structuur en niet op de thermodynamische eigenschappen van de vloeistof. De vergroting van de wanorde van een stof bij het smelten heeft blijkbaar een veel grotere invloed op de entropie dan op de structuur.

De regel van Trouton geldt alleen voor zg. normale vloeistoffen. In hoofdstuk V zal ik een poging doen om de afwijkingen van de regel van Trouton quantitatief te verklaren uit de orientatie van de moleculen.

De bovenstaande samenvatting dekt alle experimentele feiten, die in dit hoofdstuk zijn genoemd. Zij schijnt echter in tegenspraak met de continue opvatting van het smeltproces, die, experimenteel weinig gesteund, toch aannemelijke gedachten schijnt te bezitten. Deze tegenspraak is echter schijn; immers in het algemeen zal nie-

mand menen, dat een molecuul in de kristaltoestand hetzij een andere vorm, hetzij een ander krachtveld heeft dan in enige andere toestand. Wanneer dus in een dichtopeengepakt „gas” de moleculen tijdelijk extra dicht opéén zitten, zullen ze daar ruwweg dezelfde structuur hebben als in het kristal, want dat is blijkbaar de meest oeconomische pakking. Maar dan zal er ook een geleidelijke overgang bestaan tussen vloeistof en kristal. De reden, waarom er nu een regel van Trouton geldt voor het verdampingsevenwicht en niet voor het smelt-evenwicht is blijkbaar deze, dat de druk van 1 atmosfeer zeer klein, practisch nul is vergeleken bij moleculaire, inwendige drukken. Inderdaad heeft van Laar er al op gewezen, dat de regel van Trouton geldt doordat de logarithmen van de kritische drukken van de meeste stoffen van dezelfde grootteorde zijn (nl. 3,4-4,4). Voor stoffen, waarvan de kritische druk niet in dat gebied valt, geldt de regel van Trouton dan ook niet (H_2 , He). Bij zeer hoge druk, van de orde van de inwendige druk in kristallen zal er misschien een regel van Trouton voor het smeltproces optreden en bij nog hogere druk misschien ook een kritische temperatuur; immers bij zeer hoge druk kan men zich moeilijk voorstellen, wat nog het verschil tussen een kristal en een vloeistof zou kunnen zijn. Zo bezien is de bovenstaande samenvatting niet in tegenspraak met de continue beschouwingen maar alleen de meest doeltreffende beschouwing van een vloeistof bij lage druk, terwijl de continue beschouwingen voorzover het de thermodynamische eigenschappen van de vloeistof geldt, pas bij hoge druk invloed uit gaan oefenen.

HOOFDSTUK III

THEORIEËN VOOR MENGSELS

In dit hoofdstuk zal een overzicht worden gegeven van de problemen, die zich bij vloeibare mengsels voordoen en van de huidige stand van deze problemen. Gezien de geringe kennis, die men blijkens het voorgaande van de vloeibare toestand zelf heeft, schijnt het wel haast ondoenlijk iets over mengsels te zeggen, daar bij mengsels de toestand zoveel ingewikkelder wordt doordat er drie verschillende wisselwerkingen (nl. 2 tussen moleculen van gelijke soort en 1 tussen moleculen van ongelijke soort) in de plaats komen van één bij enkelvoudige vloeistoffen en doordat de concentratieafhankelijkheid van de diverse meetbare grootheden een theorie op zichzelf vereist, die onmisbaar is, wanneer men enig experimenteel gegeven wil gebruiken ter toetsing van een theorie. Daar staat tegenover, dat men met behulp der mengsels nieuwe, onafhankelijke gegevens kan krijgen over de eigenschappen van vloeistoffen. Bovendien zal in hoofdstuk V blijken, dat de gebruikelijke handelwijze om in een zuivere vloeistof één soort wisselwerking aan te nemen slechts in uitzonderingsgevallen geoorloofd is en dat men in de meeste gevallen beter doet de enkelvoudige vloeistof als een mengsel te beschouwen, nl. van de verschillende, een verschillende cohaesiekracht uitoefenende delen van het molecuul; daardoor worden bij de beschouwing van mengsels geen nieuwe moeilijkheden ingevoerd doch alleen nieuwe gegevens verkregen, doordat hier de mogelijkheid bestaat de verhouding der bestanddelen te variëren.

Een mengsel kan op twee manieren onderzocht worden; men kan onderzoeken de energie van het mengen en de vrije energie. De eerste komt tot uitdrukking in calorische metingen van mengwarmten, de tweede in metingen van dampdrukken, oplosbaarheden,

mengbaarheden, verdelingscoëfficiënten e.d. De mengenergie is een doorzichtiger en eenvoudiger grootheid dan de vrije energie doordat men bij de mengenergie alleen te maken heeft met de concentratie-afhankelijkheid van deze grootheid zelf, terwijl bij de vrije energie de concentratie-afhankelijkheid van de entropie de beschouwingen compliceert. Er zijn echter zeer weinig experimentele gegevens over mengwarmten en zeer veel over de vrije energie, waarbij men dan veelal getracht heeft de laatste te gebruiken ter toetsing van energiebeschouwingen daarmee bewust of onbewust zeer vereenvoudigende aannamen over de entropie makende.

De bespreking van mengsels valt daardoor in twee delen uiteen: A - de entropie van het mengen en B - de energie van het mengen.

1 - de entropie van het mengen. Hier moeten we onderscheiden de entropie bij zeer verdunde oplossingen en bij geconcentreerde mengsels. De experimenten hebben uitgewezen, dat bij zeer grote verdunningen de wet van Raoult geldt (behalve, wanneer er verreikende electrostatische krachten optreden, die naar Debije en Hückel aantoonde in de vrije energie een term met \sqrt{c} opleveren, dus een term, die bij zeer kleine c sterker verandert dan $\ln(1-c)$). Er zijn echter zeer weinig mengsels, waarvoor de wet van Raoult bij alle concentraties geldt, zg. ideale mengsels; als zodanig gelden (42): aethyleenbromide + propyleenbromide (43), benzeen + aethyleenchloride (44), chloorbenzeen + broombenzeen (45), en butaan + heptaan (46) (en niet bv. hexaan + octaan, pentaan + heptaan, butaan + pentaan, van welke mengsels de metingen echter niet geheel betrouwbaar schijnen te zijn, daar ze de regel van Duhem-Margules niet volgen). De gebruikelijke gedachtengang is nu, dat men de afwijkingen van de wet van Raoult op rekening schrijft van de energieterm en aanneemt, dat de entropieterm de wet van Raoult blijft volgen, dus dat de partiele entropie van een component k met concentratie c_k is:

$$\frac{dS}{dn_k} = s_k = s_{ok} - R \ln c_k = (s_k)_{\text{ideaal}}$$

waarin s_{ok} de entropie is van de zuivere component. Men kan ook met Hildebrand schrijven, dat men heeft aangenomen, dat

$$s_k - s_k^i = 0$$

waarin s_k^i de entropie is, die de component zou hebben, als de oplossing ideaal was. Hij noemt een dergelijke oplossing „regular”.

2 - Guggenheim (47) heeft deze aanname gediscussieerd. Hij bouwt verder op zijn vloeistoftheorie van par. 6 van hoofdstuk II. Hij vond daar voor de functie van Planck:

$$\frac{\psi}{k} = N \ln J(T) + \ln B^*(T)$$

waarin $J(T)$ de impulsruimte van dezelfde soort als voor de gas-toestand en $B^*(T)$ de configuratieruimte. Onder de aanname van potentiaalcurve van fig. 1 vond hij dan:

$$B^*(T) = v^N e^{-\frac{Nw}{kT}}$$

$$\frac{\psi}{k} = N \ln v J(T) - \frac{Nw}{kT}$$

Voor een mengsel van N_α moleculen van de eerste soort en N_β van de tweede soort wordt dit:

$$\frac{\psi}{k} = N_\alpha \ln J_\alpha + N_\beta \ln J_\beta + \ln B^*(T) \text{ waarin}$$

$$B^*(T) = \int \dots \int e^{-W/kT} (\partial\omega_\alpha)^{N_\alpha} (\partial\omega_\beta)^{N_\beta}$$

Stellen we weer: $W_{min} = N_\alpha w_\alpha + N_\beta w_\beta$ constant, en nemen we weer het vrije volume van fig. 1 als model, dan komt er:

$$B^*(T) = e^{-\frac{N_\alpha w_\alpha + N_\beta w_\beta}{kT}} (v_\alpha)^{N_\alpha} (v_\beta)^{N_\beta}$$

Een mogelijke verandering van de vloeistof, die we nog niet hebben opgenomen, is de verwisseling van moleculen onderling, die in dit geval in tegenstelling met de zuivere vloeistof niet steeds tot een van de vorige niet onderscheidbare toestand voert, daar de vloeistof nu uit verschillende moleculen bestaat. Van de $(N_\alpha + N_\beta)!$ mogelijke verwisselingen, voeren er slechts $N_\alpha! N_\beta!$ tot identieke toestanden, zodat $B^*(T)$ vermenigvuldigd moet worden met:

$$\frac{(N_\alpha + N_\beta)!}{N_\alpha! N_\beta!}$$

$$\text{Dus: } \frac{\psi}{k} = N_{\alpha} \left[\ln \frac{J_{\alpha} v_{\alpha} (N_{\alpha} + N_{\beta})}{N_{\alpha}} - \frac{w_{\alpha}}{kT} \right] + \\ + N_{\beta} \left[\ln \frac{J_{\beta} v_{\beta} (N_{\alpha} + N_{\beta})}{N_{\beta}} - \frac{w_{\beta}}{kT} \right]$$

differentiatie van deze uitdrukking naar N_{α} en N_{β} geeft uitdrukkingen voor de moleculaire potentialen, die voeren tot de wet van Raoult voor het oplosmiddel en van Henry voor de opgeloste stof. Daarvoor zijn de bovenstaande beschouwingen van Guggenheim en het door hem ingevoerde vloeistofmodel echter niet nodig. In hoofdstuk I werd er al op gewezen, dat ieder model waarbij een zodanige phaseruimte wordt aangenomen, dat alle moleculen van plaats kunnen verwisselen, deze wetten van Raoult en Henry levert en de enige vraag is, of het geoorloofd is in de phaseruimte de factor $(N_{\alpha} + N_{\beta})!$ in te voeren.

Guggenheim zelf wijst erop (48), dat dat alleen het geval is, als de moleculen van de componenten aan de volgende voorwaarden voldoen:

- 1 - Beide moleculen bolvormig.
- 2 - Gelijke straal der moleculen.
- 3 - Gelijke „pakking” om elk der moleculen d.w.z. gelijk aantal burenen.
- 4 - Geen volumeverandering bij het mengen.
- 5 - De totale potentiële energie is gelijk aan de som van de energieën van de molecuulparen d.w.z. er zijn geen verreikende electrostatistische krachten.

Met deze aannamen is hij in staat wetten af te leiden, die voor het grensgeval van oneindige verdunning in de wetten van Raoult en Henry overgaan. Hij noemt oplossingen, die aan deze aannamen voldoen *s-regular* (strictly regular). Wanneer behalve deze aannamen ook nog 6 - Mengwarmte = 0 bij elke mengverhouding, hebben we te doen met volmaakte oplossingen (perfect solutions) d.w.z. oplossingen, die de wet van Raoult volgen bij alle concentraties. Tot zover zijn de beschouwingen van Guggenheim correct. Ze zijn echter zo correct, dat men er niets aan heeft voor de bestudering van voorkomende, practisch belangrijke, mengsels. Het

zal slechts zeer zelden gelukken een mengsel van moleculen te vinden, die speciaal aan de eerste twee eisen voldoen. Om wetten te krijgen, die behalve theoretisch ook practisch bruikbaar zijn, moet men verder strekkende aannamen maken.

Guggenheim neemt nu aan, dat de afwijkingen van de wet van Raoult bij niet oneindige verdunning kunnen worden ontwikkeld

naar $\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta}$, waarin de coëfficiënten van de ontwikkeling afhangen van het verschil der moleculaire volumina bv.

$$\frac{(v_\alpha - v_\beta)^2}{4v_\alpha v_\beta}, \quad \frac{v_\alpha^2 - v_\beta^2}{12v_\alpha v_\beta}$$

enz. Uitteraard is het mogelijk met dergelijke aannamen langs mathematische weg formules te krijgen, die de entropie geven bij alle mengverhoudingen. Tegen deze beschouwingen kan men echter de volgende bezwaren aanvoeren:

1 - Dat noch de reeksontwikkeling noch de keuze der coëfficiënten enige physische betekenis heeft.

2 - Dat er in het geheel geen reden is om de afwijkingen van de wet van Raoult in eerste instantie af te laten hangen van de verhouding der moleculaire volumina, aangezien de gelijkheid der volumina alleen geëist wordt door onze onmacht om de wet van Raoult anders af te leiden en er geen experimentele aanwijzingen zijn, dat de afwijkingen met de verhouding der volumina verband houden. Men kon om dezelfde reden de afwijking van de bolvorm wel als maat nemen. Er zijn echter mengsels gevonden van ongeveer bolvormige moleculen van gelijk volume, die de wet van Raoult niet volgen bij alle concentraties (J_2 en CS_2 Hildebrand) en mengsels van ongelijk volume, die haar wel volgen (butaan + heptaan (46), aethyleenbromide + propyleenbromide (43) en benzol + aethyleenchloride (43) over het hele concentratiegebied.

De eis, dat de moleculaire volumina gelijk moeten zijn, komt voort uit het feit, dat men zich moeilijk voor kan stellen, hoe het anders nog mogelijk zou zijn de moleculen te verwisselen zonder de vloeistof geheel te veranderen, dus hoe anders de factor N_{totaal} in de phaseruimte kan optreden. Daar echter de wet van Raoult

wel geldt voor oneindige verdunning, blijktens gemeten kookpuntsverhogingen, vriespuntsverlagingen en dampspanningsverminderingen, die moleculen van verschillende vorm en grootte in allerlei vloeistoffen in overeenstemming met de wet van Raoult geven. is het duidelijk, dat de moeilijkheid hier ligt in het ontbreken van een goed vloeistofmodel, waarin het volume van het molecuul niet zo'n belangrijke rol speelt als in de tot dusver geopperde voorstellingen.

3 - Het is op de volgende manier mogelijk om verder te komen met aannamen, die niet gemaakt zijn om mathematische formules op te kunnen stellen, maar die gebaseerd zijn op het ervaringsfeit dat bij grote verdunning de wet van Raoult experimenteel bevestigd wordt voor moleculen van zeer verschillende vorm en grootte. Het feit, dat de dampspanning van het oplosmiddel afneemt, als er opgeloste stof wordt toegevoegd, wijst erop, dat door het toevoegen van opgeloste stof de phaseruimte van de moleculen van het oplosmiddel vergroot wordt. Dat door het toevoegen van vreemde moleculen de totale phaseruimte vergroot wordt, is duidelijk, want er komen nu de verschillende toestanden van de vreemde moleculen bij. Maar dat zij de phaseruimte van de reeds aanwezige moleculen vergroten, is niet hetzelfde: voegt men aan een gas van α -moleculen bij constant volume β -moleculen toe, dan blijft de phaseruimte van de α -moleculen hetzelfde.

Deze vergroting kan wel in verband staan met de volumevergroting door het toevoegen van vreemde moleculen, maar het hoeft niet en in elk geval is er geen direct verband tussen de vergroting van de werkelijke ruimte en de phaseruimte, want een molecuul, dat het volume veel vergroot, zal zelf ook veel plaats opeisen. Uit het feit, dat de wet van Raoult geldt bij grote verdunning voor allerlei moleculen, volgt nu dat een molecuul opgeloste stof (molecuul β) de phaseruimte van de moleculen oplosmiddel (moleculen α) steeds evenveel vergroot en wel met hetzelfde bedrag, als waarmee een molecuul α de phaseruimte vergroot, als het wordt toegevoegd.

Stel de phaseruimte van een bepaald α -molecuul = $P_{\alpha N}$, als er N moleculen zijn, dan zal de phaseruimte:

$$P_{\alpha(N+1)} = P_{\alpha N} \cdot \frac{N+1}{N} \quad (3.1)$$

zijn, als er $N + 1$ moleculen zijn, van welke soort die moleculen ook zijn. We kunnen hieruit de partiele entropie berekenen van de α -moleculen:

$$s_\alpha = \frac{dS}{dN_\alpha} = \frac{d \ln W}{d N_\alpha}$$

Voor de overzichtelijkheid wordt k , de constante van Boltzmann steeds weggelaten, dus de eenheid van entropie = k cal/grd.

$$\text{Nu is: } W = \frac{P_\alpha^{N_\alpha} P_\beta^{N_\beta}}{N_\alpha! N_\beta!} \quad (3.2) \quad \text{dus}$$

$$\ln W = N_\alpha (\ln P_\alpha - \ln N_\alpha + 1) + N_\beta (\ln P_\beta - \ln N_\beta + 1)$$

$$\text{In zuivere } \alpha \text{ is } \ln W = N_\alpha (\ln P_{\alpha 0} - \ln N_\alpha + 1)$$

$$\text{dus } s_{\alpha 0} = \frac{d \ln W}{d N_\alpha} = \ln P_{\alpha 0} - \ln N_\alpha \quad (3.3)$$

de index o duidt op de zuivere stof α .

Voegen we aan zuiver α een molecuul α toe, dan moet de partiele entropie constant blijven:

$$s'_\alpha = \frac{\partial \ln W'}{\partial N_\alpha} = \ln P'_{\alpha 0} - \ln (N_\alpha + 1) = s_\alpha = \ln P_{\alpha 0} - \ln N_\alpha$$

waarin de accenten duiden op een toestand met 1 molecuul α meer. Daaruit volgt:

$$\ln P'_{\alpha 0} - \ln (N_\alpha + 1) = \ln P_{\alpha 0} - \ln N_\alpha \quad \text{of}$$

$$P_{\alpha 0'} = \frac{N_\alpha + 1}{N_\alpha} P_{\alpha 0} \text{ waarmee (3.1) dus bewezen is.}$$

De phaseruimte van elk molecuul neemt dus toe met een bedrag $\frac{P_\alpha}{N_\alpha}$ maar de partiele entropie neemt niet toe, daar de totale phaseruimte moet worden gedeeld door $N_\alpha!$. Voegen we nu N_α moleculen

van de soort α toe aan N_β moleculen van de soort β toe, dan is dus de phaseruimte van de α -moleculen geworden:

$$P_\alpha = P_{\alpha 0} \frac{N_\alpha + N_\beta}{N_\alpha} \quad (3.4)$$

als $P_{\alpha 0}$ de phaseruimte van de α -moleculen voorstelt, als ze alleen zijn.

Hieruit volgen gemakkelijk de wetten van Raoult en Henry voor oplosmiddel resp. opgeloste stof bij grote verdunning der opgeloste stof; dat is geen wonder, want daarvan zijn we uitgegaan. We hebben hiermee dus bewezen, dat uit de experimenteel gevonden geldigheid van de wet van Raoult volgt (3.1) of populair gezegd: door toevoeging van een vreemd molecuul wordt er een plaats in de phaseruimte bijgemaakt ook voor de andere moleculen en deze plaats is voor elk toegevoegd molecuul even groot. Dit betekent dus, dat wanneer het nieuwe molecuul erbij is, van nu af de andere moleculen op zijn plaats in de phaseruimte kunnen gaan zitten, wat weer neerkomt op verwisselbaarheid der moleculen, maar op een andere verwisselbaarheid dan Guggenheim bedoelt: Guggenheim verwisselt in de werkelijke ruimte en het is voldoende als de moleculen verwisselbaar zijn in de phaseruimte. Daar we geen voorstelling hebben van de phaseruimte van een vloeistof-molecuul, hebben we die ook niet van deze verwisselbaarheid, maar het feit, dat de wet van Raoult geldt bij grote verdunning, wijst erop, dat vloeistoffen zo gebouwd zijn, dat die verwisselbaarheid bestaat ook voor moleculen, die in het geheel niet voldoen aan de strenge eisen van Guggenheim; en hieruit blijkt nog eens, dat deze eisen niet voortkomen uit experimenteel materiaal, maar uit onze onbekendheid met de vloeibare toestand.

We kunnen dit feit dus als basis gebruiken bij de beschouwing van mengsels evenals de regel van Trouton bij de beschouwing van zuivere vloeistoffen.

Het lijkt niet onmogelijk, dat deze twee empirische regels samenhangen nl.: a - de phaseruimte van vloeistofmoleculen wordt door ieder nieuw molecuul evenveel vergroot en b - het verschil in phaseruimte tussen moleculen in vloeistof en in damp is voor alle normale moleculen even groot. Een algemene vloeistoftheorie zal

deze moeten verklaren. Beide berusten erop, dat de „vrijheid“ der moleculen (in vele theorieën het vrije volume genoemd) in de vloeibare toestand onafhankelijk is van de vorm van het molecuul. Er is dus reden om de afwijkingen van de wet van Raoult in verband te brengen met de afwijkingen van de regel van Trouton althans wat de entropieterm in de wet van Raoult aangaat. Nu zal in hoofdstuk V een poging gedaan worden om afwijkingen van de regel van Trouton quantitatief te verklaren uit de orientatie der moleculen. Op dezelfde manier zal ook de partiele entropie van een component van een mengsel kunnen worden berekend, als we aannemen, dat deze „ideaal“ is, wanneer er geen orientatie is. De aanname is dus deze: Als er geen orientatie optreedt in de zuivere componenten, volgen beide de regel van Trouton; treedt er bovendien geen orientatie op in het mengsel, dan is de partiele entropie der componenten in het mengsel:

$$s = s_{\text{ideaal}} = s_0 - R \ln c \quad (3.5)$$

en dan moeten afwijkingen van de wet van Raoult uit de energieterm verklaard worden. In dit laatste geval hebben we te doen met een mengsel, dat door Hildebrand „regular solution“ wordt genoemd.

4 - Ik ben op deze kwestie wat dieper ingegaan, omdat eruit blijkt, dat men zonder goede vloeistoftheorie de allereenvoudigste wetten voor mengsels nog niet streng kan afleiden en ook omdat de meeste onderzoekers klakkeloos de aanname (3.5) maken, zonder zich af te vragen, of deze aanname gemotiveerd is en welke fouten er wellicht in hun conclusies kunnen optreden daardoor. Wat dat betreft, is Hildebrand het voorzichtigst, daar hij de aanname (3.5) motiveert door de aanname, dat er vrije verdeling (random distribution) der moleculen moet bestaan en daardoor ook zich uitdrukkelijk beperkt tot niet- of zwak-polaire moleculen. Het is overigens verwonderlijk, dat haast alle onderzoekers hun energiebeschouwingen niet aan calorische metingen hebben getoetst, doch steeds aan dampdrukmetingen e.d.; tengevolge van de onbekendheid der entropieterm is het onzeker, of ze wel energieën gemeten hebben waardoor alles op losse schroeven staat. Het wordt echter enigszins verklaard door het feit, dat de vrije energie (oplosbaarheid enz.) een practisch veel belangrijker grootte is dan

de theoretisch zo belangrijke mengwarmte. Dat in de enkele gevallen, waarin betrekking (3.5) gecontroleerd kon worden doordat zowel de vrije energie als de mengwarmte gemeten waren, deze betrekking niet opgaat, blijkt uit het volgende staatje:

Mengsel	W (cal)	K (cal)	S (cal/gr)	Litteratuur (44)	
				W	K
CH_3OH in C_6H_6	3450	1815	5,4	(1)	(2)
C_2H_5OH in id.	3650	1657	6,6	(1)	(2)
C_3H_7OH in id.	3800	1607	7,3	(1)	(2)
C_4H_9OH in id.	3900	1572	7,7	(1)	(2)
C_6H_{12} in id.	890	311		(1)	(2)
CCl_4 in id.	160	51,1		(3)	(2)
C_6H_6 in C_6H_{12}	750	325		(1)	(2)
C_6H_6 in CCl_4	120	93,0		(3)	(2)
CCl_4 in C_7H_{16}	170	90		(3)	(4)
C_7H_{16} in CCl_4	240	42		(3)	(4)

Hierin stelt W voor het warmte-effect per grammolecuul der eerste component geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning van die component, K de concentratie-loze vrije-energie-verandering (dus de gemeten waarde + $RT \ln c$) eveneens per grammolecuul der eerste component en geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning van die component. Bij kleine K -waarden worden de metingen ervan zeer onbetrouwbaar, daar K bepaald wordt uit de afwijking van de dampspanning van die, die berekend wordt voor een ideaal mengsel. Een kleine fout in de gemeten dampspanning geeft dan een grote fout in deze afwijking. Daarom is het zeer de vraag of de verschillen tussen W en K in de laatste 6 mengsels reëel zijn.

Samenvattend kunnen we van de mengentropie zeggen, dat tot dusver algemeen is aangenomen, dat deze gelijk is aan die in een ideaal mengsel, dat Guggenheim heeft aangetoond, dat deze aanname niet streng te bewijzen is, maar vervolgens andere aannamen heeft gemaakt, die eveneens niet te bewijzen zijn en bovendien geen fysische betekenis hebben. Ik meen te hebben aangetoond, dat aanname (3.5) redelijk is, daar zij steunt op het experimenteel gevonden feit, dat de wet van Raoult geldt bij grote verdunning, en op de regel van Trouton en dat afwijkingen ervan verwacht mogen worden om dezelfde reden als waarom ook afwij-

kingen van de regel van Trouton optreden. Een algemene vloeistoftheorie zal de wet van Raoult en de regel van Trouton moeten verklaren; een dergelijke theorie bestaat niet, maar ik zal in hoofdstuk V trachten de afwijkingen van deze wetten te verklaren onder de aanname, dat zij gelden voor normale vloeistoffen.

B - De energie van het mengen. Hier moeten we weer onderscheiden de concentratie-afhankelijkheid en de absolute grootte van de mengenergie.

5 - Men kan de concentratie-afhankelijkheid omzeilen door de mengenergie per mol van één component geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning van die component te beschouwen ($M_{\alpha\infty}$). Dat is de energie, die nodig is om een molecuul van zuivere vloeistof α in zuivere vloeistof β te brengen. Deze energie hangt alleen af van het verschil in wisselwerkingsenergie tussen de moleculen $\alpha - \alpha$ en $\beta - \beta$ enerzijds en $\alpha - \beta$ anderzijds. We kunnen altijd schrijven:

$$M_{\alpha\infty} = -E_{\alpha\alpha} - E_{\beta\beta}^{\alpha} + E_{\alpha\beta}^{\alpha}$$

Hierin is $E_{\alpha\alpha}$ de energie nodig om een molecuul α uit zuivere α te verdampen, $E_{\beta\beta}^{\alpha}$ de energie nodig om in zuivere β een holte te maken waarin een molecuul α kan worden opgenomen en $E_{\alpha\beta}^{\alpha}$ de energie die gewonnen wordt, wanneer het molecuul α in deze holte komt. Van deze grootheden zijn alleen $M_{\alpha\infty}$ en $E_{\alpha\alpha}$ direct meetbaar ($E_{\alpha\alpha}$ is nl. de verdampingswarmte van α), zodat de theorie het verband moet leggen tussen $E_{\beta\beta}^{\alpha}$ en $E_{\alpha\beta}^{\alpha}$ en meetbare grootheden als bv. de verdampingswarmte van β . Wanneer de α -moleculen dezelfde vorm en grootte hebben als de β -moleculen dan is $E_{\beta\beta}^{\alpha} = E_{\beta\beta}$ (de verdampingswarmte van β); immers dan moet in zuivere β een holte gemaakt worden ter grootte van een molecuul β en daarvoor moeten $\frac{1}{2} s$ contacten verbroken worden, als een β -molecuul s contacten heeft; maar om een β -molecuul te verdampen moeten er ook $\frac{1}{2} s$ contacten verbroken worden (of liever er worden er s verbroken, maar de na verwijdering van het β -molecuul overblijvende holte stort ineen onder het vormen van

$\frac{1}{2}$ s contacten), dus $E_{\beta\beta}^{\alpha} = E_{\beta\beta}^{\beta}$ ¹⁾). Wanneer de α en β moleculen verschillen in vorm of grootte, moet dit in rekening gebracht worden, doch de manier om dit te doen hangt ten nauwste samen met de manier om de concentratie-afhankelijkheid te beschouwen, zodat we dat probleem tegelijk daarmee aan het eind van dit hoofdstuk zullen bespreken. (Bovendien is het niet waar, dat de energie om een holte in zuiver β te maken, van grootte en vorm gelijk aan een molecuul β steeds even groot is als de energie nodig om een molecuul β te verdampen, want als het β -molecuul plaatsen van extra grote cohaesie-kracht bezit, dan zullen bij het verdampen van het molecuul dergelijke plekken losgemaakt moeten worden, terwijl ze bij het vormen van een holte aan elkaar kunnen blijven zitten. Bijvoorbeeld: brengen we een molecuul propaan in aethyl-alcohol, dan zal voor het vormen van een holte in de alcohol geen enkel *OH*-contact verbroken worden of, indien dat gebeurt, zal de vloeistof zich later heroriënteren onder energiewinst. Deze finesse zal ik hier over het hoofd zien, doch later quantitatief in rekening brengen).

Nu moet dus nog iets over $E_{\alpha\beta}$ aangenomen worden; doet men dit niet, dan komt de bepaling van de mengwarmte neer op de bepaling van $E_{\alpha\beta}$ zonder theoretische betekenis. De gebruikelijke aanname is nu:

$$E_{\alpha\beta} = \sqrt{E_{\alpha\alpha} E_{\beta\beta}}$$

Dit is reeds aangenomen door Berthelot en later door van der Waals, van Laar, Hildebrand en vele anderen, aanvankelijk zonder theoretische motivering. Dit was zeer onbevredigend, daar

¹⁾ Het schijnt vreemd, dat terwijl de macroscopische oppervlakte-spanning van een bol oppervlak groter is dan voor een hol oppervlak, hier gerekend wordt, dat de energie van het oppervlak van de bol gelijk is aan die van de holte. De tegenspraak is echter schijn: rekt men de energie per molecuul, dan zal deze voor een bol oppervlak groter zijn dan voor een hol, omdat ieder molecuul in een bol oppervlak gemiddeld meer vrije contactplaatsen heeft; rekt men echter per cm^2 , dan zal de oppervlakte-spanning voor beide gelijk zijn, want een cm^2 van beide bevat evenveel vrije contactplaatsen. In ons geval, waar 1 molecuul wordt losgemaakt uit een holte is dus de moleculaire oppervlakte spanning van de bol (i.c. 1 molecuul) $\pm 12 \times$ zo groot als die van de holte, doch doordat in het oppervlak van de holte ook 12 moleculen zitten, is de totale oppervlakte-energie van de bol gelijk aan die van de holte.

iedere afwijking van de theorie steeds verklaard kon worden door aan te nemen, dat $E_{\alpha\beta} \neq \sqrt{E_{\alpha\alpha} E_{\beta\beta}}$, een verder niet te controleren aanname. In hoofdstuk IV zal blijken uit het onderzoek van van Arkel, wanneer en waarom $E_{\alpha\beta} = \sqrt{E_{\alpha\alpha} E_{\beta\beta}}$ gesteld mag worden.

Van een geheel andere kant benaderden Bell en Martin ditzelfde probleem, nl. de theoretische voorspelling van de grootte van de mengenergie, waarbij zij tevens op elegante wijze de concentratieafhankelijkheid en het effect van verschillen in vorm en grootte van de moleculen omzeilden (49).

Zij nemen aan, dat bij de polaire verbindingen, die zij beschouwen, de cohaesiekrachten voornamelijk bepaald worden door dipoolkrachten (orientatie- en inductie-effect). Onder vereenvoudigende aannamen omtrent het inwendige elektrische veld in vloeistoffen kunnen zij een verband vinden tussen de energie, die nodig is om een molecuul van één vloeistof in een ander te brengen, en de dielectrische constanten van deze vloeistoffen, onverschillig of deze vloeistoffen mengsels zijn of enkelvoudige vloeistoffen en onverschillig van welke concentratie indien het mengsels zijn. Volgens hun theorie wordt de cohaesiekracht van een molecuul gekarakteriseerd door één constante nl. $\frac{\mu^2}{d^3}$ (μ is het dipoolmoment, d de

straal van het molecuul). Door nu de dampspanning van een bepaalde verbinding boven allerlei mengsels van bekende dielectrische constante te meten, uit deze dampspanningen het verschil in vrije energie van het betrokken molecuul in de twee vloeistoffen te berekenen en dit verschil gelijk te stellen aan het verschil in totale energie, konden zij nagaan of deze grootte inderdaad constant is. Zij vinden waarden voor de grootheden, die wel niet feilloos constant zijn, maar die toch een duidelijke correlatie tussen de mengenergie en de dielectrische constante laten zien. Nu is het onwaarschijnlijk, dat de door hun gevonden constante inderdaad gelijk is aan $\frac{\mu^3}{d^3}$, maar ook met een andere grootte kan men niet

meer verwachten dan een ruw verband, daar hun beschouwingen de volgende benaderingen bevatten:

a - In hun theorie wordt aangenomen, dat de vloeistof zich dielectrisch tegenover de zeer inhomogene moleculaire velden pre-

cies zo gedraagt als tegenover een homogeen electrisch veld. Daardoor kunnen zij principieel niet het effect van de asymmetrische ligging van de dipool verklaren, dat, naar in hoofdstuk IV en V zal blijken, bij de cohaesiekrachten een belangrijke rol speelt.

b - Zij bekijken slechts één kant van het probleem nl. de bijdragen van inductie- en orientatie-effect gezamenlijk tot de mengenergie, maar verwaarlozen de invloed van de dispersie-energie. Daardoor kunnen zij alleen succes verwachten bij grote dielectrische constanten, als dus de electrostatische termen in de wisselwerking overheersen; dit blijkt ook uit hun proeven; bij kleine dielectrische constanten wordt de overeenstemming minder. Nu wijzen eenvoudige cohaesie-beschouwingen er al op, dat de London-energie steeds een tamelijk grote bijdrage tot de cohaesie-energie levert en alleen is te verwaarlozen bij zeer polaire stoffen als *LiCl*. Bell en Martin kozen hun stoffen echter zodanig, dat wellicht de verschillen der London-energieën klein zijn.

c - Wanneer echter de electrostatische krachten groot zijn, zal de vloeistof van de niet-georienteerde structuur afwijken, waardoor de entropieterm in de vrije energie van belang wordt en daardoor is het niet meer geoorloofd de vrije energie quantitatief gelijk aan de totale energie te rekenen. Een algemene theorie van de grootte der mengenergie zal hun theorie als onderdeel moeten bevatten (hfdst. IV en V).

6 - Nu rest nog de bespreking van de manieren, waarop men getracht heeft de concentratie-afhankelijkheid van de thermodynamische eigenschappen van vloeistoffen te verantwoorden en direct hiermee in verband, hoe de grootte der mengenergie verandert, als de moleculen van verschillende soort verschillen in vorm en grootte. Als de moleculen gelijk zijn van vorm en grootte, is het duidelijk, hoe de mengwarmte van de concentratie afhangt (50).

In een mengsel van N_α moleculen α en N_β moleculen β verhouden zich de kansen op wisselwerking $\alpha-\alpha$ tot $\beta-\beta$ tot $\alpha-\beta$ als:

$$\frac{N_\alpha^2}{N_\alpha + N_\beta} : \frac{N_\beta^2}{N_\alpha + N_\beta} : \frac{2 N_\alpha N_\beta}{N_\alpha + N_\beta}$$

(Een nauwkeurige statistische afleiding wordt gegeven in hoofd-

stuk V par. 3). Hierbij is aangenomen, dat de moleculen vrij verdeeld zijn in de vloeistof, dus geen voorkeur hebben voor enig bepaald contact. De cohaesie-energie van het mengsel is dan:

$$\frac{N_a^2}{N_a + N_\beta} E_{aa} + \frac{N_\beta^2}{N_a + N_\beta} E_{\beta\beta} + \frac{2 N_a N_\beta}{N_a + N_\beta} E_{a\beta}$$

waarin E_{aa} en $E_{\beta\beta}$ de moleculaire verdampingswarmten zijn van zuivere α resp. β . De mengwarmte zal gelijk zijn aan het verschil in cohaesie-energie tussen het mengsel en de zuivere componenten, immers, men kan zich het mengsel gevormd denken door eerst de componenten te verdampen, waarbij de cohaesie-energie van de componenten verloren gaat, en vervolgens het mengsel te condenseren, waarbij de cohaesie-energie van het mengsel wordt gewonnen. De cohaesie-energie van de zuivere componenten is nu: $N_a E_{aa}$ voor N_a mol. α en $N_\beta E_{\beta\beta}$ voor N_β mol β . Dus de mengwarmte is:

$$\begin{aligned} M &= \frac{N_a^2}{N_a + N_\beta} E_{aa} - N_a E_{aa} + \frac{N_\beta^2}{N_a + N_\beta} E_{\beta\beta} - \\ &\quad - N_\beta E_{\beta\beta} + \frac{2 N_a N_\beta}{N_a + N_\beta} E_{a\beta} = \\ &= \frac{N_a N_\beta}{N_a + N_\beta} \left[- E_{aa} - E_{\beta\beta} + 2 E_{a\beta} \right] \quad (3.6) \end{aligned}$$

Wanneer $E_{a\beta} = \sqrt{E_{aa} E_{\beta\beta}}$, wordt dit vereenvoudigd tot:

$$M = - \frac{N_a N_\beta}{N_a + N_\beta} \left[\sqrt{E_{aa}} - \sqrt{E_{\beta\beta}} \right]^2 \quad (3.6a)$$

maar omdat deze nieuwe aanname geen principiële vereenvoudiging brengt en op het oogenblik nog niet te overzien is, in hoeverre zij geoorloofd is, zullen we (3.6) handhaven. Over de vraag of „random distribution” mag worden aangenomen, hebben Guggenheim en Hildebrand getwist. Wanneer het energieverval ($E_{aa} + E_{\beta\beta}$) $- 2E_{a\beta}$ klein is, vergeleken bij kT , is deze aanname ge-

oorloofd. Anders moeten met behulp van de formule van Boltzmann afwijkingen in rekening gebracht worden. Hildebrand ziet echter in, dat, als die afwijkingen groot worden, zij ook invloed op de entropie zullen hebben en hij koppelt zijn aanname dus vast aan de noodzakelijke aanname:

$$s = s_{\text{ideaal}}$$

7 - Hoe verandert nu de concentratie-afhankelijkheid, die in formule (3.6) gegeven wordt door $\frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha + N_\beta}$ en hoe verandert de constante $(-E_{\alpha\alpha} - E_{\beta\beta} + 2E_{\alpha\beta})$, wanneer de moleculen verschillen in vorm en grootte? Hierop zijn twee verschillende antwoorden gegeven: Het eerste antwoord komt in verschillende vormen van van Laar, Hildebrand, Scatchard (51, 52, 53). We zullen het voortaan de methode van van Laar noemen. Zij beschouwen in eerste instantie de verhouding der moleculaire volumina karakteristiek voor de beschrijving van de verandering. Het tweede antwoord komt van Langmuir en Butler (54, 55). Zij beschouwen het uitgaan van de moleculaire oppervlakken als de meest doeltreffende beschrijvingswijze.

Van Laar bouwt zijn betoog op de toestandsvergelijking van van der Waals. Terwijl de cohaesie-energie van een enkelvoudige vloeistof $= \frac{a}{v}$ (a is de van der Waalsse constante, v het moleculair volume), schrijft hij voor die van een mengsel: $\frac{A}{V}$, waarin A , de van der Waalsse a van het mengsel

$$A = N_\alpha^2 a_\alpha + 2N_\alpha N_\beta a_{\alpha\beta} + N_\beta^2 a_\beta$$

$$V = N_\alpha v_\alpha + N_\beta v_\beta$$

(in eerste benadering, ik heb deze op zich zelf niet noodzakelijke vereenvoudiging aangebracht om aansluiting te krijgen bij het volgende).

$$\text{en } a_{\alpha\beta} = \sqrt{a_\alpha a_\beta}$$

Het is duidelijk, dat hij met deze aannamen de mengenergie uit kan drukken in de cohaesie-energieën van de componenten en hun

moleculaire volumina. Hij vindt dan voor de mengwarmte per mol mengsel:

$$M = \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha r + N_\beta} \left[\sqrt{E_{\alpha\alpha}} - \sqrt{r E_{\beta\beta}} \right]^2 \quad (3.7)$$

waarin: $r = \frac{v_\alpha}{v_\beta}$, de verhouding der moleculaire volumina.

De formules worden gewoonlijk in een andere vorm gegeven, waarin v_α en v_β apart voorkomen. Ik prefereer echter deze vorm, omdat er uit blijkt, dat het alleen om de verhouding van de moleculaire volumina gaat. Het is moeilijk te doorzien, wat van Laar met zijn eerste aanname eigenlijk heeft aangenomen. Daar echter de toestandsvergelijking zelf feitelijk niet naar kleine volumina mag worden geëxtrapoleerd, schijnt deze aanname, waarin het volume quantitatief zo'n grote rol gaat spelen, zeer gevaarlijk. Hildebrand leidt formule (3.7) af op een wijze, die herinnert aan de afleiding van de toestandsvergelijking en aan zijn afleiding is beter dan aan die van van Laar te zien, welke aannamen (3.7) bevat. Hij neemt aan, dat de moleculen bolvormig zijn, echter van verschillende grootte. Hij gebruikt om de verdeling van de moleculen in de vloeistof te beschrijven de waarschijnlijkheids-functie $W(r)$ van Menke (56). $W(r)$ is een functie, die evenredig is met de kans op een afstand r van een gegeven molecuul een ander molecuul te vinden. Voor grote afstand is deze kans $\frac{N}{V}dV$, als dV het beschouwde volume-element is en $\frac{N}{V}$ het aantal moleculen per volume-eenheid. W is zo gekozen, dat bij grote afstand $W = 1$. Bij kleine afstand van een gegeven molecuul is de kans niet meer $\frac{N}{V}dV$, daar deze kans nu mede beïnvloed wordt door het feit, dat het beschouwde molecuul dichtbij zit. Menke beschrijft dit nu door voor het aantal moleculen in een volume-elementje dV op afstand r van een gegeven molecuul te schrijven:

$$\frac{N}{V}W(r)dV$$

waarin $W(r)$ dus van r afhangt. Bij gewone, ongeveer dichtgepakte vloeistoffen heeft $W(r)$ een duidelijk maximum voor de

afstand iets groter dan de middellijn van het molecuul en verder nog enige kleinere maxima. Het aantal moleculen op afstand tussen r en $r + dr$ van een gegeven molecuul wordt nu:

$$\frac{N}{v} \cdot 4\pi r^2 W dr$$

het totaal aantal binnen een bol met straal r :

$$\frac{N}{v} \int_0^r 4\pi r^2 W dr$$

Wanneer nu de moleculen gelijk volume hebben en W is ook gelijk voor beide moleculen en er is een vrije verdeling van de moleculen, dan vindt men gemakkelijk formule (3.6).

Hebben de moleculen ongelijk volume, dan moet men onderscheid maken tussen $W_{\alpha\alpha}$, de kans een molecuul α te vinden als functie van de afstand van een gegeven molecuul α , $W_{\alpha\beta}$, de kans een molecuul α te vinden op een bepaalde afstand van een gegeven molecuul β , $W_{\beta\alpha}$ en $W_{\beta\beta}$. De totale energie van een vloeistof is nu:

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi}{v} \frac{1}{2} N_\alpha^2 \int_0^\infty \epsilon_{\alpha\alpha} W_{\alpha\alpha} r^2 dr + \frac{4\pi}{v} \frac{1}{2} N_\beta^2 \int_0^\infty \epsilon_{\beta\beta} W_{\beta\beta} r^2 dr + \\ & \frac{4\pi \frac{1}{2} N_\alpha N_\beta}{v} \int_0^\infty \epsilon_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} r^2 dr + \frac{4\pi \frac{1}{2} N_\alpha N_\beta}{v} \int_0^\infty \epsilon_{\alpha\beta} W_{\beta\alpha} r^2 dr \end{aligned}$$

Hierin is $\epsilon_{\alpha\alpha} = \epsilon_{\alpha\alpha}(r)$ de energie van twee moleculen α op afstand r enz. Hildebrand zegt dan, dat de vorm van de W 's zal afhangen van de concentraties (immers als er veel grote moleculen in de vloeistof zitten, zullen alle afstanden gemiddeld groter zijn dan als er veel kleine inzitten). Dit geldt echter niet voor het eerste maximum van W en daar de energie toch voor het overgrote deel van het eerste maximum komt, mag men de W 's wel als onafhankelijk van de concentratie beschouwen. Daarop schrijft hij: (Solubility blz. 70 al. 4) „We should note further, that although $W_{\alpha\beta}$ and $W_{\beta\alpha}$ might appear to be different the number of α - β - and β - α -pairs is the same, hence

$$\int \varepsilon_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} r^2 dr = \int \varepsilon_{\alpha\beta} W_{\beta\alpha} r^2 dr$$

Vervolgens voert de aanname, dat $W(r)$ voor alle moleculen gelijk wordt, als we r uitdrukken in de r van het eerste maximum, hem tot formule (3.7).

Maar de geciteerde redenering is inexact, het moet mogelijk zijn dit zelfde (nl. dat er evenveel moleculen α op een afstand r van een molecuul β zijn, als moleculen β op een afstand r van een molecuul α), exact te bewijzen. Dat dit Hildebrand niet gelukt is, wijst erop, dat hier een zwakke plek in de redenering zit. Inderdaad zal een groot molecuul meer kleine moleculen op een afstand r om zich heen kunnen hebben dan een klein molecuul grote. Om nu toch van beide kanten redenerende hetzelfde aantal contacten $\alpha-\beta$ te krijgen, moet men precies onderzoeken hoeveel grote moleculen er in een bolschil $4\pi r^2$ rondom een klein molecuul kunnen en omgekeerd. Maar dan beschouwt men al het oppervlak van het molecuul als karakteristiek en komt men vanzelf tot de theorie van Langmuir, die hierna volgt. Deze zwakke plek in de theorie zou niet optreden, wanneer het er om ging de viriaalcoëfficiënt van een niet-ideaal gasmengsel te berekenen. We kunnen dus zeggen, dat de theorieën van van Laar en Hildebrand alleen gelden als de moleculen klein zijn vergeleken bij het volume, dat ze innemen, dus dat hun formules niet gelden voor de vloeistof-toestand. Daar komt nog bij, dat de beperking tot de bolvorm hier essentieel is, daar men anders niet kan spreken van een afstand tussen twee moleculen, zodat de theorie slechts zelden toegepast zou kunnen worden.

Deze twee grote bezwaren tegen de theorie van van Laar vallen weg bij die van Langmuir. Vóór ik echter deze bespreek wil ik nog even twee andere verdedigers van de theorie van van Laar noemen. Scatchard gaat in principe uit van dezelfde veronderstellingen als Hildebrand en komt danook eveneens uit op formule (3.7) (53). Heitler (57) beschouwt de vloeistof als een rooster met vaste roosterpunten, waarop naar willekeur α - en β -moleculen verdeeld zitten. Dit mag alleen, als de volumina der moleculen gelijk zijn en hij vindt danook formule (3.6). Hildebrand is hierbij vergeleken wel iets algemener, daar hij door W gelijk te stellen voor beide moleculen wel aanneemt, dat het mengsel en de

zuivere vloeistof steeds hetzelfde rooster hebben, maar door de integratie over alle waarden van W neemt hij een middelwaarde voor de energie over alle afwijkingen van de evenwichtsstand, wat zijn beeld iets minder star maakt dan dat van Heitler. Dat Heitler zijn theorie tracht toe te passen op moleculen van zeer verschillende vorm en grootte en met onsymmetrisch krachtveld (polaire stoffen) is echter totaal ongeoorloofd. Zijn theorie eist bv. dat alle concentratie-curven (mengwarmten, afwijkingen van de wet van Raoult enz.) symmetrisch zijn t.o.v. de molenbreuk $\frac{1}{2}$.

Langmuir noemt zijn theorie „The principle of independent surface action”. Voor deze theorie is het essentieel, dat de cohaesiekrachten op korte afstand werken, zodat alleen de atomen aan het oppervlak van het molecuul cohaesiekrachten op elkaar uitoefenen. In hoofdstuk IV zal blijken, dat deze aanname voor de verschillende voorkomende soorten cohaesiekrachten wel gemotiveerd is. Langmuir neemt nu aan, dat het krachtveld rondom een groep in een groot organisch molecuul onafhankelijk is van de rest van het molecuul. Wanneer dus bv. twee CH_2 -groepen elkaar raken, is de energiewinst altijd even groot, in welke moleculen deze groepen ook zitten. Hij spreekt dus principieel niet van de energie $\alpha-\alpha$, $\beta-\beta$ en $\alpha-\beta$ van contacten tussen twee moleculen, maar van de energieën van contacten tussen bepaalde groepen of delen van het oppervlak van het molecuul. De kans een bepaald molecuul te raken hangt niet af van de molenbreuk maar van de oppervlakte-fractie:

$$\frac{N_{\alpha} s_{\alpha}}{N_{\alpha} s_{\alpha} + N_{\beta} s_{\beta}}$$

waarin N_{α} en N_{β} de molenbreuken, s_{α} het oppervlak van de α -moleculen en s_{β} idem voor de β -moleculen. Bestaat nu het oppervlak der α -moleculen uit verschillende stukken bv. a en c en dat der β -moleculen uit b en d , dan zijn in een mengsel van α - en β -moleculen mogelijk de contacten $a-a$, $a-b$, $a-c$, $a-d$, $b-b$, $b-c$, $b-d$, $c-c$ en $c-d$ ieder met een bepaalde energie ϵ_{aa} , ϵ_{ab} , ϵ_{ac} enz.; ieder dezer contacten komt in het mengsel een bepaald aantal malen, afhankelijk van de ermee overeenkomende oppervlakte-fracties, voor. Het blijkt, dat de mengenergie van de concentratie afhangt door een factor, die de grootte der verschil-

lende oppervlakken bevat, terwijl de grootte der mengenergie wordt gegeven door een constante, die afhangt van de ϵ 's (de energieën, die bij elk soort contact vrij komen).

We zien hier enig verband met de uitkomsten van Hildebrand en van Laar, die ook vonden, dat de mengenergie een constante bevat, die afhangt van de grootte der energieën van elk soort contact, ($\alpha - \alpha$, $\alpha - \beta$ of $\beta - \beta$) maar die in de concentratie-afhankelijkheid de verschillende volumina laten optreden.

Totdusver heeft men nog niet aan de hand van experimenteel materiaal kunnen uitmaken, welke beschrijvingswijze het meest door experimenten wordt gesteund. Langmuir zelf schrijft over zijn formule: „Comparison with experimental data, particularly with the accurate data of Zawidski (43), shows, that even for liquids which depart considerably from Raoults law these equations, which involve only one adjustable constant, usually agree with the data within experimental error. In the case of mixtures in which the surfaces differ considerably the use of the surface fractions instead of the mole fractions are found to be thoroughly justified”. Quantitatieve argumenten worden hierover niet gegeven, zodat hiermee alleen gezegd is, dat het losmaken of toevoegen van grotere moleculen een grotere invloed heeft dan van kleinere moleculen. Dit kwalitatieve resultaat volgt echter ook uit de formules van van Laar en Hildebrand. Hiermee is nog niet uitgemaakt of het grotere volume of het grotere oppervlak het verschil veroorzaakt. Nu gebruikt Langmuir een zeer ruwe methode om het oppervlak te berekenen; hij berekent het moleculair volume, neemt aan, dat de moleculen dicht-gestapelde bollen zijn, en berekent daarna het oppervlak van die bollen. Voor langgerekte of platte moleculen is deze methode zeker niet geoorloofd. Daar is het oppervlak veel groter dan het berekende. Ook verder wordt de bruikbaarheid van de methode van Langmuir en zijn navolgers (59) zeer beperkt, doordat onwaarschijnlijke aannamen worden gemaakt, zo bv., dat ook in zeer polaire vloeistoffen als de alcoholen en water nog vrije verdeling heerst, dat in deze zeer polaire vloeistoffen de vrije energie van het mengen verminderd met $-RT \ln c$ steeds gelijk is aan de mengwarmte (er worden steeds dampspanningen gemeten) en dat de oppervlakte-energie kan worden gevonden uit de oppervlakte-spanning, wat neerkomt op de aanname van de wet van Ste-

fan (oppervlakte-spanning = $\frac{1}{2}$ verdampingswarmte, zie hierover 60). De formules van Butler en Harrower (92) zijn bovendien fout. Het feit, dat de theorie door de experimenten niet bevestigd wordt, bewijst danook niet, dat zij onhoudbaar zou zijn.

In hoofdstuk V zal aangetoond worden, dat diverse complicerende en incorrecte aannamen niet hoeven te worden gemaakt om de theorie van Langmuir te toetsen en daar zal tevens een methode worden aangegeven om uit experimenten te beslissen tussen de theorie van Langmuir en die van van Laar. Het zal dan blijken, dat de theorie van Langmuir, behalve dat hij niet de onlogische gedachtengang van die van van Laar bevat, ook door proeven meer gesteund wordt dan deze laatste.

HOOFDSTUK IV

COHAESIE-KRACHTEN

In een reeks artikelen in het Chemisch Weekblad beschreef van Arkel de drie effecten, die bijdragen tot de cohaesie-energie van vloeistoffen: 1 - Het orientatie-effect, volgens Keesom (61) optredend tengevolge van de richtende werking van de dipolen op elkaar.

2 - Het inductie-effect, volgens Debye (62) het gevolg van de polariserende werking van de dipool in een molecuul op de polariseerbaarheid van een ander.

3 - Het dispersie-effect, dat ontdekt werd door London (63) en dat het gevolg is van het feit, dat atomen volgens de golfmechanica snel met de tijd veranderende dipolen zijn, die, in elkaars nabijheid gebracht, elkaars oscillaties op een zodanige manier zullen beïnvloeden, dat ze elkaar aantrekken.

Voor de grootte van deze energieën geven de auteurs de volgende formules:

Voor de Keesom-energie:

$$K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6} \times \frac{1}{kT} \text{ als } kT \gg \frac{\mu^2}{r^3} \quad (4.1)$$

Voor de Debye-energie:

$$D = -\frac{2}{3} \frac{\alpha \mu^2}{r^6} \quad (4.2)$$

en voor de London-energie:

$$L = -\frac{3}{4} \frac{\varphi \alpha^2}{r^6} \quad (4.3)$$

hierin is μ het dipoolmoment, α de polariseerbaarheid, r de afstand der moleculen en φ een karakteristieke energie van de orde van grootte van de ionisatie-energie.

Deze formules gelden alleen voor de berekening van viriaalcoëfficiënten van niet-ideale gassen, aangezien erbij verondersteld wordt, dat de afstanden tussen de moleculen groot zijn vergeleken bij de afstanden tussen de ladingscentra in het molecuul. Dit is in vloeistoffen haast nooit het geval.

Qualitatief geven deze formules echter enige indruk van de grootheden, die bepalend zullen zijn voor de cohaesiekrachten in vloeistoffen. Geen cohaesietheorie is volledig, die niet alle drie effecten afzonderlijk beschouwt. Dit beperkt al dadelijk de toepasselijkheid van de in hoofdstuk III besproken theorieën van van Laar, Hildebrand en Langmuir, die geen onderscheid maken tussen deze drie en van Martin en Bell, die alleen de cohaesie-energie tengevolge van het dipoolmoment beschouwen.

Van fysieke zijde wordt wel eens geprobeerd de formules (4.1), (4.2) en (4.3) direct te gebruiken voor de berekening van verdampingswarmten. De langs deze weg gevonden resultaten hebben echter weinig betekenis doordat:

1 - de formules alleen streng gelden voor de berekening van viriaalcoëfficiënten (grote V en T)

2 - het onzeker is welke afstanden moeten worden ingevuld, bv. van de atoomcentra of van de molecuulcentra.

3 - ook al zou men weten, welke afstanden men moet nemen, dan nog kent men deze slechts zeer onnauwkeurig doordat de invloed van de thermische agitatie in de vloeistof onberekenbaar is.

Daar nu de afstanden tot de zesde macht in de formule komen, kan men met de formules zelfs de grootte-orde niet meer voorspellen. Het schijnt doeltreffender de energieën uit energetische data te berekenen.

Van Arkel is een systematisch onderzoek begonnen naar de bijdragen van elk der drie effecten tot de cohaesie-energie van vloeistoffen (64).

Voor men nog over een model van de moleculaire wisselwerking beschikte, had van Laar (65) al opgemerkt, dat de grootte a uit de vergelijking van van der Waals kan worden berekend uit bijdragen der atomen, waaruit het molecuul bestaat volgens

$$a = (\sum_i \sqrt{a_i})^2$$

waarin $\sqrt{a_i}$ de bijdrage van het i -de atoom.

Van Arkel merkte nu op, dat deze additiviteit van \sqrt{a} alleen geldt voor de London-energie en dat zij ook volgt uit de theorie van London. Verder gaf hij aan op welke wijze men rekening kan houden met de afscherming door andere atomen en door nu verder gebruik te maken van het feit, dat het kookpunt T_s voor de meeste verbindingen een zelfde aantal malen de kritische temperatuur is, nl. dat

$$T_{kr} = 1,6 T_s$$

kon hij het kookpunt van zeer veel dipoolvrije verbindingen tot op ongeveer 5° nauwkeurig berekenen. Hierbij kan worden opgemerkt, dat hij tengevolge van het feit, dat hij uitging van de theorie van van der Waals, formules kreeg, waarin het moleculair volume als een belangrijke grootte voor de bepaling van cohesie-energie optrad. Dit is echter het gevolg van de in hoofdstuk II beschreven, ongeoorloofde extrapolatie van de toestandsvergelijking naar het vloeistofgebied. Daar het kookpuntsvolume echter additief gesteld werd en op een evenredigheidsfactor na bepaald was, zou het resultaat niet veranderen, indien men i.p.v. het moleculair volume het moleculair oppervlak invoerde.

Wanneer het molecuul nu een dipool bevat, geldt, naar zonder meer is in te zien, de eenvoudige additiviteit niet meer. In een dergelijk geval kan men de bijdrage van de London-energie tot het kookpunt berekenen en van het gemeten kookpunt aftrekken. Het verschil wordt dan veroorzaakt door Debye- en Keesom-energie. Van Arkel liet zien (66), dat voor moleculen, die nog bij benadering aan de eisen voor de geldigheid van (4.2) voldoen, (bolvormige moleculen, afstand der ladingscentra \ll afstand der moleculen) dit verschil formule (4.2) volgt, zodat bij deze moleculen, bv. CCl_3CH_3 , $CCl_2(CH_3)_2$, $CCl(CH_3)_3$ en CCl_3NO_2 het verschil aan Debye-energie moet worden toegeschreven.

Voor zeer veel andere verbindingen kon het kookpunt niet meer quantitatief worden berekend, maar de verschillen in kookpunten bv. tussen verbindingen met gelijke London-energie of met een bepaald verschil in London-energie konden in zeer veel gevallen

worden voorspeld en steeds was het mogelijk deze te verklaren zonder dat nieuwe aannamen over de cohaesie-energie hoefden te worden gemaakt.

Als belangrijke resultaten van dit onderzoek zijn nog te vermelden de volgende feiten:

1 - Wanneer het molecuul geen „ideaal” dipool-molecuul is (bolvormig, afstand ladingscentra \ll afstand moleculen), dan speelt de plaats van de dipool een veel belangrijker rol dan de grootte van het dipool-moment.

2 - Wanneer een molecuul meerdere polaire groepen bevat, dan vindt men de bijdrage van de polariteit in de cohaesie-energie (dus de Debye- en Keesom-bijdragen) door de bijdragen van elk der beide dipolen bij elkaar op te tellen. Pas in tweede benadering is het totale dipoolmoment van belang. Hieruit volgt nog: als een molecuul geen dipoolmoment heeft, maar wel polaire groepen (zoals bv. para-dichloorbenzeen, pyrazine, alle symmetrische transverbindingen en ook benzeen zelf), dan vindt men in de cohaesie-energie een dipoolbijdrage van dezelfde grootte als de som der bijdragen van elk der partiële dipolen.

Stevens (67) heeft op sommige punten deze cohaesie-beschouwingen verfijnd. Hij bracht bv. in rekening de verandering, die de polariseerbaarheid van een atoom ondergaat, wanneer het in een ander veld komt. Deze verandering uit zich volgens de formule van London (4.1) ook in het kookpunt en het lukte hem deze verandering quantitatief in rekening te brengen bij methaan-derivaten en andere verbindingen met een centraal atoom omringd door 4 of 3 andere atomen. Zijn berekeningen stelden hem in staat nauwkeurig na te gaan, in welke verbindingen het centraal atoom niet geheel wordt afgeschermd en hoeveel invloed dat heeft op het kookpunt.

Al deze onderzoeken wijzen er op, dat de cohaesiekrachten in vloeistoffen van alle drie soorten op korte afstand werken, dus oppervlaktewerkingen tussen de moleculen zijn.

Ten slotte heeft van Arkel zijn beschouwingen ook uitgebreid tot mengsels (68).

Ter vereenvoudiging stellen we eerst de moleculaire volumina gelijk. Uit de additiviteit van \sqrt{a} voor niet-polaire verbindingen volgt direct, dat voor de London-energie geldt:

$$L_{\alpha\beta} = \sqrt{L_{\alpha} L_{\beta}}$$

Hieruit volgt dan direct voor de mengenergie formule (3.6 a):

$$M = - \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{N_{\alpha} + N_{\beta}} (\sqrt{L_{\alpha}} - \sqrt{L_{\beta}})^2 \quad (3.6 a)$$

Maar dit geldt alleen, als beide verbindingen niet polair zijn. Bevat één der beide componenten een dipoolmoment, dan komt er een Debye- en een Keesom-bijdrage bij in de mengenergie. Zetten we nu eens tastenderwijs:

$$D_{\alpha\beta} = \sqrt{D_{\alpha} D_{\beta}} \quad \text{en} \quad K_{\alpha\beta} = \sqrt{K_{\alpha} K_{\beta}}$$

dan krijgen we voor de mengenergie:

$$M = - \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{N_{\alpha} + N_{\beta}} (\sqrt{L_{\alpha}} - \sqrt{L_{\beta}})^2 + (\sqrt{D_{\alpha}} - \sqrt{D_{\beta}})^2 + (\sqrt{K_{\alpha}} - \sqrt{K_{\beta}})^2 \quad (4.4)$$

We zien hieruit, dat er des te minder energie nodig zal zijn voor het mengen, naarmate de bijdragen tot de cohaesie-energie van elk der moleculen meer aan elkaar gelijk zijn. Hiermee is dus voor het eerst een verklaring gegeven van het reeds aan de Romeinen bekende feit, dat „Similia similia solvunt”.

Pogingen om (4.4) quantitatief toe te passen stuiten echter op grote moeilijkheden bv.:

1 - Zou volgens (4.4) de mengwarmte altijd negatief moeten zijn, wat niet klopt met de ervaring.

2 - Bleek uit een onderzoek van van Arkel en Vles (69) over de oplosbaarheid van gechlorde aethaanderivaten in water, dat, terwijl de oplosbaarheden kwalitatief formule (4.4) volgen, de mengwarmten, waarvoor de theorie tenslotte gemaakt is, in het geheel niet met de theorie kloppen, zelfs in de buurt van 20° vaak = 0 worden. Dat wijst erop, dat de entropie bij het mengproces een belangrijke rol speelt.

In het volgende hoofdstuk zal besproken worden, welke verijningen nodig zijn om quantitatief iets te kunnen zeggen over mengbaarheden en mengwarmten.

HOOFDSTUK V

UITBREIDING VAN DE THEORIE

Bij de bestudering van mengsels stuiten we blijkens het voorgaande op drie problemen:

1 - Hoe hangt de mengenergie af van de concentratie (bij gegeven grootte der mengenergie), speciaal: wat is de invloed van de verschillende vorm en grootte der moleculen op deze concentratie-afhankelijkheid?

2 - Hoe hangt de grootte der mengenergie samen met de cohaesie-energieën of andere meetbare grootheden der componenten?

3 - De mengentropie.

Van deze drie problemen interesseert ons eigenlijk alleen het tweede, maar daar we bij het gebruiken van experimentele gegevens steeds met alle drie te maken hebben, moeten we ook voor de andere twee gefundeerde aannamen maken. Wanneer we alleen calorisch gemeten mengwarmten zouden beschouwen, zouden we met 3 niets te maken hebben. Het is echter gebleken, dat er te weinig metingen van mengwarmten zijn gedaan om een algemene theorie op te bouwen, terwijl er een groot aantal dampdrukken, verdelingscoëfficiënten en oplosbaarheden zijn bepaald, en, daar deze grootheden ook practisch van meer belang zijn dan de mengwarmten, zal ik ook de entropie in de nu volgende beschouwingen betrekken.

1 - *Concentratie-afhankelijkheid, invloed vorm en grootte.*

a - vrije verdeling der moleculen, geen energetisch sterk bevoordeelde contacten.

In hoofdstuk III werd gezegd, dat ieder het erover eens is, dat, als de moleculen gelijk zijn van vorm en grootte de mengenergie

in afhankelijkheid van de concentratie kan worden geschreven als:

$$M = \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} K \quad (5.1)$$

Grafisch voorgesteld geeft dit de curve *a* van fig. 6. Is nu het α -molecuul echter zeer veel groter dan het β -molecuul, dan zal een molecuul α meer invloed hebben op de energie dan een molecuul β . De curve zal niet langer symmetrisch zijn, maar haar top zal ergens liggen, waar $N_\alpha > N_\beta$ (curve *b*).

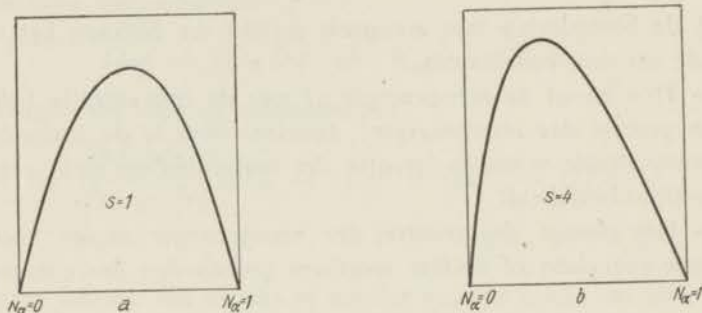


Fig. 6. De afhankelijkheid der mengwarmte van de concentratie: *a* voor moleculen van gelijk oppervlak, *b* voor moleculen met verhouding der oppervlakken = 4.

Van Laar, Hildebrand e.a. zeggen nu, dat de verhouding der volumina hiervoor aansprakelijk is:

$$M = \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha \frac{v_\alpha}{v_\beta} + N_\beta} K \quad (5.2)$$

waarin de v 's de moleculaire volumina.

Langmuir stelt de verhouding der moleculaire oppervlakken aansprakelijk voor de asymmetrie; uit zijn theorie kan men de volgende formule voor de mengwarmte afleiden:

$$M = \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha \frac{s_\alpha}{s_\beta} + N_\beta} K \quad (5.3)$$

waarin de s -en de moleculaire oppervlakken.

De afleiding is als volgt: Als het α -molecuul een oppervlak s_α heeft en het β -molecuul een oppervlak s_β , dan bevindt zich in een grammolecuul mengsel, waarin de molenbreuken N_α en N_β zijn, een totaal oppervlak groot $N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta$. De kans in deze vloeistof een molecuul α te raken is:

$$\frac{N_\alpha s_\alpha}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta}$$

die om een molecuul β te raken:

$$\frac{N_\beta s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta}$$

De $N_\alpha s_\alpha$ α -oppervlakken zullen $\frac{1}{2} \frac{N_\alpha^2 s_\alpha^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta}$ contacten met

andere α -oppervlakken en $\frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta}$ contacten $\alpha - \beta$ maken.

De factor $\frac{1}{2}$ dient om te voorkomen, dat er contacten dubbel geteld worden. In par. 3 van dit hoofdstuk zal een statistische afleiding gegeven worden die, exacter, hetzelfde geeft. Het aantal

contacten $\beta - \beta$ zal evenredig zijn met $\frac{1}{2} \frac{N_\beta^2 s_\beta^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta}$

Als nu de energie van een contact $\alpha - \alpha = E'_{\alpha\alpha}$, van een contact $\alpha - \beta = E'_{\alpha\beta}$ en van een contact $\beta - \beta = E'_{\beta\beta}$, dan is de cohaesie-energie van het mengsel:

$$\frac{1}{2} \frac{N_\alpha^2 s_\alpha^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E'_{\alpha\alpha} + \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E'_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \frac{N_\beta^2 s_\beta^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E'_{\beta\beta}$$

Tussen $E'_{\alpha\alpha}$ en $E_{\alpha\alpha}$ de verdampingswarmte van zuivere α moet verband bestaan. Laten we N_β tot nul naderen, dan nadert de cohaesie-energie van het mengsel tot:

$$\frac{1}{2} \frac{N_\alpha^2 s_\alpha^2}{N_\alpha s_\alpha} E'_{\alpha\alpha} = (\text{als } N_\beta \rightarrow 0) \frac{1}{2} s_\alpha E'_{\alpha\alpha} = E_{\alpha\alpha}$$

Dus $E'_{\alpha\alpha} = \frac{2E_{\alpha\alpha}}{s_\alpha}$ en $E'_{\beta\beta} = \frac{2E_{\beta\beta}}{s_\beta}$.

Verder wordt de mengwarmte gevonden door de energie te berekenen nodig voor het verdampen van de zuivere bestanddelen

en deze af te trekken van de energie, die gewonnen wordt bij de condensatie van het mengsel.

De energie, nodig voor het verdampen van de componenten = $N_\alpha E_{aa} + N_\beta E_{\beta\beta}$.

De mengwarmte is dus:

$$\begin{aligned}
 M &= -N_\alpha E_{aa} - N_\beta E_{\beta\beta} + \frac{N_\alpha^2 s_\alpha E_{aa}}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E_{a\beta} + \\
 &\quad \frac{N_\beta^2 s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E_{\beta\beta} \\
 &= -\frac{N_\alpha N_\beta s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E_{aa} + \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E_{a\beta} + \\
 &\quad \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} E_{\beta\beta} \\
 &= -\frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} \left[s_\beta E_{aa} - s_\alpha s_\beta E_{a\beta} + s_\alpha E_{\beta\beta} \right]
 \end{aligned}$$

Delen we, om te laten zien, dat het alleen gaat om de verhouding der oppervlakken: $s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$, teller en noemer door s_α , dan komt er:

$$M = -\frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} (E_{aa} - s_\alpha E'_{a\beta} + s E_{\beta\beta})$$

Hierin is $(E_{aa} - s_\alpha E'_{a\beta} + s E_{\beta\beta}) = K'$, een van de concentratie onafhankelijke constante, dus we hebben nu gevonden:

$$M = -\frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} K' \quad (5.3)$$

waarin $s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$

Stellen we nu ook nog $E'_{a\beta} = \sqrt{E'_{aa} E'_{\beta\beta}}$, dus de energie van een $\alpha - \beta$ -contact gelijk het geometrisch gemiddelde van de energieën van een $\alpha - \alpha$ en een $\beta - \beta$ -contact, dan is:

$$E'_{\alpha\beta} = \sqrt{E'_{\alpha\alpha} E'_{\beta\beta}} = \sqrt{2 \frac{E_{\alpha\alpha}}{s_\alpha} 2 \frac{E_{\beta\beta}}{s_\beta}} = 2 \sqrt{\frac{E_{\alpha\alpha} E_{\beta\beta}}{s_\alpha s_\beta}}$$

dus:

$$M = - \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} \left(E_{\alpha\alpha} - 2 \sqrt{s E_{\alpha\alpha} E_{\beta\beta}} - s E_{\beta\beta} \right)$$

$$= - \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} \left(\sqrt{E_{\alpha\alpha}} - \sqrt{s E_{\beta\beta}} \right)^2 \quad (5.4)$$

$$\text{waarin } s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$$

Deze formule toont duidelijk het verschil met de formule van Hildebrand:

$$M = - \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha r + N_\beta} \left(\sqrt{E_{\alpha\alpha}} - \sqrt{r E_{\beta\beta}} \right)^2 \quad (5.5)$$

$$\text{waarin } r = \frac{v_\alpha}{v_\beta}$$

Wanneer de moleculen gelijk zijn van vorm en grootte, is $s=r=1$ en dan geven formule (5.2) en (5.3) beide (5.1). Zijn ze echter ongelijk van vorm en grootte, dan is volgens Hildebrand e.a. de verhouding der moleculaire volumina in eerste instantie verantwoordelijk voor afwijkingen van (5.1), volgens Langmuir de verhouding der moleculaire oppervlakken.

Uit (5.4) en (5.5) blijkt, dat als de moleculen verschillen in vorm en grootte, ook de waarde van de constante K in de volumetheorie anders is dan in de oppervlakken-theorie. Men zou dus tussen deze theorieën kunnen beslissen op grond van de absolute grootten der mengwarmten. Dit is echter een onzekere weg, daar de constante K de energie $E'_{\alpha\beta}$ bevat en die is alleen in bijzondere gevallen $= \sqrt{E'_{\alpha\alpha} E'_{\beta\beta}}$.

In die gevallen, waarin dat niet het geval is, gelden echter nog wel (5.2) en (5.3). Deze vertonen dezelfde concentratie-afhankelijkheid als (5.5) en (5.4), zodat de zekerste weg om te beslissen tussen de volume- en de oppervlakken-theorie schijnt te zijn door

onderzoek van de concentratie-afhankelijkheid van gemeten mengwarmten.

Nu bestaat in het algemeen één molecuul uit verschillende soorten oppervlak (bv. alifatisch opp., *Cl*-opp., *O*-opp. enz.) dus $E_{\alpha\alpha}$, $E_{\beta\beta}$ en $E'_{\alpha\beta}$ zijn weer samengesteld uit bijdragen van contacten van verschillende soort.

Het mooie is nu, dat, hoe ook de E 's zijn, en hoe samengesteld de oppervlakken ook zijn, bij vrije verdeling der oppervlakken de concentratie-afhankelijkheid der mengwarmte steeds gegeven wordt door:

$$M = \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{N_{\alpha} s + N_{\beta}} K \quad (5.3)$$

waarin s de verhouding der totale oppervlakken.

Dit is als volgt te bewijzen:

Stel, dat het α -molecuul bestaat uit oppervlakken s_1, \dots, s_i, \dots en het β -molecuul uit oppervlakken s_1, \dots, s_k, \dots ; dan zal in een mengsel van N_{α} moleculen α en N_{β} moleculen β in totaal een oppervlakte:

$$= N_{\alpha} \sum_i s_i + N_{\beta} \sum_k s_k = N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}$$

aanwezig zijn. Hierin is dus Σ_{α} het totale oppervlak van een α -molecuul, Σ_{β} dat van een β -molecuul.

Er zullen nu contacten $i-i$, $i-j$, $i-k$, $k-l$, $k-k$ enz. gevormd worden. De kans op een contact $i-i$ is:

$$\frac{1}{2} \frac{N_{\alpha}^2 s_i^2}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}}$$

die op een contact $i-j$ is:

$$\frac{N_{\alpha}^2 s_i s_j}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}}$$

en die op een contact $i-k$:

$$\frac{N_{\alpha} N_{\beta} s_i s_k}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}}$$

de cohaesie-energie van het mengsel bevat daardoor termen van de soort:

$$\frac{N_{\alpha} N_{\beta} s_i s_k}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}}$$

voor contacten tussen ongelijke moleculen, van de soort:

$$\frac{N_{\alpha}^2 s_i s_j}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}} \epsilon_{ij}$$

voor contacten tussen ongelijke oppervlakken van gelijke moleculen en van de soort:

$$\frac{1}{2} \frac{N_{\alpha}^2 s_i^2}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}} \epsilon_{ii}$$

voor contacten tussen gelijke oppervlakken van gelijke moleculen. Om hieruit de mengenergie te vinden, moeten we de energie nodig om N_{α} mol. α en N_{β} mol. β te verdampen, er af trekken. In zuiver α of β komen alleen contacten voor van de laatste twee soorten. De cohaesie-energie van de zuivere componenten bevat daardoor de termen:

$$\frac{s_i s_j}{\Sigma_{\alpha}} \epsilon_{ij}$$

voor contacten tussen ongelijke oppervlakken en

$$\frac{1}{2} \frac{s_i^2}{\Sigma_{\alpha}} \epsilon_{ii}$$

voor contacten tussen gelijke oppervlakken.

In de mengwarmte krijgt dus ϵ_{ik} de coëfficiënt:

$$\frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{N_{\alpha} \Sigma_{\alpha} + N_{\beta} \Sigma_{\beta}}$$

(deze blijft onveranderd, daar ε_{ik} niet in de zuivere componenten voorkomt), ε_{ij} de coëfficiënt:

$$\begin{aligned} \frac{N_a^2 s_i s_j}{N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta} - N_a \frac{s_i s_j}{\Sigma_a} \\ = \frac{N_a^2 s_i s_j \Sigma_a - N_a^2 s_i s_j \Sigma_a - N_a N_\beta s_i s_j \Sigma_\beta}{(N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta) \Sigma_a} \\ = \frac{N_a N_\beta}{N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta} \times \frac{\Sigma_\beta}{\Sigma_a} s_i s_j \end{aligned}$$

en ε_{ii} de coëfficiënt: $\frac{1}{2} \frac{N_a^2 s_i^2}{N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta} - \frac{1}{2} N_a \frac{s_i^2}{\Sigma_a}$

wat geeft, geheel als boven:

$$\frac{N_a N_\beta}{N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta} \times \frac{\Sigma_\beta}{2 \Sigma_a} s_i^2$$

alle termen in de mengwarmte zien er dus uit als:

$$\frac{N_a N_\beta}{N_a \Sigma_a + N_\beta \Sigma_\beta} k_i$$

waarin k_i een van de concentratie onafhankelijke constante.

Het is duidelijk, dat de coëfficiënten van de energieën der $\bar{k} - \bar{k}$ en $\bar{k} - \bar{l}$ -contacten dezelfde vorm hebben, daar voor $\bar{k} - \bar{k}$ hetzelfde geldt als voor $i - i$ als we α en β verwisselen en evenzo voor $\bar{k} - \bar{l}$ hetzelfde als voor $i - j$; de coëfficiënten blijken nu een zodanige vorm te hebben, dat ze hetzelfde blijven bij verwisseling van α en β . Delen we teller en noemer van deze coëfficiënten door Σ_β en stellen we weer $\frac{\Sigma_a}{\Sigma_\beta} = s$, de verhouding der totale oppervlakken, dan wordt de mengwarmte:

$$M = \frac{N_a N_\beta}{N_a s + N_\beta} \sum \frac{K_i}{\Sigma \beta} = \frac{N_a N_\beta}{N_a s + N_\beta} K \quad (5.3) \quad s = \frac{\Sigma \alpha}{\Sigma \beta}$$

Dus (5.3) blijft geldig, hoe samengesteld de moleculaire oppervlakken ook zijn.

Nu de volume- en de oppervlakken-theorie zijn samengevat in twee eenvoudige vergelijkbare formules (5.2) en (5.3)

$$M = \frac{N_a N_\beta}{N_a r + N_\beta} K \quad r = \frac{v_a}{v_\beta} \quad (5.2)$$

$$M = \frac{N_a N_\beta}{N_a s + N_\beta} K \quad s = \frac{s_a}{s_\beta} \quad (5.3)$$

kunnen we op grond van experimenten beslissen tussen deze twee theorieën. Daartoe moeten we van experimenteel bepaalde mengwarmtecurven de asymmetrie ontleden, want de asymmetrie dezer curven wordt veroorzaakt, doordat s of r van 1 verschillen (fig. 6). Deze ontleding gaat het best op de volgende manier: men beschouwt de verhouding van de waarden der mengwarmten bij concentraties symmetrisch t.o.v. de molenbreuk $\frac{1}{2}$ dus bij 0,1 en 0,9, bij 0,2 en 0,8 enz. Is de curve symmetrisch, dan zijn deze verhoudingen = 1. De afwijking van 1 is een maat voor de asymmetrie van de curve. In de formules (5.2) en (5.3) is deze verhouding:

$$\frac{M}{M'} = \frac{N_a N_\beta}{N'_a N'_\beta} \times \frac{N'_a x + N'_\beta}{N_a x + N_\beta}$$

doch daar N_a en N'_a symmetrisch t.o.v. $\frac{1}{2}$ liggen, is $N_a = N'_\beta$ en $N_\beta = N'_a$ dus:

$$\frac{M}{M'} = \frac{N_\beta x + N_a}{N_a x + N_\beta} = \frac{x + \frac{N_a}{N_\beta}}{\frac{N_a}{N_\beta} x + 1}$$

Hierin is x de enige onbekende. Opgelost uit deze vergelijking, is deze:

$$x = \frac{R - Q}{RQ - 1} \quad (5.6)$$

waarin $R = \frac{N_\alpha}{N_\beta}$ de verhouding der molenbreuken en $Q = \frac{M}{M'}$, de verhouding der mengwarmten bij deze molenbreuken. Volgens (5.2) zou x gelijk aan de uit de dichtheden te berekenen verhouding der moleculaire volumina zijn. Volgens (5.3) moet x alleen maar constant zijn door het hele concentratie-gebied.

Ik heb het werk van Hirobe (70) op deze wijze onderzocht. Het resultaat staat in tabel II.

TABEL II.
De asymmetrie van enige mengwarmte-curven.

Systeem	$\frac{v_\alpha}{v_\beta}$	$R = \frac{N_\alpha}{N'_\alpha}$	M	M'	s
$C_6H_6 - CS_2$	1.47	9	44.2	55.1	1.34
		4	80.0	94.4	1.34
		$2\frac{1}{3}$	107.1	120.0	1.36
		1.5	125.2	132.4	1.31
$C_{10}H_{16}$ (pineen) — CS_2	2.63	9	23.2	48.2	2.55
		4	44.6	75.4	2.48
		$2\frac{1}{3}$	63.6	89.4	2.49
		1.5	78.8	93.2	2.46
$CCl_4 - CS_2$	1.60	9	25.2	32.0	1.34
		4	45.6	54.8	1.36
		$2\frac{1}{3}$	60.9	68.7	1.36
		1.5	70.8	75.2	1.34
$CHCl_3 - CS_2$	1.33	9	42.0	51.6	1.32
		4	76.8	89.6	1.30
		$2\frac{1}{3}$	103.8	115.2	1.34
		1.5	121.6	128.0	1.30
$C_2H_4Br_2 - CS_2$	1.43	9	57.6	82.1	1.56
		4	106.4	139.2	1.57
		$2\frac{1}{3}$	145.2	173.7	1.57
		1.5	172.8	189.2	1.59

Systeem	$\frac{v_\alpha}{v_\beta}$	$R = \frac{N_\alpha}{N'_\alpha}$	M	M'	s
$CCl_4 - CHCl_3$	1.24	9	18.3	21.7	1.24
		4	33.4	37.6	1.22
		$2\frac{1}{3}$	44.7	48.0	1.20
		1.5	52.0	53.2	1.12
$C_2H_4Br_2 - CCl_4$	1.13	9	41.9	45.8	1.12
		4	75.8	80.5	1.11
		$2\frac{1}{3}$	101.3	104.4	1.08
		1.5	117.2	118.8	1.07
$C_6H_6 - CCl_4$	0.92	9	8.8	10.1	1.19
		4	15.8	17.4	1.17
		$2\frac{1}{3}$	21.3	22.5	1.17
		1.5	24.8	25.2	1.08
$C_{10}H_{16} - C_6H_6$	1.79	9	51.0	79.4	1.75
		4	95.2	132.4	1.74
		$2\frac{1}{3}$	131.1	163.5	1.76
		1.5	157.6	176.0	1.76
aethylacetaat — C_6H_6	1.10	9	8.6	8.5	0.98
		4	15.2	15.0	0.98
		$2\frac{1}{3}$	19.8	19.8	1.00
		1.5	22.4	22.4	1.00

Ik nam steeds de waarden: $N_\alpha = 0,9$, $N'_\alpha = 0,1$ dus $R = 9$, $N_\alpha = 0,8$, $N'_\alpha = 0,2$ dus $R = 4$, $N_\alpha = 0,7$, $N'_\alpha = 0,3$ dus $R = 2\frac{1}{3}$ en $N_\alpha = 0,6$, $N'_\alpha = 0,4$ dus $R = 1,5$. De waarden voor $R = 1,5$ zijn echter minder betrouwbaar, doordat, naarmate men dichter bij $N_\alpha = \frac{1}{2}$ komt, de teller en noemer van (5.6) naar nul naderen ($R \rightarrow Q$ en $RQ \rightarrow 1$). De tabel spreekt duidelijk ten gunste van de oppervlakkentheorie. We zien, dat het getal, dat volgens de volumetheorie gelijk moet zijn aan de volume-verhouding en volgens de oppervlakken-theorie alleen maar een constante moet zijn, inderdaad een constante is en lang niet altijd gelijk aan de volume-verhouding. Doordat de volume-verhouding soms ongeveer gelijk is aan de oppervlakken-verhouding en doordat een molecuul met een groot oppervlak meestal ook een groot volume heeft, waardoor kwalitatief de afwijkingen in dezelfde richting, liggen als vol-

gens de volume-theorie, daardoor heeft deze theorie zich zo lang kunnen handhaven. Deze quantitative onderzoeking geeft ook een paar fraaie voorbeelden van gevallen, waar de volume-theorie ook kwalitatief verkeerd uitkomt nl. in het mengsel $CCl_4 - C_6H_6$, waarin het CCl_4 het grootste volume doch het C_6H_6 het grootste oppervlak heeft, wat ook heel begrijpelijk is, als we bedenken, dat het CCl_4 -molecuul bolrond en het C_6H_6 -molecuul plat is; het mengsel benzeen-aethylacetaat vertoont een symmetrische curve, terwijl de verhouding der moleculaire volumina niet $= 1$ is.

Hiermee is wel aangetoond, dat in de vloeistof het volume niet een even belangrijke rol speelt als in de theorie van van der Waals voor niet-ideale gassen en dat in plaats van het volume het oppervlak der moleculen in de vloeistof van belang is. Het is jammer, dat met het oppervlak een nieuwe onbekende in de vergelijkingen binnensluipt. Men kan hem bepalen als boven uit de concentratieafhankelijkheid van de mengwarmte, echter niet vermijden door de mengwarmte per mol α , geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning van α te berekenen. Immers:

$$M_{\alpha\infty} = K \text{ en } M_{\beta\infty} = \frac{K}{s}$$

dit blijkt gemakkelijk, als men in (5.3) door de ene molenbreuk deelt (per mol α) en de andere tot 1 laat naderen. De officiële weg nl. (5.3) differentieren naar het aantal mol van de ene soort en het resultaat uitrekenen voor het geval de molenbreuk van de andere soort $= 1$, geeft hetzelfde resultaat. We zien hier dus aan, dat de verhouding der mengwarmten bij oneindige verdunning gelijk is aan de verhouding der oppervlakken.

b - Geen vrije verdeling der oppervlakken. De bovenstaande formules gelden alleen, als er geen energie van de orde van kT gewonnen wordt, als twee bepaalde oppervlakken elkaar raken. Dan veranderen de kansberekeningen doordat de Boltzmann-factor moet worden ingevoerd voor elk contact. In het meest algemene geval moet men om nu nog de concentratieafhankelijkheid van de mengenergie te berekenen van ieder partieel oppervlakje de grootte weten en van ieder mogelijk contact de energie. Deze berekeningen worden al gauw zeer gecompliceerd doordat er zoveel mogelijke contacten ontstaan. Voor een extreem geval van alco-

holen in koolwaterstoffen, waarbij de energie-winst bij de associatie van twee *OH*-oppervlakken zo groot is (5300 cal), dat de Boltzmannfactor $\gg 1$ mag worden aangenomen en dat de alcohol practisch voor 100 % is geassocieerd in zuivere toestand, heb ik het type van de curve berekend en in overeenstemming gevonden met het experiment (71).

2 - De grootte van de mengwarmte.

Iets over de grootte van de mengwarmte zeggen, betekent de grootte van de mengwarmte in verband brengen met de verdampingswarmte der componenten. Daartoe moet men een aanname maken over het verband tussen de wisselwerkingenergie $\alpha-\beta$ enerzijds en die tussen $\alpha-\alpha$ en $\beta-\beta$ anderzijds. Van Laar, Hildebrand e.a. deden dat door te stellen:

$$a_{\alpha\beta} = \sqrt{a_{\alpha} a_{\beta}} \quad (5.7)$$

waarin a de constante van van der Waals. Van Arkel wees erop, dat men in elk geval elk der drie bijdragen, London-, Debije- en Keesom-bijdrage, apart moet beschouwen. Hij stelde:

$$L_{\alpha\beta} = \sqrt{L_{\alpha} L_{\beta}} \quad , \quad D_{\alpha\beta} = \sqrt{D_{\alpha} D_{\beta}} \quad , \quad K_{\alpha\beta} = \sqrt{K_{\alpha} K_{\beta}} \quad (5.8)$$

en vond daarmee een formule voor de mengwarmte, waarin veel beter dan in die van van Laar tot uiting komt, dat stoffen zich beter met elkaar mengen naarmate ze meer op elkaar lijken. Het bezwaar van zijn formule is echter, dat de mengwarmte steeds negatief wordt, wat het direct gevolg is van de aannamen (5.8). Immers volgens deze aannamen zal er nooit energie gewonnen kunnen worden bij het mengen doordat het verbreken van contacten tussen gelijke moleculen en het daarvoor in de plaats brengen van contacten tussen ongelijke moleculen steeds energie moet kosten, daar:

$$E_{\alpha} + E_{\beta} > 2\sqrt{E_{\alpha} E_{\beta}}$$

Ik zal daarom elk van de bijdragen tot de cohaesie-energie en tot de mengenergie apart onderzoeken op zijn speciale eigenschappen.

Definities: De totale cohaesie-energie van component α is C_{α} .

de London-bijdrage daaraan is L_a , de Debye-bijdrage D_a en de Keesom-bijdrage K_a dus:

$$C_a = L_a + D_a + K_a$$

Evenzo: $C_\beta = L_\beta + D_\beta + K_\beta$

terwijl ook de mengenergie is samengesteld uit drie bijdragen:

$$M = M_L + M_D + M_K$$

a - De London-bijdrage.

Uit de in hoofdstuk IV besproken additiviteit van \sqrt{a} voor de London-energie volgt direct de geldigheid van de formule: $a_{\alpha\beta} = \sqrt{a_\alpha a_\beta}$. Immers uit de additiviteit van \sqrt{a} volgt:

$$a = (\sum_i \sqrt{a_i})^2$$

waarbij de index i slaat op het i -de atoom en waarbij moet worden gesommeerd over alle atomen van het molecuul. Maar

$$\begin{aligned} (\sum_i \sqrt{a_i})^2 &= (\sqrt{a_1} + \dots + \sqrt{a_i} + \sqrt{a_j} + \dots) (\sqrt{a_1} + \dots + \sqrt{a_i} + \sqrt{a_j} + \dots) \\ &= a_1 + \dots + a_i + 2\sqrt{a_i a_j} + \dots \end{aligned}$$

dus de wisselwerking tussen het i -de atoom van één molecuul en het j -de van een ander is $\sqrt{a_i a_j}$ als die tussen twee i -atomen $= a_i$ en tussen twee j -atomen $= a_j$.

Het zou verontrustend kunnen schijnen, dat de additiviteit werd aangetoond niet voor de London-energie zelf, maar voor de London-bijdrage tot de van der Waalsse a . In hoofdstuk IV werd er echter al op gewezen, dat de beschouwingen van van Arkel ook uitkomen, wanneer men het oppervlak in de plaats stelt van het volume, zodat dus niet:

$$L_{\alpha\beta} = \sqrt{L_\alpha L_\beta}, \text{ maar}$$

$$L'_{\alpha\beta} = \sqrt{L'_\alpha L'_\beta} \quad (5.9)$$

waarin de accenten aangeven, dat de energie per eenheid van oppervlak moet worden beschouwd.

Volgens par. 1 van dit hoofdstuk volgt hieruit voor de London-bijdrage tot de mengenergie:

$$M_L = \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} \left[\sqrt{L_\alpha} - \sqrt{s} \sqrt{L_\beta} \right]^2 \quad (5.10)$$

waarin $s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$, de verhouding der oppervlakken.

Ook de grootte van de mengenergie wordt dus bepaald door de verhouding der oppervlakken en wanneer men zeker weet met niet-polaire moleculen te doen te hebben, kan men de verhouding der oppervlakken hierdoor heel gevoelig bepalen.

Bv. het mengsel van hexaan en cyclo-hexaan geeft bij 20° een mengwarmte per mol hexaan bij oneindige verdunning van hexaan:

$M_{\alpha\infty} = 165$ cal., idem voor cyclohexaan: $M_{\beta\infty} = 135$ cal. (72). De verhouding van deze mengwarmten moet gelijk zijn aan de verhouding der oppervlakken volgens (5.6). Daardoor vinden

we voor deze verhouding: $\frac{S_{hex}}{S_{cyclo}} = \frac{165}{135} = 1,22$ met de vrij grote

fout, die bij de meting der mengwarmten en de extrapolatie is gemaakt. Nu is de latente verdampingswarmte van hexaan bij 20° = 6830 cal., van cyclo-hexaan 7260 cal. (Landolt Bornstein).

We kunnen de verhouding der oppervlakken nu ook uit de grootte der mengwarmten zelf halen, want:

$$\left(\sqrt{L_{hex}} - \sqrt{\frac{S_{hex}}{S_{cyclo}} L_{cyclo}} \right)^2 = 165$$

waaruit volgt: $\frac{S_{hex}}{S_{cyclo}} = 1,26$

en $\left(\sqrt{L_{cyclo}} - \sqrt{\frac{S_{cyclo}}{S_{hex}} L_{hex}} \right)^2 = 135$

waaruit volgt: $\frac{S_{hex}}{S_{cyclo}} = 1,26$

Doordat de mengwarmten klein zijn vergeleken bij de verdampingswarmte is de mengwarmte zeer gevoelig voor kleine veranderingen van $\frac{S_{hex}}{S_{cyclo}}$. Het feit, dat uit deze berekeningen beide malen

1,26 komt, is dus een goede bevestiging van de theorie. Deze theorie geldt echter alleen voor mengsels van niet-polaire verbindingen en die zijn zeldzaam.

De verhouding der moleculaire volumina is in dit geval 1,21, wat dus niet al teveel scheelt met de verhouding der oppervlakken. In het algemeen zal een molecuul met groter volume ook een groter oppervlak hebben en dat verklaart ook, waarom de theorie van Hildebrand nog wel eens vrij goed uitkwam. In tabel II hebben we echter ook een paar duidelijke afwijkingen gezien.

b - De Debije-bijdrage.

Als gezegd is formule (4.2):

$$D = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

waarin D de inductie-energie, α de polariseerbaarheid en μ het dipoolmoment i. h. algemeen niet geldig voor vloeistoffen. Er is echter aan te zien, welke grootheden in een formule voor de vloeistof zullen moeten voorkomen; we schrijven formeel:

$$D = p \cdot d \quad (5.11)$$

Hierin zal d de inducerende werking van het molecuul bevatten, p de induceerbaarheid. In formule (4.2) is dan bv. $p = \frac{\alpha}{r^3}$ en $d = \frac{2\mu^2}{r^3}$. Heeft het molecuul geen „ideale” dipool (d.w.z. het molecuul is bolvormig, de dipool zit in het midden van het molecuul, afstand der ladingscentra is veel kleiner dan de straal van het molecuul), maar een willekeurige ladingsverdeling, zo asymmetrisch, dat er energie gewonnen wordt door inductie, als het molecuul van het vacuum in een polariseerbaar medium komt, dan zullen p en d andere waarden hebben. Voor een willekeurige ladingsverdeling kunnen we p en d als volgt berekenen (een fysische betekenis toekennen): De ladingsverdeling van het molecuul veroorzaakt in een willekeurig punt in de ruimte in vacuo een dielectrische verplaatsing $= D_{vac}$ en een veld $= E_{vac}$, waarbij

$$D_{vac} = E_{vac}$$

De energie, die dit veld in een volume-elementje, waarin dit punt is gelegen, dV veroorzaakt, is

$$\frac{1}{8\pi} D_{vac} E_{vac} dV = \frac{1}{8\pi} E_{vac}^2 dV$$

De totale energie, die het veld van het molecuul in vacuo veroorzaakt, is:

$$\frac{1}{8\pi} \int E_{vac}^2 dV$$

waarbij geïntegreerd moet worden over de hele ruimte buiten het molecuul. Brengen we nu het molecuul in een medium met dielectrische constante ϵ , dan wordt in hetzelfde punt gerekend vanuit het molecuul als oorsprong van het coördinatenstelsel, de dielectrische verplaatsing D_ϵ en het veld E_ϵ . Nu is echter

$$D_\epsilon = \epsilon E_\epsilon$$

De di-electrische verplaatsing is hetzelfde gebleven, dus:

$$D_\epsilon = D_{vac} = E_{vac} \text{ en } E_\epsilon = \frac{D_\epsilon}{\epsilon} = \frac{D_{vac}}{\epsilon} = \frac{E_{vac}}{\epsilon}$$

De energie in het volume-elementje dV wordt nu:

$$\frac{1}{8\pi} D_\epsilon E_\epsilon dV = \frac{1}{8\pi\epsilon} E_{vac}^2 dV$$

en de totale energie wordt:

$$\frac{1}{8\pi\epsilon} \int E_{vac}^2 dV$$

Bij het overbrengen van het molecuul uit het vacuum in het medium met di-electrische constante ϵ is dus gewonnen een energie:

$$\frac{1}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \int E_{vac}^2 dV$$

waarbij over de hele ruimte buiten het molecuul moet worden geïntegreerd.

We schrijven voor E_{vac} verder E en gebruiken de letter D voor de Debije- of inductie-energie. Dan is dus

$$D = \frac{1}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \int E^2 dV \quad (5.12)$$

(zie 73).

In (5.11) werd echter gesteld:

$$D = p \cdot d$$

waarin p de induceerbaarheid, d de incuerende werking van het molecuul voorstelde. Deze formule heeft dus fysische zin, als

$$p = 1 - \frac{1}{\epsilon} \quad (5.13)$$

en

$$d = \frac{1}{8\pi} \int E^2 dV \quad (5.14)$$

Hiermee hebben we dus de inductie-energie, die een molecuul in een vloeistof veroorzaakt, gesplitst in twee factoren, die constanten van het molecuul voorstellen in ieder willekeurig milieu.

Met (5.12) zijn we echter ver afgeraakt van de gedachtengang van Debije, die tot (4.2) voerde. We zullen deze energie Debije-energie blijven noemen, terwijl we voor deze energie de algemenere, het dipoolmoment niet meer bevattende, definitie gebruiken:

De Debije- of inductie-energie is de energie, die gewonnen wordt doordat het veld, dat tengevolge van de asymmetrie der ladingsverdeling rondom het molecuul bestaat, het medium, waarin het molecuul zich bevindt, polariseert.

Er is een zekere tegenspraak tussen deze afleiding, die voor de berekening uitgaat van de formule:

$$W = \frac{1}{8\pi} ED \quad (5.15)$$

en die van Debije, die uitgaat van:

$$W = \frac{1}{2} a E^2 \quad (5.16)$$

Wanneer beide formules volkomen correct worden toegepast, zullen ze hetzelfde resultaat moeten geven. Dit resultaat zal dan echter (5.15) zijn. Immers (5.16) stelt voor de energie, die gewonnen wordt, als een dipool groot aE in het veld E wordt gevormd;

α wordt berekend met behulp van de theorie van Clausius-Mosotti over het inwendige veld:

$$\alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi N}$$

Om nu de energie precies te berekenen moet men voor E niet het uitwendige maar het inwendige op het molecuul inderdaad werkende veld nemen. Daartoe moet men nog eens de formule van Clausius-Mosotti gebruiken. Maar hierbij wordt aangenomen, dat de hele polariseerbare massa zich in het centrum van een holte in het medium bevindt. Dit zal tot gevolg hebben, dat het veld in de holte niet homogeen blijft; de krachtlijnen zullen afbuigen om door de polariseerbare massa heen te lopen. Zouden we dit ook in rekening brengen dan zou (5.16) geheel correct zijn toegepast, maar dan is het eenvoudiger (5.15) te gebruiken, die direct tot het doel voert. Het voordeel van (5.15) is bovendien, dat de onzekerheid, die de theorie van Clausius-Mosotti meebrengt, niet wordt ingevoerd in de berekening.

De Debije-energie is nu dus gesplitst in twee factoren:

$$D = d \cdot p$$

Hiervan is p direct te meten nl. door de brekingsindex n :

$$p = 1 - \frac{1}{n^2};$$

eigenlijk is $p = 1 - 1/\epsilon$ waarin ϵ de di-electrische constante; de di-electrische constante bevat echter drie bijdragen: electronen-polarisatie, atoom-polarisatie en dipool-oriëntatie en van deze drie moeten we hier alleen de eerste twee hebben. Zouden we de hele di-electrische constante in p zetten, dan zouden we komen tot een theorie, die zeer veel zou lijken op die van Bell en Martin (hfdst. III, par. 5).

Doordat echter de moleculaire velden zeer inhomogeen zijn en de di-electrische constante gemeten wordt in een homogeen veld, is dit een te ruwe benadering, naar zal blijken bij de bespreking van de Keesom-energie.

De di-electrische constante zonder de dipool-oriëntatie is nu ten naastenbij $= n^2$, zoodat we steeds zullen stellen:

$$p = 1 - \frac{1}{n^2} \quad (5.14)$$

Doordat het gemakkelijk meetbare dipoolmoment in vloeistoffen helaas niet meer karakteristiek is voor de cohaesie-kracht, is d meestal niet direct in verband te brengen met onafhankelijk meetbare grootheden; in bijzondere gevallen is d te berekenen uit een model (74), maar in het algemeen moet d bepaald worden door energetische metingen (verdampingswarmten, mengwarmten).

Wat wordt nu de Debye-bijdrage tot de mengwarmte M_D , uitgedrukt in deze factoren? Enige tijd geleden (75) heb ik deze grootte berekend voor een zeer eenvoudig geval nl.:

1 - oneindige verdunning, 2 - totale oppervlakken van beide componenten gelijk, 3 - alle partiële oppervlakken oefenen dezelfde gemiddelde inductie-werking uit.

Gevonden werd: $M_{D\infty} = -(p_1 - p_2)(d_1 - d_2)$.

De laatste twee voorwaarden gelden practisch nooit, de eerste maakt extrapolatie van experimentele gegevens noodzakelijk en voor deze extrapolatie moeten we het theoretisch verloop van de curve kennen.

Daarom zal ik nu M_D berekenen voor een willekeurige concentratie bij een willekeurige verhouding der totale oppervlakken s_a en s_β . We nemen weer aan, dat de cohaesie-krachten alleen op korte afstand werken dus de integraal $\int E^2 dV$ strekt zich alleen uit over een dun huidje langs het oppervlak van het molecuul. Om de zaak niet nodeloos te compliceren, zal ik niet tevens voorwaarde 3 opheffen, dus s_a opbouwen uit partiële oppervlakjes $s_{a_1} \dots s_{a_i} \dots$ met inducerende werkingen: $d_{a_1} \dots d_{a_i} \dots$ en induceerbaarheden: $p_{a_1} \dots p_{a_i} \dots$; immers het is duidelijk, dat uit deze berekeningen een middelwaarde voor p en d tevoorschijn zal komen:

$$\bar{d}_a = \frac{\sum_i d_{a_i} s_{a_i}}{s_{a \text{ totaal}}}$$

$$\bar{p}_a = \frac{\sum p_{a_i} s_{a_i}}{s_{a \text{ totaal}}}$$

en het zijn juist deze middelwaarden, die we gebruiken als d_α en p_α .

We nemen dus een mengsel van N_α moleculen α en N_β moleculen β : de α -moleculen hebben een oppervlak $= s_\alpha$, de β -moleculen s_β ; bij een contact $\alpha-\alpha$ wordt gewonnen de energie $p'_\alpha d'_\alpha$, bij een contact $\beta-\beta$ de energie $p'_\beta d'_\beta$ en bij een contact $\alpha-\beta$ de energie $\frac{1}{2}(p'_\alpha d'_\beta + p'_\beta d'_\alpha)$. De accenten geven aan, dat de waarde van p resp. d per contact-plaats of per eenheid van oppervlak bedoeld is. In het mengsel zullen zich bevinden:

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{2} \frac{N_\alpha^2 s_\alpha^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} & \text{contacten } \alpha-\alpha \\ \frac{1}{2} \frac{N_\beta^2 s_\beta^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} & \text{contacten } \beta-\beta \text{ en} \\ \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} & \text{contacten } \alpha-\beta \end{array}$$

De cohaesie-energie van het mengsel is dus:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{N_\alpha^2 s_\alpha^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} p'_\alpha d'_\alpha + \frac{1}{2} \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} (p'_\alpha d'_\beta + p'_\beta d'_\alpha) \\ + \frac{1}{2} \frac{N_\beta^2 s_\beta^2}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} p'_\beta d'_\beta \quad (5.15) \end{aligned}$$

De mengenergie wordt gevonden door van de cohaesie-energie af te trekken de energie nodig om de zuivere componenten te verdampen. De cohaesie-energie van zuivere α is (in 5.15 $N_\alpha = 1$ en $N_\beta = 0$ stellen):

$$D_\alpha = \frac{1}{2} s_\alpha p'_\alpha d'_\alpha$$

$$\text{evenzo} \quad D_\beta = \frac{1}{2} s_\beta p'_\beta d'_\beta \quad (5.16)$$

Dus de energie nodig om N_α mol α en N_β mol β te verdampen is:

$$\frac{1}{2} N_\alpha s_\alpha p'_\alpha d'_\alpha + \frac{1}{2} N_\beta s_\beta p'_\beta d'_\beta \quad (5.17)$$

Dus de mengenergie = (5.15) — (5.17) =

$$M_D = \frac{1}{2} \frac{N_\alpha N_\beta s_\alpha s_\beta}{N_\alpha s_\alpha + N_\beta s_\beta} (p'_\alpha d'_\beta + p'_\beta d'_\alpha - p'_\alpha d'_\alpha - p'_\beta d'_\beta)$$

$$\text{of } M_D = - \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} \cdot \frac{1}{2} s_\alpha (p'_\alpha - p'_\beta) (d'_\alpha - d'_\beta)$$

waarin $s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$ als gewoonlijk.

Hoe komen we nu aan waarden voor p' en d' voor een gegeven molecuul, dus de waarden van de induceerbaarheid en de inducerende werking per eenheid van oppervlak? p en d zijn van een gegeven molecuul bekend, wanneer de Debije-bijdrage tot zijn cohaesie-energie bekend is: nl. $p = 1 - 1/n^2$ en $d = \frac{D}{p}$.

Nu volgt uit (5.16) en (5.11), dat voor een bepaald molecuul:

$$D = p \cdot d = \frac{1}{2} s p' d'$$

Stellen we nu $p' = p$, wat redelijk is, daar de gemiddelde waarde van $1 - 1/n^2$ niet verandert of men per contact rekent of niet. dan wordt: $d = \frac{1}{2} s d'$ of

$$d' = 2 \frac{d}{s}$$

De Debije-bijdrage tot de mengwarmte wordt nu dus:

$$M_D = - \frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta} (p_\alpha - p_\beta) (d_\alpha - s d_\beta) \quad (5.18)$$

waarin: $s = \frac{s_\alpha}{s_\beta}$ de verhouding der totale oppervlakken

$p_\alpha = 1 - \frac{1}{n_\alpha^2}$ als n_α de brekings-index is van α

en $d_\alpha = \frac{D_\alpha}{p_\alpha}$ als D_α de Debije-energie is van zuiver α .

Uit (5.18) blijkt, dat M_D in tegenstelling tot M_L kan voeren

tot positieve bijdragen in de mengwarmte (warmte-ontwikkeling bij het mengen), wanneer nl. moleculen met een sterke inducerende werking en kleine polariseerbaarheid worden gemengd met moleculen met weinig of geen inducerende werking en grote polariseerbaarheid. Toch zal een gemeten positieve mengwarmte zelden door een dergelijk effect veroorzaakt worden. Het blijkt nl. bij de berekening, dat de de Debije-bijdrage tot de mengwarmte steeds slechts een zeer klein gedeelte ervan bedraagt. Wanneer nl. de Debije-bijdrage tot een der cohaesie-energieën al eens groot zou zijn (D groot, dus d groot), dan verschillen de waarden van $1 - 1/n^2$ voor gebruikelijke organische vloeistoffen nog maar zo weinig, dat de bijdrage tot de mengenergie toch altijd nog maar klein wordt. Bovendien is de Debije-bijdrage tot de cohaesie-energie altijd slechts een klein gedeelte van de totale cohaesie-energie, doordat, als deze bijdrage eens groot zou kunnen worden door een zeer actieve asymmetrische ladingsverdeling, deze zelfde asymmetrische ladingsverdeling een oriënterings- (Keesom-) energie veroorzaakt, die de Debije-energie ver overtreft (alcoholen, water). (Zie hiervoor ook: 76).

We zullen daarom in het volgende de Debije-bijdrage tot de mengwarmte vaak $= 0$ stellen. De Debije-bijdragen tot de cohaesie-energieën D_α en D_β stellen we niet $= 0$.

Grote gemeten positieve mengwarmten en trouwens alle grote mengwarmten bv. zo groot, dat ze voeren tot ontmengen of tot azeotropen, moeten steeds verklaard worden met de oriëntatie-energie.

c - de oriëntatie- of Keesom-bijdrage tot de, mengwarmte M_K .

Ook hier is in vloeistoffen de oorspronkelijke, door Keesom voor de berekening van viriaal-coëfficiënten van niet-ideale gassen afgeleide formule:

$$K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (4.1)$$

ook niet meer kwalitatief te gebruiken. Immers voor de afleiding van deze formule is essentieel, dat de intra-moleculaire afstanden groter zijn dan de afstanden tussen de ladingscentra in de moleculen; maar in een vloeistof zijn deze afstanden van dezelfde grootte.

Bovendien voeren de formules van Keesom tot:

$$K_{\alpha\beta} = \sqrt{K_\alpha K_\beta}$$

als K_α de Keesom-energie is tussen 2 moleculen α , K_β die tussen 2 moleculen β en $K_{\alpha\beta}$ die tussen een molecuul α en een molecuul β . Dit voert nu weer, naar gebleken is in hoofdstuk IV bij de bespreking van de theorie van van Arkel tot altijd negatieve bijdragen in de mengwarmten van de vorm:

$$M_K = - (\sqrt{K_\alpha} - \sqrt{K_\beta})^2$$

terwijl boven gebleken is, dat de andere bijdragen nooit tot meetbare positieve mengwarmten kunnen voeren.

Hierbij kan nog worden opgemerkt, dat zowel de formule voor de Keesom-energie voor hogere temperatuur:

$$K = - \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

als die voor lagere temperatuur

$$K = - \frac{2\mu^2}{r^3}$$

voert tot $K_{\alpha\beta} = \sqrt{K_\alpha K_\beta}$, waarvan men zich gemakkelijk overtuigen kan door $K_{\alpha\beta}$ uit te rekenen, waarbij $r_\alpha + r_\beta = 2\sqrt{r_\alpha r_\beta}$ wordt gesteld.

In principe komt dit doordat volgens de redenering van Keesom gelijksoortige grootheden van de aantrekkende moleculen met elkaar in wisselwerking staan (nl. de dipolen). Positieve mengwarmten kan men alleen verwachten, als ongelijksoortige grootheden met elkaar werken zoals bij de Debije-energie (5.11). Het zal nu blijken, dat we verder kunnen komen door voor de berekening van de oriëntatie-energie een heel andere weg in te slaan dan Keesom heeft gevolgd. We zullen de energie dan toch maar Keesom-energie blijven noemen, maar de definitie van deze energie is algemener dan van de door Keesom berekende dipool-energie:

Definitie: De Keesom- of oriëntatie-energie is de energie, die gewonnen wordt doordat de moleculen gemiddeld een zodanige stand innemen, t.o.v. elkaar, dat de electrostatische energie van

hun ladingsverdelingen kleiner is dan wanneer de moleculen oneindig ver van elkaar verwijderd zijn.

Een dergelijke groepering van de moleculen is alleen mogelijk, als de ladingsverdeling niet bolsymmetrisch is; het is echter niet noodzakelijk, dat deze asymmetrie in een reeks als dipoolmoment, quadrupool-moment enz. ontwikkeld wordt. Deze ontwikkeling karakteriseert wel het veld op grote afstand van het molecuul, zodat Keesom haar bij de berekening van viriaal-coëfficiënten gebruiken kon, maar in vloeistoffen is het vooral van belang, hoe (bij een bepaald dipool-moment, quadrupool-moment enz.) de ladingscentra t.o.v. het oppervlak gelegen zijn.

We nemen weer aan, dat van de moleculen in de vloeistof alleen die atomen, die elkaar aanraken, krachten op elkaar uitoefenen; de electrostatische energie is dan:

$$\sum \frac{e_i e_j}{r_i + r_j}$$

waarin e_i de lading van het i -de oppervlakte-atoom, e_j de lading van het j -de dito, r_i en r_j de stralen van deze atomen en waarbij gesommeerd moet worden over alle atomen, die elkaar aanraken. Daar nu, als de stralen der atomen niet al te zeer verschillen, tennaastenbij:

$$r_i + r_j = 2\sqrt{r_i r_j}$$

is de electrostatische energie:

$$K = \sum \frac{e_i}{\sqrt{2} r_i} \cdot \frac{e_j}{\sqrt{2} r_j}$$

gesommeerd over alle atomen, die met elkaar in contact zijn. Dat wil dus zeggen: op ieder punt van het oppervlak van een molecuul bestaat een grootheid, die, vermenigvuldigd met dezelfde grootheid op een punt van het oppervlak van een ander molecuul, de energie geeft, die nodig is om de moleculen elkaar op die punten te laten raken.

Deze constante is: $\kappa = \frac{e}{\sqrt{2}r}$ van het betrokken oppervlakte-atoom.

In plaats van de werking van de ladingsverdeling als ge-

heel beschouwen we dus de werking van ieder atoom apart. Dit is een uitbreiding van de beschouwingen van van Arkel (hoofdstuk IV), die opmerkte, dat, als een molecuul dipoolvrij is, doch partiële momenten bevat (bv. para-dichloor-benzeen), de cohaesie-energie veel beter beschreven wordt door de werking der partiële momenten dan door het quadrupool-moment; ook merkte hij op, dat, als het molecuul wel een dipool-moment heeft, nog de cohaesie-energie beschreven moet worden als een werking van meerdere partiële momenten, terwijl pas in tweede benadering het totale moment invloed heeft. Evenzo is hier de werking der afzonderlijke ladingen beschouwd als in eerste benadering bepalend voor de cohaesie-kracht van het molecuul en pas in tweede benadering de vorm van de ladingsverdeling over het molecuul. Hierbij wordt ook rekening gehouden met de ervaring van van Arkel (hfdst. IV), dat de plaats van het dipoolmoment t.o.v. het oppervlak van het molecuul gewichtiger is dan de grootte van het dipool-moment. Bij ieder contact behoort dus een electrostatische energie. Wanneer deze energieën echter weinig verschillen (weinig vergeleken bij kT), zullen alle contacten evenveel voorkomen en dan zal er in het algemeen door deze electrostatische energie nog geen energie-winst ontstaan. Pas wanneer er bij een bepaald contact een energie groter dan kT gewonnen wordt, zal er Keesom-energie worden gewonnen, doordat er dan een voorkeur voor dit contact bestaat. Van belang voor de Keesom-energie zijn dus alleen die delen van het molecuul, waar de grootheid

$$\kappa \propto \sqrt{kT}$$

Is deze grootheid op een bepaald punt van één molecuul = κ_1 en op een punt van een ander κ_2 , dan kan bij gunstig contact een energie gewonnen worden:

$$K = \kappa_1 \kappa_2 \quad (5.20)$$

Het verschil tussen deze berekening en die van Keesom is, dat volgens Keesom de negatieve kant van het molecuul hetzelfde krachtveld vertoont als de positieve kant, terwijl hier deze krachtvelden aanmerkelijk kunnen verschillen. Een molecuul kan een zeer actieve positieve kant hebben, terwijl de negatieve lading zo verstopt ligt, dat er toch door geen enkel contact een energie van

de orde van kT gewonnen kan worden. Een dergelijke molecuul zal echter „gevoelig” zijn voor de negatieve plekken op het oppervlak van andere moleculen d.w.z. het zal, met deze moleculen gemengd, een positieve mengwarmte geven; dit echter alleen dan, als het andere molecuul niet een even grote of grotere positieve κ bezit, want dan zou een even grote of grotere energie verloren gaan bij het mengen. We kunnen de moleculen als volgt indelen:

TABEL III

<i>pos. κ</i>	<i>neg. κ</i>	<i>beschrijving</i>	<i>voorbeeld</i>	<i>soort</i>
klein	klein	geen orientatie-energie	hexaan	I
groot	klein	gevoelig voor neg. oppervlak	chloroform	II
klein	groot	gevoelig voor positief opp.	aceton	III
groot	groot	associërende vloeistof	alcohol	IV

Stoffen, gerangschikt onder II en III, hebben in zuivere vloeistof weinig of geen Keesom-energie, met elkaar gemengd geven ze echter warmte-ontwikkeling tengevolge van deze energie.

Stoffen, gerangschikt onder IV geven steeds negatieve mengwarmten met I, met II en III kunnen ze echter, afhankelijk van de verhouding der κ 's, wel positieve mengwarmten geven.

Verder moet ook nog gelet worden op de grootte van de oppervlakken, waar de κ 's groot zijn. In hoofdstuk VII zal blijken, dat men door de cohaesie-krachten op deze wijze te beschouwen ongedwongen allerlei tot dusver onbegrijpelijke verschijnselen kwalitatief begrijpelijk kan maken.

Het quantitatief toepassen der theorie is niet gemakkelijk, doordat in een quantitative berekening de concentratie-afhankelijkheid, de temperatuur-afhankelijkheid, de grootte der energieën en die der oppervlakken onscheidbaar met elkaar verbonden zijn. Het verst komt men dan nog met een statistische berekening, die voert tot een aantal tweede-graads-vergelijkingen met evenveel onbekenden, die dus in principe op te lossen zijn. Daar deze statistische

berekening meteen voert tot de mengentropie, zal ik die in haar geheel in par. 3 van dit hoofdstuk behandelen. Ik wil echter eerst in het kort laten zien, waarom we zonder deze berekening quantitatief niet verder kunnen komen, en hoe de verschillende problemen bij een quantitatieve berekening door elkaar liggen.

Boven werd gezegd, dat Keesom-energie wordt gewonnen, als er bepaalde contacten zijn, die een energie opleveren groter dan kT , omdat dan die contacten bij voorkeur zullen worden gevormd. Dit is echter een vereenvoudigde voorstelling van de werkelijkheid: of er een overwegend aantal contacten met energie-winst zal worden gevormd, hangt niet alleen af van de energie van die contacten, maar ook van de a priori kans van hun vorming, dus van de grootte van de sterk-polaire oppervlakken. Als de energie van een bepaald contact

$$\varepsilon > kT$$

dan wordt de kans op vorming van dat contact een factor $\exp. \frac{\varepsilon}{kT}$ groter. Is echter $\exp. \frac{\varepsilon}{kT}$ bv. = 10 en de oppervlakjes, die elkaar moeten raken zijn zeer klein, zodat bv. de a priori kans, dat ze gevormd zullen worden, = $1/100$ is, dan zullen er nog maar zeer weinig van die bijzondere contacten worden gevormd, hoewel $\varepsilon > kT$.

Deze a priori kans hangt nu af van de grootte van de polaire oppervlakjes in verhouding tot het totale oppervlak en deze grootheden zijn weer nieuwe onbekenden in de vergelijkingen en hangen sterk af van de concentratie.

In het ideale geval zou men de onbekende energetische grootheden (\sqrt{L} , d en de α 's) uit de grootte der mengwarmten (bij oneindige verdunning bv.) moeten kunnen halen en de grootten der verschillende oppervlakken uit de concentratie-afhankelijkheid van de mengwarmten, maar in het algemeen zijn de moleculen zowel in de zuivere vloeistof als in het mengsel gedeeltelijk geassocieerd en hoe groot dat gedeelte is, hangt af van de energieën door de factor $\exp. \frac{\varepsilon}{kT}$ en van de grootte der oppervlakken door de kans op vorming van elk der mogelijke contacten.

Slechts in een bijzonder geval is het mogelijk de problemen te

scheiden, nl. als ε en daardoor de factor $\exp.\frac{\varepsilon}{kT}$ zo groot is, dat bij een bepaalde concentratie zeker alle polaire oppervlakken geassocieerd zijn.

Een dergelijk geval hebben we in het mengsel alcohol + hexaan. Hier is ε , de associatie-energie van de alcohol, ongeveer 5300 cal per mol, dus

$$e^{\frac{\varepsilon}{kT}} = e^9 = 8000$$

bij kamertemperatuur. Daardoor is in zuivere alcohol de alcohol practisch voor 100 % geassocieerd; bij oneindige verdunning in hexaan is de alcohol uitteraard geheel gedissocieerd en dus bevat de mengwarmte per mol alcohol geëxtrapoleerd naar oneindige verdunning van de alcohol de hele Keesom energie, die gewonnen kan worden door een mol *OH*-groepen. Deze blijkt volgens experimenten van Wolff (91) 5300 cal te zijn. Nu weten we dus, hoe groot de Boltzmann-factor is, en kunnen we uit het concentratie-verloop van de mengwarmte in het tussengelegen gebied, waar de associatie gedeeltelijk is, de grootte van de polaire oppervlakken bepalen. De dissociatie blijkt theoretisch te verlopen als in fig. 7; bij een bepaalde concentratie heeft de associatie-graad

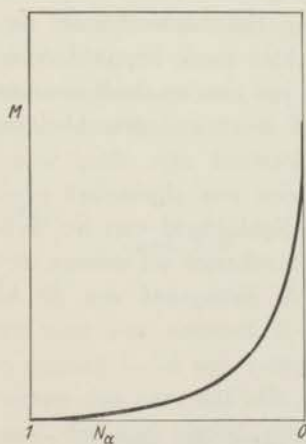


Fig. 7. De moleculaire mengwarmte in afhankelijkheid van de concentratie van een sterk geassocieerde stof α met een niet-polaire vloeistof.

een bepaalde waarde bv. $\frac{1}{2}$ en, bij welke concentratie dat is, hangt af van het product:

$$A = s_+ s_- e^{\frac{\epsilon}{kT}}$$

waarin s_+ en s_- de grootte der polaire oppervlakken zijn uitgedrukt in het totale oppervlak van een alcohol-molecuul als eenheid (71).

Dat het hier mogelijk was om de energetische grootheden van de oppervlakte-grootheden te scheiden, ligt aan het feit, dat de zuivere alcohol practisch voor 100 % geassocieerd is. Iets dergelijks is echter slechts zeer zelden het geval (alcoholen, zuren). Meestal is de zuivere stof slechts voor een gering gedeelte geassocieerd en dan zitten de Boltzmann-factor en de grootte der oppervlakken beide in de gemeten energieën. Slechts door nauwkeurig analyseeren van de concentratie-afhankelijkheid kan men dan de factoren scheiden. Bovendien is het probleem bij het alcohol-hexaan-mengsel nog zeer vereenvoudigd, doordat er slechts 3 soorten oppervlak in voorkomen nl. alifatisch oppervlak, negatief O-oppervlak en positief H-oppervlak en slechts één soort oriëntatie-energie nl. die van het O-H-contact. In een iets moeilijker geval als bv. alcohol-aceton is het aantal onbekenden dadelijk veel groter (5 soorten oppervlak, 4 soorten oriëntatie-energie). We krijgen dan concurrentie tussen de verschillende soorten oriëntatie-energie elk met zijn eigen a priori kans en Boltzmann-factor; de a priori kans van een contact wordt nu echter mede bepaald door de toestand, waarin zich andere, niet aan het contact deelnemende, oppervlakken bevinden (bv. moleculen α zullen gemakkelijker associëren, als de moleculen β geassocieerd zijn, dan, wanneer dat niet het geval is); daardoor kan een iets algemener geval alleen behandeld worden door de waarschijnlijkheid van het systeem als geheel te beschouwen en daarmee berekenen we meteen de entropie van het systeem, wat tot de derde paragraaf van dit hoofdstuk hoort.

3 - De entropie van het mengen.

In hoofdstuk III werd erop gewezen, dat men de entropie van

een vloeibaar mengsel steeds gelijk stelt aan de ideale entropie voornamelijk, omdat men niets weet van de entropie van een vloeistof en dus ook niet weet, waarom deze van de ideale af zou wijken. Er werd een tabel gegeven, waaruit bleek, dat in die gevallen, waarin de vrije energie en de mengwarmte allebei gemeten zijn, de entropie niet gelijk is aan de ideale.

In hoofdstuk II werd er verder op gewezen, dat geen der moderne vloeistoftheorieën in staat is iets te zeggen over de entropie van een vloeistof t.o.v. de damp, doch dat empirische regels erop wijzen, dat voor normale vloeistoffen, die omstreeks kamertemperatuur vloeibaar zijn de entropie gelijk is aan die van damp van 1 atm. — 22 (regel van Trouton).

Daar ik nu in dit hoofdstuk al voortdurend gebruik heb moeten maken van grootheden, die de kans voorstellen een bepaald molecuul of een bepaald deel ervan te raken (nl. de grootte der oppervlakken), schijnt het logisch de entropie, die een maat is voor de waarschijnlijkheid van een toestand in verband te brengen met deze oppervlakken.

Hier volgt dus thans een statistische afleiding van de cohaesie-energie en, daaruit volgend, van de entropie van een mengsel uit oppervlakte-grootten. (Zie 1).

Stel er zijn n_1 oppervlakken van de eerste soort, n_2 van de tweede soort enz. tot n_m van de m -de soort. Voor het ogenblik is er nog geen eenheid van oppervlak ingevoerd. Is van een molecuul het O -oppervlak $2 \times$ zo groot als het H -oppervlak, dan is dus het aantal O -oppervlakken, n_O , $2 \times$ zo groot als het aantal H -oppervlakken, n_H .

In vloeistof bestaan nu: a_{11} contacten tussen 1-oppervlakken, a_{12} tussen oppervlakken 1 en 2 enz.; dan is dus:

$$\left. \begin{array}{l} 2a_{11} + a_{12} \dots \dots \dots a_{1m} = n_1 \\ a_{12} + 2a_{22} \dots \dots \dots a_{2m} = n_2 \\ \text{enz. tot} \\ a_{1m} + \dots \dots \dots 2a_{mm} = n_m \end{array} \right\} \begin{array}{l} m \text{ vergelijkingen} \\ (5.21). \end{array}$$

Immers voor een contact 1—1 zijn 2 1-oppervlakken nodig, voor een contact 1—2 een 1-oppervlak en een 2-oppervlak enz.

We nemen dus aan, dat alle oppervlakken altijd contact maken, of althans, dat het aantal geen contact makende oppervlakken

constant is, en dat de vrijheid van de vloeistof bestaat in het vormen en verbreken van verschillende soorten contacten.

Een contact 1—1 heeft een energie ε_{11} een contact 1—2 een energie ε_{12} enz. dus:

$$a_{11}\varepsilon_{11} + \dots + a_{ij}\varepsilon_{ij} + \dots = E, \text{ de totale energie.}$$

Gevraagd: De a 's bij gegeven n 's en ε 's.

Oplossing I - We veronderstellen eerst eens alle energieën $\varepsilon = 0$. Dan bestaat er dus een vrije verdeling van de oppervlakken. Dit geval is ook nog direct door aftellen van het aantal ontmoetingen van ieder contact uit te rekenen en deze berekening is niets anders dan een exactere vorm van de berekeningen in par. I van dit hoofdstuk.

$$\text{Stel } n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_m = N.$$

We willen eerst het aantal toestanden weten, waarin het systeem in totaal kan verkeren. Dit zal een functie zijn van N : $F(N)$. Vatten we nu een bepaald oppervlak in het oog, dan zien we, dat dit $N-1$ verschillende contacten kan maken; bij elk dezer mogelijkheden blijft er een systeem van $N-2$ oppervlakken over, dat nog in $F(N-2)$ verschillende toestanden kan verkeren.

$$\text{Dus: } F(N) = (N-1) F(N-2).$$

$$\text{Maar evenzo is: } F(N-2) = (N-3) F(N-4) \text{ en} \\ F(N-4) = (N-5) F(N-6) \text{ enz.}$$

$$\text{Dus: } F(N) = (N-1)(N-3)(N-5) \dots 5.3.F(2) \\ = 1 \times 3 \times 5 \dots (N-1) \\ = (N-1)!! \quad (\text{bij definitie } ^1).$$

Dit is dus het totaal aantal toestanden van het systeem. Als het systeem al die toestanden doorloopt, ontmoet een bepaald oppervlak een bepaald ander oppervlak $(N-3)!!$ maal. Een bepaald i -oppervlak ontmoet dus $(N-3)!!$ maal een bepaald j -oppervlak, dus $n_j (N-3)!!$ maal een willekeurig j -oppervlak. Dus in de

¹) Terwijl $N!$ gedefinieerd is als $1 \times 2 \times 3 \dots \times N$, wordt hierbij dus $N!!$ gedefinieerd als $1 \times 3 \times 5 \dots \times N$. Bij zeer grote N is $1 \times 3 \times 5 \dots N = 2 \times 4 \dots \times (N \pm 1)$, dus dan is $N!! = \sqrt{N!}$. Hierdoor kunnen we de formule van Stirling toepassen: $\ln N! = N(\ln N - 1)$ en $\ln N!! = \frac{1}{2}N(\ln N - 1)$ op een constante factor na.

loop van $(N-1)!!$ toestanden zijn er in totaal $n_i n_j (N-3)!!$ contacten $i-j$, dat is dus gemiddeld per stand:

$$a_{ij} = n_i n_j \frac{(N-3)!!}{(N-1)!!} = \frac{n_i n_j}{N} \quad (5.22)$$

(eigenlijk moest in de noemer $N-1$ staan, maar $N \gg 1$).

Dit is dus het aantal contacten $i-j$, dat het systeem bij vrije verdeling der oppervlakken vertoont, en dit aantal hebben we ook bij de berekeningen van par. 1 aangenomen. Het aantal contacten $i-i$ wordt op dezelfde manier berekend met als resultaat:

$$a_{ii} = \frac{n_i^2}{2N} \quad (5.23)$$

Immers het aantal malen, dat een bepaald i -oppervlak een bepaald ander i -oppervlak raakt, als het systeem alle mogelijke toestanden doorloopt, is weer $(N-3)!!$, het aantal malen, dat het een willekeurig ander i -oppervlak raakt, is $n_i(N-3)!!$, dus de n_i i -oppervlakken raken $n_i^2(N-3)!!$ maal een ander i -oppervlak, maar nu hebben we alle $i-i$ -contacten dubbel geteld, dus het werkelijk aantal op $(N-1)!!$ standen is: $\frac{1}{2}n_i^2(N-3)!!$, dat is

$$\text{gemiddeld per stand: } a_{ii} = \frac{1}{2}n_i^2 \frac{(N-3)!!}{(N-1)!!} = \frac{n_i^2}{2N}$$

Oplossing II - We veronderstellen, dat er enige energieën ε_{ij} of ε_{ii} niet = 0 zijn. De a 's hebben dan niet meer de waarden (5.22) en (5.23), want contacten die energie-winst opleveren, hebben voorkeur. Om dit probleem op te lossen moeten we weten:

A - Het aantal toestanden, waarin het systeem nog kan verkeren bij gegeven a 's.

B - Voor welke waarden der a 's is dit aantal een maximum.

Oplossing A:

We leggen eerst alleen de verdeling der 1-oppervlakken vast: $n_1 = 2a_{11} + a_{12} + \dots$

Hoeveel permutaties kan het systeem nog met behoud van deze verdeling der 1-oppervlakken ondergaan? Er zijn 3 soorten permutaties:

1 - permutaties binnen de groep der contacten, waarin 1-oppervlakken voorkomen, kortweg permutaties *binnen*. Dat zouden er

$n_1!$ zijn, als dan de permutaties in de groep der 1 — 1-contacten (a_{11} stuks) niet dubbel geteld werden; we moeten delen door het aantal permutaties der a_{11} contacten van de soort 1 — 1; dat zijn er $(2a_{11})!!$ (als boven, oplossing I, in de groep der N oppervlakken). Dus het aantal permutaties *binnen* =

$$\frac{n_1!}{(2a_{11})!!}$$

2 - permutaties van met-1-oppervlakken-verbondenen met niet-met-1-oppervlakken-verbondenen, kortweg permutaties *binnen-buiten*. Dit komt neer op de vraag: Op hoeveel manieren kan ik a_{12} 2-oppervlakken kiezen uit n_2 2-oppervlakken? Dat aantal is:

$$\frac{n_2!}{a_{12}!(n_2 - a_{12})!}$$

Evenzo voor de 3-oppervlakken:

$$\frac{n_3!}{a_{13}!(n_3 - a_{13})!}$$

Dus het totaal aantal permutaties *binnen-buiten* is:

$$\frac{n_2!n_3! \dots n_i! \dots}{a_{12}!a_{13}! \dots a_{1i}! \dots (n_2 - a_{12})! \dots (n - a_{1i})!}$$

3 - permutaties buiten de groep der contacten, waarin 1-oppervlakken voorkomen, kortweg permutaties *buiten*.

Dit aantal is geheel te berekenen als dat voor het hele systeem. We hebben nu een systeem overgehouden van $(n_2 - a_{12})$ 2-oppervlakken $\dots (n_i - a_{1i})$ i -oppervlakken, die verdeeld zijn over gegeven a 's. Van dit systeem leggen we eerst alleen de verdeling der 2-oppervlakken vast:

$$(n_2 - a_{12}) = 2a_{22} + a_{23} \dots a_{2i} \dots$$

Het totaal aantal permutaties is weer het product van een aantal *binnen* de groep der met-2-oppervlakken-verbondenen, een aantal permutaties *binnen-buiten* en een aantal permutaties *buiten*.

Het aantal permutaties *binnen* is analoog aan 1 gelijk:

$$\frac{(n_2 - a_{12})!}{(2a_{22})!!}$$

Het aantal permutaties *binnen-buiten* is analoog aan 2:

$$\frac{(n_3 - a_{13})! \dots (n_i - a_{1i})! \dots}{a_{23}! \dots a_{2i}! \dots (n_3 - a_{13} - a_{23})! \dots (n_i - a_{1i} - a_{2i})! \dots}$$

en het aantal permutaties *buiten* is te vinden door van het nu overgebleven systeem van $(n_3 - a_{13} - a_{23})$ 3-oppervlakken en $(n_i - a_{1i} - a_{2i})$ i -oppervlakken eerst alleen de 3-oppervlakken vast te leggen. Zo voortgaande verkleinen we voortdurend het nog onbekende deel van het systeem, tot we alle soorten oppervlak hebben vastgelegd en de einduitkomst is dan:

$$W = \frac{n_1! \dots n_i! \dots}{(2a_{11})!! \dots (2a_{ii})!! \dots a_{12}! \dots a_{ij}! \dots} \quad (5.24)$$

waarin W het totaal aantal toestanden, waarin het systeem nog kan verkeren, als al vastgelegd is, hoeveel contacten er moeten zijn van iedere soort nl. a_{ii} contacten $i-i$ en a_{ij} contacten $i-j$.

B - Voor welke waarden van de a 's heeft deze W een maximum?

Oplossing B:

Daar in de teller alleen constanten staan, heeft W een maximum, als de noemer een minimum heeft en de noemer heeft een minimum, als de logaritmische ervan een minimum heeft. Nu is volgens Stirling $\ln a! = a(\ln a - 1)$, als a zeer groot is, dus $\ln a!! = \ln \sqrt{a!} = \frac{1}{2}a(\ln a - 1)$ op constanten na, die bij het differentieren verdwijnen. Dus: \ln noemer $= \sum_i a_{ii}(\ln 2a_{ii} - 1) + \sum_{i>j} a_{ij}(\ln a_{ij} - 1)$

Dus de toename van \ln noemer is:

$$\ln 2a_{11} da_{11} \dots + \ln 2a_{ii} da_{ii} + \ln a_{ij} da_{ij} \dots = 0 \quad (5.25)$$

Nevenvoorwaarden zijn echter (5.21):

$2a_{ii} + \dots a_{ij} \dots = n_i$ is constant dus

$$\left. \begin{aligned} 2da_{11} + \dots da_{1i} \dots &= 0 \quad (1) \\ 2da_{ii} + \dots da_{ij} \dots &= 0 \quad (i) \end{aligned} \right\} m \text{ vergelijkingen (5.26)}$$

Hebben de verschillende contacten allemaal verschillende energieën ϵ_{ij} , dan komt er nog een neven-voorwaarde voor de energie bij. We zullen eerst de oplossing geven, als er geen energie-verschillen zijn.

We moeten dus waarden zoeken voor de a 's, die voldoen aan de vergelijkingen (5.25) en (1) (i) (5.26). Zouden deze waarden alleen aan (5.25) moeten voldoen, dan zou (5.25) voor alle waarden van da_{ij} enz. $= 0$ moeten worden. Dat zou alleen kunnen, als alle coëfficiënten van da_{ij} enz. $= 0$ waren. Maar niet alle waarden van da_{ij} enz. zijn mogelijk. Er is een zeker verband tussen de mogelijke da_{ij} -waarden en dat verband wordt gegeven door (1) (i) (5.26); als één a toeneemt, moeten nl. ook andere a 's veranderen op een bepaalde manier om de som der i -contacten $= i$ te houden enz. Daarom hoeven ook niet alle coëfficiënten in (5.25) $= 0$ te worden, maar er hoeft alleen een zeker verband tussen die coëfficiënten te bestaan. Dit verband is te vinden door de vergelijkingen (1) (i) (5.26) met willekeurige vermenigvuldigers te vermenigvuldigen en bij (5.25) op te tellen. Dan hebben we een vergelijking, waarin de voorwaarden (5.25) en (5.26) allemaal besloten zijn en nu moeten de coëfficiënten van alle da 's wel $= 0$ zijn. Zo vinden we het verband, dat tussen de a 's moet bestaan.

Als volgt dus: We vermenigvuldigen (1) (5.26) met een willekeurig getal, dat we $-\ln b_1$ noemen, (2) met $-\ln b_2$, (i) met $-\ln b_i$ enz. en tellen dan al deze vergelijkingen bij (5.25) op. We krijgen dan de volgende vergelijking:

$$\begin{aligned} & (\ln 2a_{11} - 2 \ln b_1) da_{11} \dots + (\ln 2a_{ii} - 2 \ln b_i) da_{ii} \dots \dots \\ & \dots + (\ln a_{ij} - \ln b_i - \ln b_j) da_{ij} \dots \dots = 0. \end{aligned}$$

Deze vergelijking moet $= 0$ worden voor alle waarden van da_{ij} , dus alle coëfficiënten moeten $= 0$ zijn. Dus:

$$\ln 2a_{ii} - 2 \ln b_i = 0 \text{ of } 2a_{ii} = b_i^2 \quad (5.27)$$

$$\ln a_{ij} - \ln b_i - \ln b_j = N \text{ of } a_{ij} = b_i b_j \quad (5.28)$$

Het verband, dat tussen de a 's moet bestaan, is dus door deze vergelijkingen gegeven. We kunnen nu de b 's en daardoor de a 's oplossen door gebruik te maken van het feit, dat de som van alle i -oppervlakken $= n_i$ enz. (5.21):

$$\left. \begin{aligned} 2a_{11} + a_{12} + \dots + a_{1i} \dots &= n_1 \\ 2a_{ii} + \dots + a_{ij} \dots &= n_i \end{aligned} \right\} m \text{ verg.}$$

of

$$b_1^2 \dots + b_1 b_j \dots = n_1$$

$$b_i^2 \dots + b_i b_j \dots = n_i$$

of

$$b_1 \times \Sigma b_j = n_1$$

$$b_i \times \Sigma b_j = n_i \quad \text{optellen}$$

$$\Sigma b_i \times \Sigma b_j = \Sigma n_i = N$$

of, daar $\Sigma b_i = \Sigma b_j$: $\Sigma^2 b_i = N$ of $\Sigma b_i = \sqrt{N}$;

dus de vergelijkingen worden:

$$b_1 \times \Sigma b_i = b_1 \sqrt{N} = n_1 \quad \text{of: } b_1 = \frac{n_1}{\sqrt{N}}$$

Evenzo: $b_i = \frac{n_i}{\sqrt{N}}$

Nu zijn met (5.27) en (5.28) de a 's te vinden:

$$2a_{ii} = b_i^2 \text{ of } a_{ii} = \frac{n_i^2}{2N} \quad \text{en } a_{ij} = \frac{n_i n_j}{N}$$

Maar dit zijn precies (5.22) en (5.23); we zien dus hier, dat ook in dit systeem geldt door het grote aantal oppervlakken: *de gemiddelde toestand van het systeem is tevens de meest voorkomende toestand*. Immers (5.22) en (5.23) waren afgeleid als de gemiddelde waarden van a_{ii} en a_{ij} , als het systeem achtereenvolgens alle mogelijke toestanden doorloopt en nu vinden we dezelfde waarden voor de a 's door te berekenen, voor welke waarden W , het totaal aantal toestanden van het systeem, een maximum is. Deze laatste berekening heeft nu het voordeel, dat zij ook toegepast kan worden, als de contact-energieën niet allemaal $= 0$ zijn, maar waarden $= \epsilon_{ij}$ hebben. Dan gaat de berekening als volgt: (5.25) en de m vergelijkingen van (5.26) blijven onveranderd. Een nieuwe voorwaarde is nu echter, dat bij een kleine verandering van de a 's ook de energie constant moet blijven:

$$a_{11} \epsilon_{11} + a_{12} \epsilon_{12} \dots + a_{ii} \epsilon_{ii} \dots + a_{ij} \epsilon_{ij} \dots = E \quad (5.29)$$

Dus: $\epsilon_{11} da_{11} + \dots + \epsilon_{ii} da_{ii} + \dots + \epsilon_{ij} da_{ij} \dots = 0 \quad (5.30)$

We vermenigvuldigen deze vergelijking met een willekeurige vermenigvuldiger L , vermenigvuldigen (1) (i) (5.26) weer met $-\ln b_1 \dots -\ln b_i \dots$ en tellen al deze vergelijkingen bij (5.25) op. Er komt dan een vergelijking van de vorm:

$$(\ln 2a_{ii} - 2\ln b_i + L\varepsilon_{ii}) da_{ii} + (\ln a_{ij} - \ln b_i - \ln b_j + L\varepsilon_{ij}) da_{ij} = 0$$

en hierin moeten nu weer alle coëfficiënten = 0 zijn, dus

$$\ln 2a_{ii} - 2\ln b_i + L\varepsilon_{ii} = 0 \text{ of } 2a_{ii} = b_i^2 e^{-L\varepsilon_{ii}}$$

$$\text{en } \ln a_{ij} - \ln b_i - \ln b_j + L\varepsilon_{ij} = 0 \text{ of } a_{ij} = b_i b_j e^{-L\varepsilon_{ij}}$$

Nu is $e^{-L\varepsilon_{ij}}$ de Boltzmann-factor van het betrokken contact, dus:

$$L = \frac{l}{kT}$$

$$\text{hieruit volgt: } 2a_{ii} = b_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_{ii}}{kT}} \quad (5.31)$$

$$a_{ij} = b_i b_j e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}} \quad (5.32)$$

Dit in (5.21) geeft m 2de-graads vergelijkingen met m onbekenden van het type:

$$b_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_{ii}}{kT}} + \dots b_i b_j e^{-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}} \dots = n_i \quad (5.33).$$

Er zijn m vergelijkingen van deze soort, want er zijn m soorten oppervlak, en er zijn ook m onbekenden $b_1 \dots b_i \dots b_m$. Nu bestaat er geen algemene methode om m 2de-graads vergelijkingen met m onbekenden op te lossen, dus we kunnen geen uitdrukking opschrijven, waarmee de b 's en daardoor ook de a 's worden uitgedrukt in de aantallen oppervlakken (de concentratie) en de energieën der contacten. Een dergelijke oplossing bestaat natuurlijk echter steeds en men moet in ieder voorkomend geval van de omstandigheden laten afhangen, hoe men het probleem numeriek wil oplossen. Het kan het doelmatigst zijn bepaalde aannamen over de

ε 's te maken en dan te trachten de b 's en daarmee de a 's op te lossen; het kan ook doelmatiger zijn om onder bepaalde aannamen over de a 's de ε 's te berekenen. Inlichtingen over deze onbekenden krijgt men dus uit: de mengwarmte, die door (5.29) afhangt van de a 's en de ε 's en uit de meng-entropie, die door (5.24) samenhangt met de a 's en daardoor ook met de ε 's.

Bij deze toepassing van (5.24) berekenen we natuurlijk niet de entropie van de vloeistof (dat zou de oplossing van het vloeistof-probleem betekenen), maar het entropie-verschil met de normale vloeistof. Dit gaat als volgt: de waarden der a 's bij vrije verdeling krijgen de index o , dus

$$a_{ij_o} = \frac{n_i n_j}{N} \quad (5.22) \quad \text{en} \quad a_{iio} = \frac{n_i^2}{2N} \quad (5.23)$$

De werkelijk optredende a 's zijn in een bepaald geval echter a_{ij} en a_{ii} enz. Dan is het entropie-verschil van deze vloeistof met de overeenkomstige normale (d.w.z. de vloeistof met dezelfde oppervlakken, als deze vrij verdeeld zijn):

$$S = k \ln \frac{W_o}{W} = k \ln \frac{(2a_{11})!! \dots (2a_{ii})!! \dots a_{ij}! \dots}{(2a_{11o})!! \dots (2a_{iio})!! \dots a_{ij_o}! \dots} \quad (5.34)$$

Quantitatief zal deze formule worden toegepast in hoofdstuk VII. Essentieel is dus de aanname: het entropie-verschil van een willekeurige vloeistof, enkelvoudig of mengsel, met een normale vloeistof, die de regel van Trouton volgt en waarvan het concentratieafhankelijke deel van de entropie $= \sum n_i R \ln c_i$, wordt berekend als het verschil in waarschijnlijkheid tussen de toestand van vrije verdeling der oppervlakken en de inderdaad optredenden verdeling; de berekening geeft (5.34).

Hiertegenover nemen van der Waals, van Laar, Hildebrand en alle anderen aan: het entropie-verschil van een vloeibaar mengsel met een normale vloeistof $= 0$.

HOOFDSTUK VI

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

1 - Doel. Twee soorten experimenten voeren tot grootheden, die van direct belang zijn voor de theorie der mengbaarheid: 1° metingen van mengbaarheden, 2° calorische metingen van mengwarmten. De eerste hebben het nadeel, dat zij slechts in zeldzame gevallen kunnen worden toegepast, daar het voorkomen van een ontmengingsgebied vrij zeldzaam is; daar komt nog bij, dat een ontmengingsgebied alleen voorkomt, als één der componenten „abnormaal” is en tenslotte zijn in de gemeten mengbaarheid de in het vorige hoofdstuk besproken theoretische problemen (meng-energie, meng-entropie en beider afhankelijkheid van de concentratie) onscheidbaar met elkaar verbonden. Deze bezwaren waren reden om te besluiten tot metingen van de tweede soort, die ten eerste voor alle mogelijke vloeistoffen gedaan konden worden en ten tweede de complicerende meng-entropie niet zouden bevatten. Mijn aanvankelijk plan was dus een calorimeter in te richten voor het meten van mengwarmten. Inmiddels werd getracht met behulp van gemeten mengwarmten uit de litteratuur berekeningen uit te voeren van van London-, Debije- en Keesom-bijdragen tot cohaesie- en meng-energieën volgens de in hoofdstuk V ontwikkelde theorie. Daarbij bleek, dat deze berekeningen alleen eenvoudig zijn in de zeldzame gevallen dat beide componenten normaal zijn (associatie 0 %) of één der beide in zuivere toestand voor 100 % geassocieerd en de andere normaal. In verreweg de meeste gevallen liggen de associatie- (eventueel solvatatie-) graden tussen 0 en 100 % en dan moet ook nog berekend worden, hoe groot deze associatiegraad is. Hiervoor is nodig de kans op associatie uit de grootte der oppervlakken te berekenen, of met andere woorden de entropie van alle mogelijke associatie-toestanden, om daaruit de associatiegraad met de kleinste vrije energie te berekenen. Dit komt echter

neer op de berekening van de meng-entropie, zodat het grote voordeel van calorische metingen boven vrije-energie-metingen nl., dat de entropie er mee uitgeschakeld wordt, verviel. Daar nu metingen met de calorimeter zeer veel gecompliceerder zijn dan metingen van mengbaarheden en de mengwarmte ook practisch een minder belangrijke grootheid is dan de mengbaarheid, heb ik tenslotte besloten toch mengbaarheden te gaan meten en wel van een practisch belangrijke abnormale vloeistof, het water, met verschillende organische stoffen. Hiertoe was vooral reden, omdat van Arkel en Vles (69) de oplosbaarheid van chloor-aethanen in water hadden gemeten en daarbij als merkwaardig resultaat hadden gevonden, dat deze oplosbaarheid bij ongeveer 20° C een minimum doorloopt; dit wijst op energie-winst bij het mengen, terwijl er toch beperkte mengbaarheid optreedt, zodat de meng-entropie hier blijkbaar een grote rol speelt. Van belang was het te weten, of dit minimum ook optreedt bij de oplosbaarheid van water in chloor-aethanen. In de litteratuur werd reeds een enkele maal een dergelijk minimum gevonden voor de oplosbaarheid van organische stof in water bv. chloroform (77), zwavelkoolstof (78) en meestal werd het dan niet gevonden voor de oplosbaarheid van water in de organische stof (79); alleen één meting van Gibby (80), die voor de oplosbaarheid van water in chloroform bij 0° vond 0,109 % en bij 11° 0,043 % scheen erop te wijzen, dat ook in deze curve een minimum optreedt. Om hierover te beslissen was vóór alles een goede methode om water te bepalen in zeer kleine concentraties in organische vloeistoffen nodig.

2 - Methode. Hier zal geen overzicht worden gegeven van de verschillende methoden om water te bepalen. Wanneer men een litteratuur, die hierover bij de tabellen van Landolt-Bornstein genoemd wordt, naslaat, valt het op, dat er geen bevredigende afdoende methode werd gevonden; de opgegeven watergehalten verschillen danook zeer sterk (zie fig. 8). De grote moeilijkheid van deze bepalingen berust voornamelijk op twee dingen: ten eerste zijn het bepalingen van een zo sterk verspreide en overal voorkomende stof als het water, waardoor de voor de analyse nodige stoffen met bijzondere zorg moeten worden droog gehouden, ten tweede gaat het hier om zeer kleine concentraties tot 4 mg. per 100 gr., zodat een reactie, die bij iets grotere concentratie nog redelijke

uitkomsten geeft, in dit geval geheel onbruikbaar kan worden en een foutenbron, die bij grotere concentratie weinig invloed heeft, fouten kan gaan geven van de orde van de gemeten grootte.

Allereerst werd besloten van een chemische methode gebruik te maken aangezien een fysische methode of geïjkt moet worden, wat bij de hier optredende kleine concentraties zeer bezwaarlijk gaat, en waarbij dan nog veronderstellingen gemaakt moeten worden over de concentraties-afhankelijkheid van de betrokken phy-

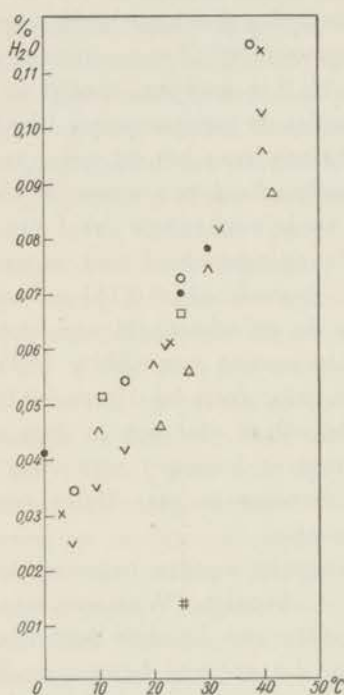


Fig. 8. Watergehalten van benzol.

- eigen metingen
- ≠ Hantzsch (95)
- x Grosschuff (96)
- Hill (97)
- Uspenski (79)
- △ Clifford (99)
- ^ Rosenbaum (100)
- ∇ Tarassenkow (98)

sische eigenschap, of er moeten gevaarlijke aannamen gemaakt worden over de bijdrage van zeer kleine hoeveelheden water tot de betrokken fysische eigenschap van het oplosmiddel (bv. de brekingsindex, het sg. of de di-electrische constante). Voor een chemische methode moest een reactie gezocht worden, die specifiek is voor water en ook bij zeer kleine concentratie nog kwantitatief

verloopt. De verschillende methoden, die geprobeerd werden, volgen hieronder.

Een tweede probleem vormde de wijze om de bij een bepaalde temperatuur met water verzadigde, voor analyse geschikte vloeistof te bereiden en te isoleren. Een gewone met water gevulde thermostaat kwam niet in aanmerking, daar de kans op fouten van de orde van 4 mg. (in enkele gevallen werd nog minder gemeten) te groot was. Besloten werd tot een thermostaat met olie gevuld en voorzien van een elektrische automatische temperatuur-regelaar, die gecontroleerd werd met een Anschütz-thermometer. De mogelijke fout in de temperatuur werd op deze wijze ongeveer $0,1^{\circ}$ C. De temperatuur is bij deze proeven wel van veel belang, daar de oplosbaarheid van 0° tot 25° C. ongeveer met een factor 2 toeneemt, zodat 1 graad ongeveer 4 % uitmaakt. Er moest dus ook voor gezorgd worden, dat de temperatuur bij het overbrengen van de vloeistof in het analysevat niet teveel veranderde en vooral, dat dit overbrengen snel kon geschieden. Dit gaf aanvankelijk nogal wat moeilijkheden; eerst werd het mengsel in de thermostaat gedraaid in gewone stopflessen, die met gummiband waren afgesloten en met koperdraad in de thermostaat aan een draaiende as werden bevestigd, welke as tevens als roerder van de thermostaat dienst deed. Deze werkwijze had echter veel bezwaren: het gummi loste op in de olie, er drong olie tussen de randen van de stop en de fles en het duurde zo lang voor men een monster uit de fles had, dat in de tussentijd de temperatuur te veel kon veranderen. Een verbetering betekende de invoering van wijdhalzige flessen met ingeslepen stop, waarvan de stop niet over de rand van de fles uitstak, zodat alle olie zorgvuldig kon worden verwijderd. De fles werd met koperen veren afgesloten, en tenslotte werden in de thermostaat op de as stalen veren aangebracht, waarin deze flessen juist pasten, door welke maatregelen de snelheid van werken zeer werd bevorderd. Voor het overbrengen en afmeten van het monster kon geen gebruik gemaakt worden van een pipet, omdat in de meeste van de onderzochte gevallen het water op de vloeistof dreef, waardoor in de pipet steeds teveel water zou worden opgezogen. De oplossing werd gevonden door de vloeistoffen door een eenvoudige spuitfles-constructie in gewogen stop-erlenmeyers te blazen en vervolgens door opnieuw

wegen de hoeveelheid te bepalen. Dit had ook nog het voordeel, dat tijdens het overbrengen geen ontmenging kon optreden zoals met de pipet gebeurde. Er moest alleen zorgvuldig voor gewaakt worden, dat geen waterdruppeltjes werden meegeblazen, speciaal in verband met het feit, dat het water meestal de bovenlaag vormde. De eerste hoeveelheid werd niet opgevangen en verder werd er bij het overblazen scherp op gelet, of er geen druppels werden meegesleept. Bij de bepalingen bij 0° ontstond een nieuwe foutenbron, doordat er bij het overspuiten water uit de lucht tegen de koude straal condenseerde. Dit kon voorkomen worden door de straal diep in de erlenmeyer te laten uitmonden. Bij deze bepalingen werd de thermostaat niet gebruikt, maar werden de stopflessen een nacht in ijs gezet, nadat de vloeistof bij kamertemperatuur met water verzadigd was. In het algemeen werden de mengsels eerst op een temperatuur gebracht liggende boven de temperatuur van de bepaling, zodat het evenwicht zich instelde bij dalende temperatuur, aangezien mag worden aangenomen, dat die instelling sneller gaat dan bij stijgende temperatuur.

Veelal traden melkachtige vloeistoffen op, die voor analyse ongeschikt waren. Hiertegen was weinig anders te doen dan de vloeistof nog een nacht te laten draaien in de thermostaat. Tenslotte gelukte het voor alle bepalingen heldere vloeistoffen te krijgen.

Bij alle bepalingen werd minstens een nacht gerekend voor de instelling van het evenwicht. Bij een dag langer draaien werden dan geen verschillen meer gevonden.

De volgende methodes werden nu geprobeerd:

a - acetylchloride-methode. Het eerst werd onderzocht een methode, die ontwikkeld is door D. M. Smith en Bryant (81), waarbij het water reageert met acetylchloride. Bij een bekende hoeveelheid „natte” vloeistof wordt een mengsel van acetylchloride en pyridine in toluol gevoegd. Het acetylchloride reageert met water onder vorming van 2 moleculen zuur. Overmaat acetylchloride wordt gedestruëerd met absolute alcohol onder vorming van 1 molecuul zuur. Het zuur wordt getitreerd met methyl-oranje en het verschil met de blanco-proef, d.i. een proef zonder de natte vloeistof, geeft de hoeveelheid water in de natte vloeistof. De betrouwbaarheid van deze methode hangt af van de snelheid en de volkomenheid, waarmee acetylchloride met water reageert. Rea-

geert dit nl. niet zeer snel of niet direct voor 100 %, dan is nog niet alle water omgezet, als het zuurchloride met alcohol wordt gedestruerd. Nu moesten de auteurs bij hun bepalingen al een constante correctie in rekening brengen voor het niet volledig reageren van het water of voor het naderhand weer veresteren van het zuur door de overmaat absolute alcohol en het was te vreezen, dat deze correctie bij mijn zeer grote verdunningen belangrijk zou worden. Inderdaad konden ook na langdurig proberen en na het aanbrengen van verschillende verbeteringen geen constante uitkomsten met deze methode worden verkregen. Tot de verbeteringen hoorde het wijzigen van de verhoudingen van pyridine en acetylchloride, het verminderen van de hoeveelheid absolute alcohol en het gedurende enige uren schudden van het mengsel teneinde al het water met acetylchloride te laten reageren.

Dat ook met deze verbeteringen de resultaten nog onvoldoende waren blijkt uit het volgende staatje:

TABEL IV

Stof	cc. opl.	gewicht	cc. loog	blanco	verschil	titer loog	mg	grwater in 100 gr	later bepaald
benzol	20.00	35.185	38.77	32.70	6.07	0.0978	10.7	0.0305	
id.	20.05	32.941	39.87	32.70	7.17	0.0978	13.7	0.0346	
id.	20.00	35.364	32.18	23.60	8.58	0.0978	15.1	0.0427	
id.	20.05	48.675	32.58	23.60	9.98	0.0978	17.6	0.0361	0.6097
id.	20.00	41.837	31.94	23.60	8.34	0.0978	14.6	0.0350	
id.	20.00	58.402	32.20	22.40	9.80	0.1010	17.6	0.0302	
id.	20.00	52.542	32.15	22.40	9.75	0.1010	17.7	0.0338	
tetra	20.00	51.087	26.30	23.60	2.70	0.0978	4.8	0.0094	
id.	20.00	94.452	29.70	23.60	6.10	0.0978	10.9	0.0115	0.0116
id.	20.00	86.162	26.65	22.40	4.25	0.1010	7.7	0.0089	
hexaan	20.00	26.377	24.95	23.60	1.35	0.0978	2.4	0.0090	
id.	20.00	49.261	24.89	22.40	2.49	0.1010	4.5	0.0091	0.0139

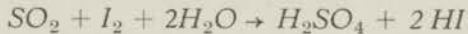
b - kaneelzuurchloride-methode. Deze methode is ontwikkeld voor de bepaling van het watergehalte in verbrandingsgassen (elementair-analyse) door van Nieuwenburg (82). Het gas wordt geleid door een U-buis met kaneelzuurchloride, die op 65° wordt gehouden. Het water geeft met het cinnamoylchloride zoutzuur.

dat wordt opgevangen in een bekende hoeveelheid NaOH , welke tenslotte wordt teruggetitreerd. In ons geval werd nu de hele hoeveelheid natte vloeistof door het cinnamoylchloride heen gedestilleerd. Hierbij werd gebruik gemaakt van een toestel van glas, waarvan de onderdelen door slijpstukken met elkaar verbonden waren. In een rondkolf van 100 cc. werd de vloeistof aan de kook gebracht; de damp passeerde een U-buis met kanaalzuurchloride, die gedompeld was in een bad met zwavelzuur van een temperatuur ongeveer 10 graad boven het kookpunt van de destillerende vloeistof, vervolgens passeerde de damp een koeler om uit te monden in een erlenmeyer, waarin een bekende hoeveelheid gestelde loog zich bevond. Wanneer alles was overgedestilleerd kon nog zeer droge lucht worden doorgeleid om eventuele achterblijvende zoutzuur-resten in de loog te brengen. De uitkomsten vertoonden echter grote spreiding, terwijl ook bij volkomen droge vloeistoffen nog zoutzuur werd ontwikkeld. Het gelukte wel om zeer zuivere preparaten van kaneelzuurchloride te maken, doch ook deze gaven zoutzuur bij blanco-proeven. Bij navraag bleek, dat men in gasanalyse doorstromings-snelheid en -tijd zodanig kan regelen, dat men de correctie voor deze zoutzuur-afgifte (vermoedelijk veroorzaakt door de vluchtigheid van het kaneelzuurchloride) kan berekenen. Bij het destilleren van vloeistoffen heeft men de doorstromings-snelheid echter niet zodanig in de hand, dat dit mogelijk is terwijl bij onze zeer kleine watergehalten de correctie van dezelfde orde is als de hoeveelheid water. Ook werd nog geprobeerd de natte vloeistof zelf met kaneelzuurchloride te mengen en hiervan het zoutzuur af te destilleren. Hiermee werden de resultaten beter, maar nog niet geheel bevredigend, terwijl deze methode bovendien veel te veel kaneelzuurchloride kostte om voor grote aantallen metingen bruikbaar te zijn.

c - bromaat-jodide-methode. Gezocht werd naar een weg om de jodiumvorming door $\text{HI} + \text{KBrO}_3$ te gebruiken voor een jodometrische, misschien zelfs wel colorimetrische waterbepaling. Daartoe werd de natte vloeistof geschud met een droge oplossing van acetylchloride in totuol en vast $\text{KI} + \text{KBrO}_3$. De vloeistof werd afgeschonken en de laatste resten jodium werden uit het $\text{KI} - \text{KBrO}_3$ -mengsel verwijderd door schudden met droge benzol. Het vrijgekomen jodium werd met thiosulfaat getitreerd. De

reactie bleek echter niet quantitatief te verlopen. Ook colorimetrisch kon de methode niet quantitatief worden toegepast.

d - Tenslotte werd succes bereikt met de $SO_2 - I_2$ -methode van K. Fischer (83). Een droge oplossing werd bereid van ongeveer 160 gram SO_2 , 650 gr. pyridine en 250 gr. jodium in 4 L. methylalcohol. Deze oplossing is donkerbruin. Door water wordt zij ontkleurd door de reactie:



waarbij de pyridine het zuur bindt.

Door nu de donkerbruine vloeistof uit een buret bij de natte vloeistof te druppelen, tot de kleur bruin blijft, kan de hoeveelheid water bepaald worden.

Chemicaliën. De chemicaliën, die dienden voor de bereiding van de titer-vloeistof, moesten buitengewoon zorgvuldig worden gedroogd. Pyridine, die enige maanden op $NaOH$ had bestaan, bleek volgens deze methode nog water te bevatten. Daardoor werden onze oplossingen niet zo geconcentreerd als in de litteratuur stond aangegeven, doch daar de reactie ook bij deze hoge verdunning nog quantitatief verliep, was dit geen bezwaar, integendeel een voordeel, daar de nauwkeurigheid er groter door werd.

Het SO_2 werd driemaal over P_2O_5 gedestilleerd, de methylalcohol van natrium afgedestilleerd; werden deze voorzorgen niet of niet voldoende genomen, dan werd de oplossing al tijdens de bereiding ontkleurd. Alle titraties werden uitgevoerd in erlenmeyers, die met watten waren afgesloten, daar de oplossing zeer sterk water aantrekt. De gummikurken van de Wulffse fles, waarin de oplossing werd bewaard, moesten met paraffine worden dichtgesmeerd, omdat anders de titer achteruitliep; door de oplossing in een stijgburet op te zuigen en zorg te dragen, dat er geen lucht in de fles kon komen, die niet een wasfles met zwavelzuur of een buis met P_2O_5 was gepasseerd, werd bereikt, dat gedurende de titratie en bij het vullen der buret geen verandering van de titer kon optreden. Ondanks deze voorzorgen liep de titer in 4 maanden tijds nog met 20 % achteruit.

De oplossing werd gesteld door druppels water van 10-40 mg. af te wegen in kleine stop-erlenmeyers en met het mengsel te ti-

treren. De afwijkingen van het gemiddelde bleken hierbij minder dan 4 % te bedragen bij de kleinste hoeveelheden; bij grotere hoeveelheden werd de nauwkeurigheid groter.

De omslag van geel naar bruin was niet erg duidelijk, doch na enige oefening duidelijk genoeg om reproduceerbare resultaten te krijgen. De methode is ongetwijfeld nauwkeuriger dan enige andere in de litteratuur beschreven methode.

De meeste gebruikte organische vloeistoffen waren in de handel verkrijgbaar. Wanneer meerdere qualiteiten in de handel waren, werd de zuiverste genomen. De vloeistoffen werden gefractionneerd en op Ca Cl_2 gezet om eventueel alcohol, dat de mengbaarheid sterk zou beïnvloeden, te binden. Meestal werd een fractie over een traject van $0,5^\circ$ genomen, een enkele maal van 1° . Het hexaan werd zorgvuldig bevrijd van aromaten om zeker te zijn, dat het dipoolvrij was. Daartoe werd het met een gelijke hoeveelheid 10 % oleum een dag geschud, gescheiden in een scheidtrechter, geschud met soda-oplossing en met water en gefractionneerd. Er kwamen vier ongeveer gelijke fracties uit van $0,2^\circ$ elk, waarvan de tweede werd gebruikt. Een voordeel van de gebruikte methode was het nog, dat de organische stoffen gemakkelijk teruggewonnen konden worden. Het mengsel, dat na de titratie overbleef, werd achtereenvolgens geschud met water, verdund zwavelzuur, bicarbonaat-oplossing en water, waarna de organische laag werd afgescheiden, gedroogd en gedestilleerd; het bleek, dat op deze wijze zonder veel verlies het zuivere praeparaat werd teruggewonnen.

Hieronder volgen de tabellen met de resultaten, die geen toelichting behoeven. Een gedeelte der titraties werd verricht door de heer D. W. van Krevelen en door mej. C. H. van Staveren.

TABEL V

Waterbepalingen bij 30° C. Titer: 1 cc. oplossing \approx 1.390 mg. water

Stof	gram natte vloeistof	cc. opl.	cc/100 gr.	$\frac{\%}{\times 10^3} H_2O$	Opmerking
CCl_4	98.98	11.3	11.4	15.9	ontmengd bij titratie
	95.68	10.8	11.3	15.7	
	53.39	5.78	10.8	15.1	
$CHCl_3$	50.25	41.3	82.2	115	
	72.98	57.9	79.4	111	
CH_2Cl_2	50.58	70.1	138.6	193	
	37.95	54.5	143.6	199	
C_6H_6	40.64	22.5	55.3	77.2	dag langer geschud
	37.01	20.9	56.5	78.6	
$C_6H_5CH_3$	30.18	14.8	50.2	69.7	
	31.07	15.1	48.6	67.7	
C_6H_5Br	31.93	9.39	29.4	40.9	
	37.61	10.6	28.2	39.2	
CS_2	48.77	4.10	8.41	11.7	ontmengd dag langer geschud
	61.79	5.10	8.25	11.5	
C_6H_{14}	24.42	3.00	12.28	17.1	ontmengd dag langer geschud
	28.98	3.45	11.91	16.6	
CH_3CHCl_2	27.62	22.70	82.20	114	
	28.04	23.20	82.81	115	
$CH_2Cl . CH_2Cl$	8.81	14.0	159	221	
	13.93	21.3	153	212	
CH_3CCl_3	64.65	19.3	29.8	41.5	
	50.20	15.5	30.9	42.9	
$CH_2Cl . CHCl_2$	24.53	28.0	114.1	159	
	32.73	37.4	114.3	159	
$CHCl_2 . CHCl_2$	28.37	26.5	93.4	130	
	20.63	19.9	96.4	134	
$CHCl_2 . CCl_3$	47.98	14.3	29.8	41.4	
	41.74	12.4	29.7	41.3	
$CH_2Cl . CCl_3$	21.80	9.7	44.5	61.8	
	34.87	15.0	43.0	59.8	
$CH_2Br . CH_2Br$	31.23	16.00	51.2	71.2	
	31.48	16.25	51.6	71.7	

TABEL VI

Waterbepalingen bij 25° C. Titer: 1 cc. oplossing \approx 1.416 mg. water

Stof	gram natte vloeistof	cc. opl.	cc/100 gr.	$\frac{0}{0}$ water $\times 10^3$	opmerking
CCl_4	64.62	5.4	8.35	11.6	ontmengd
	63.00	5.1	8.10		
	144.05	12.0	8.33		
$CHCl_3$	59.69	39.5	66.10	94.0	
	62.63	41.0	65.50		
CH_2Cl_2	49.56	58.0	117.0	167	
	31.80	37.5	117.0		
	49.29	58.8	119.0		
	59.92	71.4	119.0		
C_6H_6	42.15	20.8	49.50	69.7	
	43.21	21.2	49.05		
$C_6H_5CH_3$	41.09	16.5	40.10	57.0	
	38.54	15.5	40.20		
	46.03	18.9	41.00		
C_6H_5Br	58.73	14.6	25.60	36.6	
	50.95	13.3	26.09		
CS_2	39.98	2.5	6.25	9.2	ontmengd
	65.00	4.4	6.78		
	121.44	8.4	6.90		
C_6H_{14}	71.00	7.0	9.85	13.9	ontmengd
	75.99	7.3	9.75		
$C_8H_{17}Cl$	29.88	7.2	24.10	34.5	
	39.96	9.8	24.50		
$C_{14}H_{29}Cl$	47.85	7.9	16.50	23.2	ontmengd
	47.10	7.7	16.35		
$CH_3 \cdot CHCl_2$	41.05	27.9	68.0	96.7	
	59.59	40.8	68.4		
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	33.25	44.05	132.2	186	
	34.92	45.6	131.0		
	46.23	60.9	131.5		
$CH_3 \cdot CCl_3$	46.92	11.3	24.1	34.7	
	52.06	12.4	24.8		
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	57.63	48.4	83.9	119.2	
	50.57	42.2	83.5		
$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	51.23	39.5	77.1	109.2	
	87.32	68.1	77.9		
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	55.25	21.9	39.5	55.4	
	44.77	17.4	38.8		
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	71.41	17.7	24.8	34.8	
	80.39	19.4	24.2		
$CH_2Br \cdot CH_2Br$	41.24	19.0	46.0	65.7	
	52.88	24.7	46.7		

TABEL VII

Waterbepalingen bij 0° C. Titer: 1 cc. oplossing \approx 1.540 mg. water
de met * gemerkte: 1 cc. oplossing \approx 1.19 mg. water

Stof	gram natte vloeistof	cc. opl.	cc/100 gr.	% water $\times 10^3$	opmerking
CCl_4	53.56	2.25 ⁺	4.20	5.0	ontmengd
	62.94	2.60*	4.15	4.95	
$CHCl_3$	68.95	23.15	35.0	54.0	
	52.37	18.40	35.1	54.1	
CH_2Cl_2	36.64	20.20	55.2	85.0	
	39.42	21.65	54.9	84.8	
C_6H_6	33.3	10.86*	32.6	38.8	onderkoeld benzol
	28.4	9.90*	34.7	41.3	
$C_6H_5CH_3$	31.20	6.70	21.5	33.1	
	19.32	4.16	21.6	33.3	
CS_2	58.81	1.85*	3.15	3.8	ontmengd
	79.58	2.90*	3.6	4.3	
C_6H_{14}	38.25	2.95*	7.7	9.2	ontmengd
	28.34	1.90	6.7	10.3	
CH_3CHCl_2	38.54	11.46	29.8	46.0	
	48.29	14.42	29.8	46.0	
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	47.08	27.65	58.9	90.8	
	42.07	24.46	58.4	90.0	
CH_3CCl_3	37.53	4.00	10.9	16.8	ontmengd
	46.77	4.72	10.1	15.6	
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	38.09	15.69	41.2	63.5	
	68.81	26.89	39.2	60.5	
$CHCl_2CHCl_2$	58.56	22.35	36.5	56.2	
	66.51	23.41	35.2	54.2	
	40.95	15.42	37.6	57.9	
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	32.67	4.98	15.2	23.3	
	76.65	11.20	14.6	22.5	
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	69.66	9.50*	13.6	16.2	
	43.51	5.90*	13.6	16.2	

TABEL VIII

Overzicht der resultaten en vergelijkingen met data uit de literatuur.

Stof	10 ³ x watergehalte in % bij			litteratuur (Landolt-Bornstein)
	0°	25°	30°	
<i>CCl₄</i>	5,0	11,6	15,6	10 (24°), 13 (28,5°), 7,11 (10°), 8,4 (20°), 10,9 (30°)
<i>CHCl₃</i>	54,0	94,0	113	11 (3°), 43 (11°), 65 (22°), 100 (31°) 84 (24,5°) 107 (26,7°), 116 (28°)
<i>CH₂Cl₂</i>	84,9	167	196	
<i>C₆H₆</i>	40	69,7	77,9	zie fig. 8
<i>C₆H₆CH₃</i>	33,2	57,0	68,7	34 (10°), 45 (20°), 60 (30°), 43 (10°), 53 (20°), 20 (10,5), 34 (18°), 53 (30°)
<i>C₆H₅Br</i>	—	36,6	40,0	
<i>CS₂</i>	4,0	9,2	11,6	10 (25°), 11 (26°), 12 (27°), 8,6 (10°), 14,2 (25°).
<i>C₆H₁₄</i>	9,5	13,9	16,8	
<i>C₈H₁₇Cl</i>	—	34,5		
<i>C₁₄H₂₉Cl</i>	—	23,2		

TABEL IX

Overzicht van de resultaten met de chlooraethanen.

Stof	10 ³ x % water bij		
	0°	25°	30°
<i>CH₃ . CHCl₂</i>	46,0	96,7	114,5
<i>CH₂Cl . CH₂Cl</i>	90,4	186	217
<i>CH₃ . CCl₃</i>	16,2	34,7	42,2
<i>CH₂Cl . CHCl₂</i>	62	119	159
<i>CHCl₂ . CHCl₂</i>	56	109	132
<i>CH₂Cl . CCl₃</i>	22,9	55,4	60,8
<i>CHCl₂ . CCl₃</i>	16,2	34,8	41,4

Daar de vergelijking van de molenbreuken zuiverder is dan van de percentages en $RT \ln c$ (c is de molenbreuk) het verschil in vrije energie geeft tussen opgelost en zuiver water, volgen hier tabellen met de waarden van c en van $RT \ln c$.

TABEL X

Stof	$10^3 \times \% H_2O$	molenbreuk	$RT \ln c$ (alles bij 25°)
CCl_4	11,6	0,000991	$-4,12 \cdot 10^3$ cal.
$CHCl_3$	94,0	0,00623	$-2,95 \cdot 10^3$..
CH_2Cl_2	167	0,00788	$-2,87 \cdot 10^3$..
C_6H_6	69,7	0,00291	$-3,44 \cdot 10^3$..
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	57,0	0,00302	$-3,46 \cdot 10^3$..
C_6H_5Br	36,6	0,00323	$-3,42 \cdot 10^3$..
CS_2	9,2	0,000389	$-4,66 \cdot 10^3$..
C_6H_{14}	13,9	0,000664	$-4,34 \cdot 10^3$..
$C_8H_{17}Cl$	34,5	0,00285	$-3,49 \cdot 10^3$..
$C_{14}H_{29}Cl$	23,2	0,00328	$-3,41 \cdot 10^3$..

TABEL XI

Molenbreuken van water in chlooraethanen (bovenste regel) en van chlooraethaan in water (onderste regel) volgens van Arkel en Vles (69).

molenbreuk $\times 10^5$

Stof	0°	20°	25°	30°	35°
$CH_3 \cdot CHCl_2$	254		531	630	
	108	92			88
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	500		1020	1190	
	159	155			153
$CH_3 \cdot CCl_3$	119		257	313	
	21,5	17,8			16,9
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	460		883	1175	
	63	59			62
$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	573		1020	1230	
		31			
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	214		516	566	
	12,9	11,7			12,4
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	182		391	465	
		4,1			

De gevonden uitkomsten stemmen kwalitatief goed overeen met de verwachtingen. De oplosbaarheid is het kleinst in niet-polaire stoffen als CS_2 , C_6H_{14} en CCl_4 ; wordt de ladings-verdeling asymmetrisch, dan wordt de oplosbaarheid voor water groter. Bij de

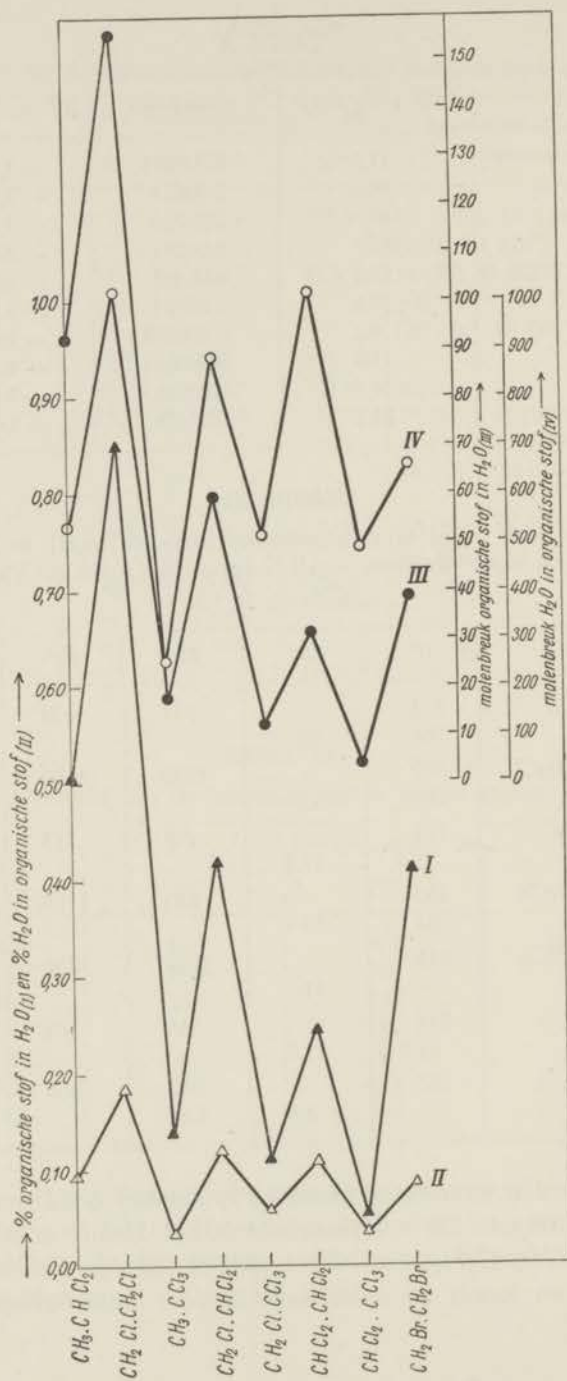


Fig. 9a. Overzicht der resultaten met de chloor-aethanen.

TABEL XII

Het verschil in vrije energie tussen water in oplossing bij een denkbeeldige concentratie = 1 en zuiver water; in Kcal.

Stof	$RT \ln c$ in Kcal		
	0°	25°	30°
CH_3CHCl_2	-3,26	-3,11	-3,06
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	-2,89	-2,72	-2,67
CH_3CCl_3	-3,68	-3,53	-3,48
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	-2,94	-2,81	-2,68
$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	-2,82	-2,72	-2,65
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	-3,36	-3,12	-3,12
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	-3,44	-3,29	-3,24
$CH_2Br \cdot CH_2Br$	- —	-2,95	-2,95

vergelijking van de resultaten voor de chloor-aethanen is op te merken, dat het moeilijk is om van het verschil tussen niet-isomere stoffen iets te zeggen; immers invoering van een chloor-atoom verandert zowel de London-energie als de asymmetrie van de ladingsverdeling als de grootte van het molecuul, drie factoren,

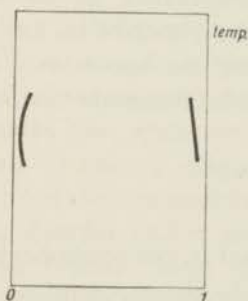


Fig. 9b. De mengbaarheid van chlooraethanen met water.

die in verschillende richting invloed kunnen uitoefenen. Uit de vergelijking van de isomeren-paren $CH_2Cl \cdot CH_2Cl - CH_3 \cdot CHCl_2$ en $CH_3 \cdot CCl_3 - CH_2Cl \cdot CHCl_2$ en $CHCl_2 \cdot CHCl_2 - CH_2Cl \cdot CCl_3$ leren we: als van 2 isomeren de één 2 gedeeltelijk gehalogeneerde koolstof-atomen bezit en de ander slechts één (+ een geheel of in 't geheel niet gehalogeneerde), dan heeft diegene het grootste oplossend vermogen voor water, waarbij beide koolstof-atomen gedeeltelijk gehalogeneerd zijn.

Merkwaardig is, dat moleculen met dezelfde symmetrie bij 25° hetzelfde oplossend vermogen voor water hebben: $CH_2Cl \cdot CH_2Cl : RT \ln c_{25} = 2,72$ en $CCl_2H \cdot CCl_2H : 2,72$; $CH_3 \cdot CHCl_2 : 3,11$ en $CCl_3 \cdot CClH_2 : 3,12$.

Uit tabel XI blijkt, dat de oplosbaarheid van water in *Cl*-aethaan zelfs niet, wat de grootte-orde betreft, overeenstemt met die van chloor-aethaan in water. De theoretische betekenis en verklaring van deze feiten zal in hoofdstuk VII volgen.

Als belangrijkste resultaat is op te merken, dat het temperatuurverloop van de oplosbaarheid van water *nooit* een minimum vertoont, ook niet bij die stoffen, waarbij in de omgekeerde oplosbaarheid wel een minimum voorkomt. Het phase-diagram volgt dus fig. 9*b* in tegenstelling met de verwachting, dat een minimum links een minimum rechts noodzakelijk maakt. De bovengenoemde meting van Gibby, die voor chloroform een minimum rechts deed optreden, is foutief gebleken.

In hoofdstuk VII zal blijken, dat het gevonden phase-diagram door de theorie van hoofdstuk V niet alleen verklaard, maar zelfs geëist wordt.

Berekend werden nog de molenbreuken en de waarden van $RT \ln c$ in *Kcal.*; deze laatste grootte noemen we de „concentratie-loze” vrije energie van het mengen (zie hoofdstuk III par. 4) om de volgende reden: Als de fasen in evenwicht zijn, is:

$$\mu_a^I = \mu_a^{II}$$

waarin μ_a^I de moleculaire potentiaal is van component α in phase I (de phase rijk aan α) en μ_a^{II} moleculaire potentiaal van dezelfde component in phase II (de phase rijk aan β). Nu hebben we in hoofdstuk III gezien, dat uit de geldigheid van de wet van Raoult bij grote verdunning volgt, dat de moleculaire entropie van een mengsel steeds de term $-R \ln c$ bevat, waarbij dan vaak ten onrechte wordt aangenomen, dat deze term de enige is. We kunnen dus de term $-R \ln c$ van de moleculaire entropie aftrekken en houden dan een concentratie-loze entropie over, die alleen afhangt van het verschil in bewegelijkheid of in het aantal mogelijke configuraties in de zuivere vloeistof en in het mengsel. Dus:

$$\mu_a^{\text{II}} - \mu_a^{\text{I}} = 0 \quad \text{of} \quad \Delta U_a = T\Delta S_a - RT \ln \frac{c_a^{\text{II}}}{c_a^{\text{I}}} = 0$$

Hierin is ΔU_a de energie nodig om een molecuul van phase I in phase II te brengen, ΔS_a het bovengenoemde concentratie-loze entropie-verschil en c_a^{I} resp. c_a^{II} de concentratie van component α in phase I resp. II. Nu is bij de hier voorkomende concentraties c_a practisch = 1, zodat:

$$RT \ln c_a^{\text{II}} = \Delta U_a - T \Delta S_a.$$

$\Delta U_a - T\Delta S_a$ heet nu de concentratie-loze vrije energie van het mengen. Voor Hildebrand's „regular solutions”, waarvoor de entropie gelijk is aan die van een ideale oplossing, is de concentratie-loze entropie = 0, dus: $RT \ln c = \Delta U$, d.w.z. de vrije energie van het mengen = de meng-warmte. Daar onze mengsels en componenten zeker niet alle normaal zijn (speciaal water niet), mogen we ΔS_a niet verwaarlozen. Om nu toch de meng-energie te berekenen, moeten we kijken naar het temperatuur-verloop van de mengbaarheid. Hierbij moeten we aannemen, dat ΔU_a en ΔS_a onafhankelijk zijn van de temperatuur. Dit is alleen geoorloofd, als de fasen bij verandering der temperatuur niet sterk veranderen. Voorbeelden van systemen, waarbij de veronderstelling, dat de entropie en de energie constant zijn, niet meer geoorloofd is, hetzij doordat één der componenten dicht bij de kritische temperatuur is, hetzij doordat in het mengsel zodanige concentraties bestaan, dat een bepaald soort oppervlakken verzadigd begint te worden met bepaalde contacten, zullen in hoofdstuk VII worden besproken. Bij de hier gebruikte concentraties en temperaturen is de veronderstelling van constante ΔU en ΔS wellicht wel geoorloofd. We krijgen dan:

$$\ln c = \frac{\Delta U}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{of}$$

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{-\Delta U}{RT^2}$$

Dit is de vergelijking van Clapeyron voor het twee-vloeistoffen-evenwicht. De indices zijn hier weggelaten, doch uit de vergelijkingen van deze vergelijkingen met de eerder genoemde volgt gemakkelijk, welke component en fase bedoeld zijn. Noemen we $-\Delta U_\alpha$, het energie-verlies, dat optreedt, als één mol α van α in β gebracht wordt, Q , dan komt er:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \text{of}$$

$$d \ln c = \frac{Q}{RT^2} dT \quad \text{of geïntegreerd}$$

$$\Delta \ln c = \frac{Q}{R T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{of}$$

$$\Delta \ln c = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{of}$$

$$Q = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \cdot \Delta \ln c$$

In ons geval is $T_1 = 273$, $T_2 = 298$ en $\Delta \ln c$ is gemeten, dus Q is te berekenen. Is Q bekend, dan is ook ΔS te berekenen, daar $T \Delta S = Q + RT \ln c$. Zo vinden we:

TABEL XIII

De moleculaire oplos-energieën en entropieën van water in chloor-aethanen.

Stof	Q in K cal.	$T \Delta S$ in K cal.	ΔS in cal/grd.
$CH_3 \cdot CHCl_2$	4,8	1,6	5,3
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	4,6	1,9	6,3
$CH_3 \cdot CCl_3$	5,0	1,5	5,0
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	4,25	1,4	4,7
$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	3,75	1,1	3,9
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	5,7	2,6	8,2
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	4,97	1,5	5,1

De waarde van ΔS , die op deze wijze berekend wordt is betrekkelijk onnauwkeurig, daar $T \Delta S$ het kleine verschil is tussen de waarden van Q en $RT \ln c$ en Q nog weer berekend wordt uit

het verschil tussen de uitkomsten der metingen bij verschillende temperaturen. Daardoor kan aan de verschillen in ΔS -waarden voor de verschillende chloor-aethanen waarschijnlijk geen reële betekenis worden toegekend.

We zien: 1° - De mengwarmte is groter dan de vrije energie van het mengen, we mogen niet $RT \ln c =$ de mengwarmte stellen.

2° - Het water wint entropie bij het mengen en wel iets van de orde van 5 cal./grd., terwijl de afwijking van Trouton voor water omstreeks 6 cal/graad is.

3° - Zowel de mengwarmte als $RT \ln c$ is veel kleiner dan de som der verdampingwarmten van water en organische stof. We vinden voor $RT \ln c$ voor de chloor-aethanen waarden variërende van 2,7 tot 3,5 K cal., terwijl de verdampings-warmte van water 10 K cal., van de chloor-aethanen omstreeks 8 K cal. bedraagt. Er wordt dus een hoeveelheid energie gewonnen, vergelijkbaar met de verdampingswarmte van water als het watermolecuul uit het vacuum in een holte in de organische vloeistof komt.

We merken nog op, dat de vloeistoffen bij de titratie ontmengen, wanneer de watergehalten kleiner dan 0,03 % zijn. Blijkbaar loopt de mengbaarheid met methylalcohol voor een groot deel parallel met die met water.

HOOFDSTUK VII

TOEPASSING DER THEORIE OP EIGEN EN ANDERE EXPERIMENTEN

In hoofdstuk V is de theorie der mengsels op 3 punten verder uitgebouwd:

1 - de concentratie-afhankelijkheid der mengwarmte; resultaat: moleculaire oppervlakken zijn in vloeistoffen van meer belang dan volumina;

2 - de grootte der mengwarmten; resultaat: voor Debije- en Keesom-energie worden nieuwe bepalende grootheden ingevoerd, die het dipoolmoment niet expliciet bevatten;

3 - de meng-entropie; resultaat: er komt behalve de term $R \ln c$ nog een term in de meng-entropie, die samenhangt met de grootte der oppervlakken.

In dit hoofdstuk zal voor elk dezer onderdelen besproken worden door welke experimenten ze wordt gesteund en welke gevolgtrekkingen zij uit verrichte experimenten veroorlooft.

1 - *De concentratie-afhankelijkheden der mengwarmte.*

De experimentele bevestiging van de hierover gegeven beschouwingen door het werk van Hirobe werd uitgebreid bij de behandeling der theorie in hoofdstuk V besproken. Deze beschouwingen zijn onmisbaar voor een quantitative behandeling van de eigenschappen van mengsels, doordat iedere meting bij een bepaalde concentratie geschiedt, en dus iedere gemeten mengwarmte niet alleen afhangt van de moleculaire energieën, maar ook en in hoge mate van de concentratie; zij voert bovendien tot een belangwekkend verschijnsel: de voorkeur, die moleculen van gelijke grootte hebben voor elkaar. Vergelijkt men de ontmeng-temperaturen van eenzelfde vloeistof met de verschillende termen van een homologe

reeks, bv. een reeks koolwaterstoffen, dan valt het op, dat deze temperatuur het laagst ligt, wanneer de moleculen van de beide componenten ongeveer even groot zijn; in dat geval is de mengbaarheid dus het best. Voorbeelden van deze regel geeft A. Klinkenberg (84). Dit effect is als volgt te begrijpen: ontmenging treedt in, wanneer de entropie-winst niet meer opweegt tegen het energieverlies van het mengen. Nu is het energie-verlies afhankelijk van de grootte van het molecuul en de entropie-winst niet. Het energieverlies hangt blijkens hoofdstuk V par. 1 af van de oppervlakkenfractie, de entropie-winst blijkens hoofdstuk III par. 3 van de molenbreuk. Het energie-verlies is maximaal, als $\frac{N_\alpha N_\beta}{N_\alpha s + N_\beta}$ maximaal is, d.w.z., als $N_\alpha = \frac{1}{1 + \gamma s}$. (De afgeleide van de functie $\frac{x(1-x)}{sx+1-x}$ is nl. = 0 voor $x = \frac{1}{1+\gamma s}$ en $x = \frac{1}{1-\gamma s}$ welke laatste waarde niet voldoet, daar zij niet tussen 0 en 1 ligt). De entropie-winst is maximaal, als $-\sum n \ln c$, dus in het geval van een mol binair mengsel, als $-R(N_\alpha \ln N_\alpha + N_\beta \ln N_\beta)$ maximaal is en dat is het geval, als $N_\alpha = \frac{1}{2}$. Vergelijken we nu verschillende mengsels met samenstellingen 50/50 vol. %, dan zullen deze des te gemakkelijker volledige mengbaarheid geven, als deze samenstelling dichter bij de molenbreuk $\frac{1}{2}$ ligt, dat is dus, als de moleculen even groot zijn. Belangrijker nog dan de ontmengtemperatuur van mengsels met een vol. verhouding 50/50 is de kritische ontmengtemperatuur, aangezien deze bepaalt, of er in het systeem überhaupt ontmenging op kan treden, dus of het mengsel gebruikt kan worden voor fractionneren. Deze kritische ontmengtemperatuur zal nu liggen bij de concentratie, waarbij het energie-verlies maximaal is, dus bij $N = \frac{1}{1 + \gamma s}$: inderdaad liggen gemeten kritische ontmengconcentraties altijd ver aan de kant van de kleinste component (molenbreuk van de kleinste component is groter dan $\frac{1}{2}$). Maar bij deze concentratie zal de entropie-winst des te kleiner zijn naarmate s meer van 1 afwijkt, want deze is maximaal als $N_\alpha = \frac{1}{2}$, dus ook de kritische ontmengtemperatuur zal des te lager liggen naarmate s dichter bij 1 ligt, d.w.z., naarmate de moleculen meer van gelijke grootte zijn. Hoezeer de grootte der moleculen een rol

speelt bij alle problemen betreffende de mengwarmte en de mengbaarheid wordt ook nog geïllustreerd door fig. 9 a: bij de vergelijking der watergehalten in de verschillende chloor-aethanen blijkt de molenbreuk minder beïnvloed te worden door de grootte van het molecuul dan het percentage, bij de vergelijking der chloor-aethaan-gehalten van water wordt de molenbreuk duidelijk wel door de grootte van het molecuul beïnvloed. Dit is ook duidelijk: de energie nodig voor het overbrengen van een water-molecuul van water naar chloor-aethaan, zal niet direct afhangen van de grootte van het chloor-aethaan-molecuul, daarentegen zal de energie nodig voor het overbrengen van een chloor-aethaan-molecuul uit zuivere vloeistof in water wel afhangen van de grootte van het molecuul, daar er bij het overbrengen van grotere moleculen meer banden verbroken moeten worden in beide media; een dergelijk effect is ook oorzaak, dat grotere ionen alleen door hun grootte al minder goed oplossen in water dan kleinere.

2 - De grootte der mengwarmte.

a - De London-bijdrage.

De hiervoor opgestelde formules zijn hetzelfde als die van Hildebrand, wanneer de oppervlakken-verhouding van de verschillende moleculen niet te veel verschilt van de volume-verhouding. De bevestigingen van zijn theorie, die Hildebrand vindt voor mengsels van niet-polaire stoffen (iodium-oplossingen e.d.) wijzen erop, dat deze theorie de London-bijdrage tot de mengwarmte goed beschrijft. Het is ook in overeenstemming met de beschouwingen van hoofdstuk V, dat er afwijkingen van Hildebrands theorie optreden, wanneer de stoffen polair zijn, en dat deze afwijkingen niet direct samenhangen met de grootte van het dipool-moment.

Een verdere bevestiging van de juistheid der formule voor de London-bijdrage tot de mengwarmte werd in hoofdstuk V par. 2a gegeven, waar uit de grootte van de mengwarmte van cyclohexaan en hexaan de oppervlakken-verhouding van deze stoffen berekend werd met behulp van de formules:

$$M_L = \frac{N_a N_a}{N_a s_a + N_\beta s_\beta} \left[\sqrt{\frac{L_a}{s_a}} - \sqrt{\frac{L_\beta}{s_\beta}} \right]^2$$

$$\text{waaruit volgt: } M_{a\infty} = [\sqrt{L_a} - \sqrt{sL_\beta}]^2$$

$$M_{\beta\infty} = \frac{1}{s} [\sqrt{L_a} - \sqrt{sL_\beta}]^2$$

Uit de formules blijkt, dat voor de London-bijdrage tot de mengwarmte karakteristiek is de grootheid $\frac{L}{s}$, de gemiddelde London-energie per contactplaats van elk der componenten. (Deze grootheid speelt de rol van de inwendige druk in de theorie van van der Waals). Uit de mengwarmte in het mengsel cyclo-hexaan—hexaan blijkt nu, dat deze grootheid verschillend kan zijn voor verschillende koolwaterstoffen. Dit blijkt ook het geval als beide normale ketens zijn, die alleen in lengte verschillen. De reden hiervan is, dat de vloeibare koolwaterstoffen ijler worden naarmate ze zich dichter bij hun kritische temperatuur bevinden; daardoor neemt de gemiddelde energie per contactplaats af en men kan nu de meng-energie beschrijven met behulp van de verschillen in $\sqrt{\frac{L}{s}}$. Hierbij bekommeren we ons niet over de vraag, of de verschillen van $\frac{L}{s}$ voor verschillende koolwaterstoffen het gevolg zijn van het feit, dat er in de lichtere koolwaterstoffen contactplaatsen geheel vrij zijn, of, dat de contacten alleen maar lossen zijn. Berger (85) gaat er echter van uit, dat de London-energie per contactplaats voor alle koolwaterstoffen gelijk moet zijn; om dan het optreden van mengwarmten tussen koolwaterstoffen te verklaren moet hij aannemen, dat bij het mengen het oppervlak verandert. Hij stelt nu het aantal contact-plaatsen van moleculen 1 t.o.v. moleculen 1 voor door s_1 en t.o.v. moleculen 2 door s_1' en zegt dan, dat de

$$\text{kans op vorming van contacten 1—1} = \frac{N_1^2 s_2}{N_1 s_1 + N_2 s_2}$$

$$\text{van contacten 1—2} = \frac{N_1 N_2 s_1' s_2'}{N_1 s_1' + N_2 s_2'}$$

$$\text{en van contacten 2—2} = \frac{N_2^2 s_2^2}{N_1 s_1 + N_2 s_2}$$

Deze formules worden niet afgeleid of nader toegelicht en zijn waarschijnlijk verkregen door in de exact af te leiden formules (hoofdstuk V par. 1) in de uitdrukking voor het aantal contacten van de soort 1 — 2 s door s' te vervangen. De wijze, waarop dat hier gedaan is, is echter ongeoorloofd, want, om de kans op de vorming van een bepaald contact te berekenen, moet men rekening houden met al de verschillende mogelijkheden, die elk eraan deelnemend oppervlak heeft, d.w.z., de kans, dat een molecuul van de soort 1 een molecuul van de soort 2 ontmoet, wordt niet alleen beheerst door de waarde van s_1' , het oppervlak, dat ze t.o.v. elkaar hebben, maar ook door s_1 , de kans, dat ze er één van hun eigen soort zullen ontmoeten; het is trouwens al onduidelijk, wat bedoeld wordt met het aantal contactplaatsen t.o.v. een bepaald molecuul; het blijkt alleen uit tabel II (l.c. 86 tabel I), dat het totale oppervlak kan veranderen met het milieu en daarbij zal ook het aantal contactplaatsen t.o.v. een bepaald molecuul veranderen. Overigens is het niet onaannemelijk, dat deze verandering alleen van belang is bij starre moleculen van extreme vorm (plat, bol e.d.) en in veel mindere mate bij bewegelijke en buigzame koolwaterstofmoleculen.

De verschillen in $\sqrt{\frac{L}{s}}$ kunnen zo groot worden, dat ontmenging optreedt tussen twee niet-polaire stoffen, zelfs tussen twee koolwaterstoffen. Dit komt voor, wanneer de ene koolwaterstof zeer veel dichter bij de kritische temperatuur is dan de andere. De ijelheid van de lichte koolwaterstof is dan zeer groot en dus $\sqrt{\frac{L}{s}}$ zeer klein. Dat het uitsluitend aan de ijelheid ligt, bewijst het feit, dat de ontmenging door druk wordt opgeheven (zie voor dit alles 84). Ook verdwijnt het ontmeng-gebied bij lagere temperatuur, als men verder van de kritische temperatuur van de lichte component komt. Het schijnt nu, alsof men uit het verdwijnen van het ontmeng-gebied bij lagere temperatuur op thermodynamische grond concluderen mag tot een positieve mengwarmte, daar immers volgens Clapeyron:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

waarin Q de warmte, die opgenomen wordt bij het mengen. In het eind van het vorige hoofdstuk werd echter al opgemerkt, dat deze vergelijking alleen geldt, als de componenten en het mengsel weinig veranderen bij verandering van temperatuur en voor deze ontmeng-gebieden is het juist essentieel, dat ze dicht bij het kritische punt van één der componenten liggen, zodat deze component wel sterk verandert met de temperatuur. Daardoor is $\frac{dQ}{dT}$ niet langer te verwaarlozen en daardoor geldt de vergelijking van Clapeyron niet meer. (In plaats daarvan is nu: $\frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{dQ}{dT}$ en, daar de mengwarmte sterk toeneemt met de temperatuur is $\frac{d \ln c}{dT}$ negatief, terwijl toch Q positief is). We zien dus, dat thermodynamische warmte-effecten niet altijd hoeven te wijzen op het bestaan van werkelijke, calorische warmte-effecten; de positieve mengwarmten tussen koolwaterstoffen, waartoe Berger (85) besluit op grond van metingen van kookpuntsverhogingen, hoeven danook allerminst reëel te zijn.

b - De Debye-bijdrage. Gevonden werd voor deze bijdrage:

$$M_D = - (d_\alpha - d_\beta) (p_\alpha - p_\beta)$$

waarin de d 's uit cohaesie-energieën te bepalen constanten zijn en $p = 1 - 1/n^2$.

In hoofdstuk V werd gezegd, dat deze bijdrage meestal te verwaarlozen is, doordat de waarden van p meestal maar weinig verschillen; in een extreem geval van bv. CS_2 met $n = 1,63$ en pentaan met $n = 1,36$ is het verschil nog slechts 25 %, meestal is het veel minder. We zullen in het algemeen aannemen, dat de verwaarlozing geoorloofd is, terwijl het gemakkelijk is na te gaan aan de hand van de brekingsindices, hoe groot de mogelijke fout is, die we daarbij maken.

c - De Keesom-bijdrage.

De in hoofdstuk V ontwikkelde beschouwing van de Keesom-energie wordt door veel experimenten gesteund.

1 - associatie. Onder associatie verstaat men gewoonlijk de vorming van dubbel- of driedubbel-moleculen of grotere complexen uit moleculen van dezelfde soort. Het bezwaar van deze definitie

is, dat het onduidelijk is, wanneer twee moleculen een dubbel-molecuul vormen, want we weten, dat in een vloeistof alle moleculen tegen elkaar of dicht bij elkaar zitten, dus zou een vloeistof één oneindig groot complex molecuul zijn. Wat men danook eigenlijk constateert, als men spreekt van dubbel-moleculen, is, dat de moleculen op een bepaalde manier aan elkaar gaan zitten. Het is daarom juister om van associatie te spreken, als de moleculen in een „onwaarschijnlijke” verdeling verkeren, d.w.z., dat er geen vrije verdeling van de moleculaire oppervlakken heerst, maar dat bepaalde oppervlakken elkaar bij voorkeur raken. Gegevens over associatie kan men o.a. krijgen: 1 - door een abnormale verdampings-entropie, 2 - door het verloop der moleculaire polarisatie (dipoolmoment) met de concentratie, 3 - door het verloop van de mengwarmte met de concentratie. Bij 1 is op te merken, dat we niet moeten kijken naar procentuele afwijkingen van het getal 22 uit de regel van Trouton, maar naar absolute afwijkingen daarvan. Immers de entropieverandering bij het verdampen is voornamelijk het gevolg van de vergroting van het volume. Nemen we nu eens aan, dat deze volume-vergroting de enige entropie-bron is, dus dat de bewegelijkheid van de moleculen in gas en vloeistof hetzelfde is, dan is dus $\Delta S = 22 = R \ln v_{gas} - R \ln v_{vloeistof} \sim 22,5 - R \ln v_{vloeistof}$, als we voor v_{gas} invullen het volume in cm^3 , van een grammolecuul omstreeks 100°C . Nu is $v_{vloeistof}$ niet het werkelijke volume van een grammolecuul vloeistof, maar het „vrij volume” (zie hoofdstuk II). We zien dus, dat dit vrije volume bij normale stoffen omstreeks 1 cm^3 per grammolecuul bedraagt ($R \ln v_{vloeistof} \sim 0$). Afwijkingen van de regel van Trouton kunnen nu ontstaan doordat het vrije volume in de vloeistof afwijkt van het normale tengevolge van een bijzondere vorm van het molecuul of bijzondere cohaesie-krachten (dit laatste effect zal echter klein zijn als we naar een enigszins overeenkomstige temperatuur i.c. het kookpunt kijken) en ook doordat het aantal configuraties in de vloeistof kleiner is dan in het gas (orientatie). De invloed van dit laatste effect wordt in principe gegeven door 5.34 en wordt quantitatief behandeld in par. 3 van dit hoofdstuk.

Bij 2 merken we op, dat het verband tussen moleculaire polarisatie en associatie een probleem is op zich zelf (87); als hier dus gezegd wordt, dat er in principe verband is tussen deze twee, dan

is daarmee niet gezegd, hoe en of het mogelijk is in een bepaald geval dat verband te leggen en zeker niet, dat de conclusies, die men uit het verloop der moleculaire polarisatie met de concentratie heeft getrokken over associatie, juist zouden zijn.

Associatie zal voorkomen bij moleculen met een sterk positief en een negatief oppervlak. Een negatief oppervlak komt voor bij alle moleculen, waarin atomen met een grote electronen-affiniteit voorkomen: *Cl*, *O*, *N*. Positief oppervlak komt voor bij atomen met kleine ionisatie-spanning als metalen en waterstof, als het gebonden is met electro-negatieve groepen. Organische verbindingen (we nemen bij voorkeur deze, omdat we bij anorganische verbindingen al gauw op zouten stuiten, waar de oriëntatie zo sterk is, dat het vloeistof-karakter geheel verstoord is, zodat ze beter als kristalroosters beschreven kunnen worden) met grote positieve en negatieve χ zijn dus: alcoholen, aminen, zuren. Voor deze stoffen is ook inderdaad associatie als boven aangetoond. Onder onze uitgebreide definitie van de Keesom-energie vangen we ook de extra-cohaesie-energie, die verbindingen van het type MeX_4 vertonen, als de *X*-atomen zo klein zijn, dat het vierwaardige metaal niet geheel is afgeschermd (67). Door zijn hoge waardigheid heeft het metaal dan een grote positieve χ .

2 - solvatatie. Men spreekt van solvatatie in een mengsel, als de associatie plaats vindt tussen moleculen van verschillende soort. Wanneer de solvatatie niet te zwak is, kan het gevolg ervan zijn: 1 - een positieve mengwarmte, 2 - een positieve azeotroop (kookpuntsmaximum). Hier treedt het voordeel van de nieuwe beschouwing van de Keesom-energie speciaal aan het licht. In hoofdstuk V werd al vermeld, dat men met de oude beschouwing van de Keesom-energie steeds uit moest lopen op negatieve mengwarmten, doordat er altijd warmte-verlies optrad bij het vervangen van contacten tussen gelijke moleculen door die tussen ongelijke moleculen. Dit kwam, doordat de Keesom-energie beschouwd werd als het resultaat van de symmetrische werking van twee dipolen $K_{\alpha\beta} = \sqrt{K_\alpha K_\beta}$ werd. In datzelfde hoofdstuk werd ook een indeling van de moleculen gegeven, die de electrostatische cohaesie-krachten beter karakteriseert dan indeling naar het dipoolmoment, nl. in moleculen met grote positieve χ , met grote negatieve χ en met beide. Solvatatie zal optreden, als moleculen met grote positieve en kleine negatieve

κ worden gemengd met moleculen met kleine positieve en grote negatieve κ ; het kan optreden, als van een component beide κ 's groot zijn, maar dan wordt het effect beconcurrerd door associatie.

Stoffen met grote negatieve en kleine positieve κ zijn er genoeg: aethers, esters, ketonen e.a. De negatieve κ wordt door het zuurstof-atoom veroorzaakt, terwijl de positieve lading is afgeschermd door alifatische groepen. Een grote positieve κ is echter moeilijk te vinden zonder tegelijk grote negatieve κ . De voor de hand liggende atomen met kleine dissociatie-spanning, die der metalen, voeren meestal tot zouten of anders tot duidelijke molecuul-verbindingen, waarover straks gesproken zal worden. Het waterstof-atoom is positief, als er negatieve groepen in de buurt zijn, maar daardoor wordt de negatieve κ ook weer groot (alcoholen enz. zie boven). We moeten een sterke electronegatieve groep zoeken,

met grote r , waardoor $\kappa = \frac{e}{\sqrt{2}r}$ klein blijft. Als zodanig komt in aanmerking de CCl_3 -groep. Inderdaad vindt Hirobe (70), die de mengwarmten van 51 systemen onderzoekt, alleen positieve mengwarmten in systemen met chloroform nl. chloroform + aethyl-aether, + aceton, + paraldehyde, + acetaldehyde, + aethylacetaat, + aethyleenbromide en + benzol.

Gaan we een lijst van azeotropen na (88), dan vinden we weer positieve azeotropen voor mengsels met chloroform en bromoform.

Dat er ook solvatatie kan optreden, als beide componenten geassocieerd zijn, doordat het grootste product van κ 's is het product van κ 's van ongelijke moleculen, bewijzen positieve azeotropen als van water met zuren of van phenolen met alcoholen. De phenyl-groep is electronegatiever dan alifatische groepen. Daarop wijst o.a. tabel XIV

TABEL XIV

Dipoolmomenten van alifatische en aromatische verbindingen.

Stof	dipoolmoment	Stof	dipoolmoment
<i>Cl</i> -aethaan	2,00 Debije	<i>Cl</i> -benzol	1,56 Debije
<i>Br</i> -aethaan	1,79 ..	<i>Br</i> -benzol	1,5 ..
<i>I</i> -aethaan	1,62 ..	<i>I</i> -benzol	1,3 ..

en het feit, dat de CH_3 -groep verbonden met aromatische kernen een positieve lading krijgt. Daardoor zal in phenol het zuurstof-atoom een kleinere negatieve κ , het waterstof een grotere positieve κ hebben dan in een alifatische alcohol (phenol is ook zuurder dan alcohol). Dus zal er ook energie worden gewonnen, als moleculen van verschillende soort elkaar raken in plaats van moleculen van gelijke soort.

Een merkwaardig voorbeeld van positieve mengwarmte levert het systeem benzol-chloroform. Over de electronen-verdeling van het benzol is weinig bekend. Uit deze mengwarmte blijkt nu, dat het ergens een opeenhoping van negatieve lading moet hebben. We kunnen algemeen zeggen, dat $CHCl_3$, $SnCl_4$ e.d. gevoelig zijn voor negatief oppervlak, aethers, ketonen enz. voor positief oppervlak.

3 - molecuul-verbindingen. Als de solvatatie heel sterk wordt, ontstaan er tenslotte goed gedefinieerde nieuwe moleculen, zg. molecuul-verbindingen. Deze kunnen voor het overgrote deel opgevat worden, zoals boven is gedaan, als gevormd door contact tussen een positief en een negatief oppervlak. In een extreem geval als bv. $NH_3 + HCl$, $BF_3 + H_2O$, krijgen we zouten, waarvan we de rooster-energie kunnen berekenen. Weten we echter niet de structuur of komen de verbindingen in de vloeistof voor, dan is de vormingsenergie gelijk aan het product der betrokken κ 's. Dat de overgang van zouten naar molecuul-verbindingen een geleidelijke is, volgt ook uit het werk van Klinkenberg (89), die van enige verbindingen als BF_3 , $2H_2O$ en NH_4BF_4 de structuur onderzocht. Verder is het werk van Pfeiffer „Organische Molekülverbindungen” (90) een voortdurende bevestiging van bovenstaande beschouwingen. De in dat boek zo'n belangrijke rol spelende strijd-vraag of er hoofd- of neven-valenties of coördinatie-krachten in het spel zijn, wordt eenvoudig beslist door al deze krachten electrostatisch te beschouwen zoals in dit proefschrift is gedaan. Metaal-atomen hebben, als ze niet geheel afgeschermd zijn, een positieve κ en de molecuul-verbindingen met metalen zijn dan ook steeds verbindingen met moleculen met negatieve κ . Zo vinden de additie-producten van aethers, ketonen, aldehyden, alcoholen e.a. een ongedwongen verklaring. Oxonium-verbindingen, verbindingen met BF_3 en $AlCl_3$ hoeven geen nadere toelichting. De merkwaardige

molecuul-verbinding $(C_6H_5)_3CH$ — benzol, wordt begrijpelijk als we denken aan de positieve mengwarmte Cl_3CH — benzol.

Maar het zou te ver voeren om alle afzonderlijke gevallen, die Pfeiffer behandelt, te bespreken. Ik zal slechts laten zien, dat enige door hem gevonden, onbegrepen regels gemakkelijk door de bovenstaande beschouwingen en algemeen door de beschouwingen van van Arkel over cohaesie-energie en stabiliteit, verklaard worden:

$C = O$ gedraagt zich geheel als $C - O - C$;

alle zuurstof-verbindingen binden zuren (positieve H).

in dezen gedraagt $SnCl_4$ zich als een zuur;

pyridine gedraagt zich als een zuurstof-verbinding;

verbindingen met zouten treden speciaal op bij Li en bij 2-

waardige metalen (grote $\kappa = \frac{e}{\sqrt{2r}}$); ook drie- en meer-waardige metalen vormen wel molecuulverbindingen, maar dan moeten er niet veel grote ionen om het centraal-atoom zitten.

Merkwaardig past bv. in de electrostatische theorieën de volgende zuiver empirische opmerking (Pfeiffer blz. 171): „Nach den Bildungswärmen und der Stabilität der einzelnen Zinn-halogenide zu schlieszen, nimmt die Affinität zwischen Halogen und Zinn im Sinne der Reihe $Cl-Br-I$ ab, so dasz die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzen abhängt, und zwar in dem Sinne, dasz die Nebenvalenz-affinität um so gröszer ist, je stärker die Hauptvalenzen beansprucht werden“.

Inderdaad, beide electrostatische energieën worden zwakker, als de halogeen-ionen groter worden, de „hoofdvalenties“ doordat de Coulombse energie kleiner wordt, de nevenvalenties doordat de afscherming groter wordt.

4 - invloed van de grootte der oppervlakken. Als we bedenken, dat de verschillende oppervlakken behalve verschillende κ 's ook nog verschillende grootten kunnen hebben, worden er weer enige feiten duidelijk. De zoogenaamde coördinatie-getallen, die Pfeiffer in de molcuul-verbindingen tracht op te sporen, hangen evenals in de theorie van Werner (zie: Chemische Binding als Electro-statisch Verschijnsel) direct samen met de grootte der polaire oppervlakken. Met de oppervlakken-theorie komen we een stap verder dan de theorieën, die met molecuul-verbindingen werken. We kun-

nen nu ook nog inzien, waarom juist bepaalde molecuul-verbindingen mogelijk zijn.

In de theorieën der molecuul-verbindingen was het verder onbegrijpelijk, dat zovele azeotropen en maxima van positieve mengwarmten bij niet-stöchiometrische concentraties liggen. In het geval van de azeotropen is de verklaring gecompliceerd doordat ook de entropie een rol speelt, maar bij de mengwarmten is het duidelijk: de maximum warmte-afgifte zal liggen bij die concentratie, waarbij evenveel positief als negatief oppervlak in de vloeistof aanwezig is en dit zal zijn bij een niet-stöchiometrische concentratie, als de grootten der positieve en negatieve oppervlakken zich niet verhouden als eenvoudige gehele getallen.

5 - „abnormale” gevallen. Er zijn nog enige gevallen, die tot dusver door de theorie als abnormaal terzijde moesten worden gelegd, en die begrijpelijk worden door het voorgaande.

In het algemeen zal het positieve oppervlak van een molecuul niet even groot zijn als het negatieve, bv. in alcohol is het negatieve O-atoom groter dan het positieve H-atoom. In voor 100 % geassocieerde alcohol is daarom negatief oppervlak over. Een weinig van een stof, die gevoelig is voor negatief oppervlak als chloroform zal daarmee een positieve mengwarmte geven, zonder dat de alcohol hoeft te dissociëren. Voegen we meer chloroform toe, dan zal de alcohol wel dissociëren en, daar dat veel energie kost, wordt de mengwarmte negatief. Dergelijke abnormale mengwarmte-curven met een maximum en een minimum vond Hirobe (70) inderdaad voor chloroform met alcoholen. Naarmate de alcoholketen langer wordt, moeten we verwachten, dat het maximum, het nulpunt en het minimum in de mengwarmte-curve naar hogere alcohol-concentratie zal verschuiven. Dit is inderdaad gevonden:

TABEL XV

molenbreuk van chloroform, waarbij de mengwarmte van het systeem chloroform-alcohol = 0 is; ontleend aan Hirobe.

alcohol	molenbreuk $CHCl_3$
methyl	0,626
aethyl	0,575
<i>n</i> -propyl	0,453
iso-butyl	0,193
iso-amyl	0,305

Dat de iso-amyl-alcohol ligt tussen de propyl-alcohol en de iso-butyl-alcohol komt, doordat de door Hirobe gebruikte iso-amyl-alcohol was het 3-methyl-butanol-1 en de isobutyl-alcohol was 2-methyl-propanol-1; de *OH*-groep in de iso-butyl-alcohol wordt blijkbaar sterk afgeschermd door de zijketen aan het tweede C-atoom.

Andere abnormale gevallen, die op overeenkomstige wijze verklaard kunnen worden, zijn de systemen chlooraethanen — water, het systeem water — aethylalcohol, dat positieve mengwarmte en een negatieve azeotroop geeft of de systemen water — hogere alcoholen, die positieve mengwarmte en toch beperkte mengbaarheid geven. Daar in die gevallen de entropie ook een rol speelt, zal ik ze na de entropie-toepassingen behandelen.

6 - Hydratatie-warmten. De reden, waarom κ 's niet op eenvoudige manier quantitatief berekend kunnen worden, is, dat haast alle associaties en solvataties onvolledig zijn, zodat de energieën behalve van de κ 's ook afhangen van de associatiegraad. Zo zouden hydratatie-warmten van ionen zeer geschikt zijn voor het berekenen van positieve en negatieve κ 's van water, daar de κ 's der ionen bekend zijn (nl. $\frac{e}{\sqrt{2r}}$), maar de moeilijkheid is, dat kleinere ionen meer watermoleculen aantrekken dan grotere (lyotrope reeks), zodat behalve de κ 's het aantal gehydrateerde watermoleculen bekend moet zijn. Dit aantal zal in eerste benadering evenredig zijn met de energie-winst, dus terwijl de energiewinst van de aanlegging van een molecuul water $= \frac{e}{\sqrt{2r}} \kappa_{H_2O}$, is de gemeten hydratatie-energie = het aantal gebonden watermoleculen per ion \times deze energie $= C \frac{e^2}{2r} \kappa_{H_2O}$.

Tabel XVI geeft een overzicht van deze grootheden. De hydratatie-warmten zijn van Fajans, ontleend aan „Chemische Binding”, de κ -waarden der ionen zijn berekend met de ionenstralen van Pauling.

TABEL XVI

ion	hydratatie warmte H	κ	κ^2 in Kcal	H/ κ^2	H/ κ
Li	133 Kcal	14.55 Kcal $^{\frac{1}{2}}$	212	0.63	9.27
Na	104	12.95	168	0.62	8.0
K	82	11.1	124	0.66	7.4
Rb	78	10.5	111.5	0.68	7.45
F	116	11.1	124	0.94	10.4
Cl	78	9.5	91.2	0.86	8.2
Br	72	9.18	84.2	0.86	7.85
J	63	8.65	75.0	0.84	7.3

We zien, dat er een bevredigende evenredigheid bestaat tussen de hydratatie-warmte H en κ^2 , veel beter dan tussen H en κ (dus tussen H en $1/r$ beter dan tussen H en $1/\sqrt{r}$). We zien ook, dat de evenredigheidsconstante voor positieve ionen kleiner is dan voor negatieve, waaruit volgt, dat de positieve κ van water groter is dan de negatieve (asymmetrie van het watermolecuul, zie „Chemische Binding” par. 38). Om de κ 's quantitatief te berekenen moeten we een gedetailleerd model aannemen, waarin C , het aantal gehydrateerde moleculen in afhankelijkheid van temperatuur en ionenstraal kan worden berekend. Hiermee zouden grote onzekerheden geïntroduceerd worden, maar het is niet onmogelijk, dat men met de invoering van de κ 's inplaats van de dipoolmomenten een stap verder zal kunnen komen in de berekening van hydratatie-warmten.

Mengwarmten zullen pas dan goed gebruikt kunnen worden voor het berekenen van energie-constanten zooals de κ 's, d en L , als er veel mengwarmten gemeten zijn, speciaal als van een aantal stoffen al de tussen die stoffen mogelijke mengwarmten zijn gemeten. Dit komt, doordat het aantal mogelijke mengsels zo sterk toeneemt met het aantal stoffen nl. voor 2 stoffen 1 mengsel, voor 3 stoffen 2, voor 10 45, voor n : $\frac{1}{2}n(n-1)$. Een dergelijk stel mengwarmten is nog niet gemeten. Metingen van Wolf (91) geven echter een groot aantal van de mogelijke mengwarmten tussen de stoffen hexaan, cyclo-hexaan, aethyl-alcohol en methyl-alcohol, zodat we proberen kunnen of we onder bepaalde aannamen over de L , d en κ 's en de oppervlakken van deze stoffen de gevonden

mengwarmten kunnen berekenen. Tabel XVI geeft het resultaat. Aangenomen is, dat de Keesom-energie van methyl-alcohol gelijk is aan die van aethyl-alcohol (wat waarschijnlijk een wat ruwe benadering voorstelt) en verder, dat in een zeer verdunde oplossing van alcohol in hexaan de alcohol geheel gedissocieerd is (M_{∞} bevat de hele Keesom-energie) en, dat in een zeer verdunde oplossing van hexaan in alcohol de alcohol geheel geassocieerd is (M_{∞} bevat geen Keesom-energie).

TABEL XVIa

Berekening van mengwarmten uit aangenomen energieconstanten.

Stof	Cohaesie-energie	Aangenomen energie constanten			
		L	D	K	oppervlak
hexaan	6830	6830	0	0	1.00
cyclo-hexaan	7260	7260	0	0	0.79
aethyl-alcohol	9525	3025	1200	5300	0.71
methyl-alcohol	8350	1850	1200	5300	0.34
Mengsel	Uit het bovenstaande berekende mengwarmten			Gevonden (Wolf)	
hexaan in cyclohexaan	169			165	
cyclohexaan in hexaan	134			135	
aethylalcohol in cyclohexaan	5910			5950	
aethylalcohol in hexaan	5530			5600	
methylalcohol in cyclohexaan	6000			6300	
methylalcohol in hexaan	5650			5650	
cyclohexaan in aethylalcohol	710			670	
cyclohexaan in methylalcohol	1650			1140	
aethylalcohol in methylalcohol	2.6			2.1 (Hirobe)	

De Keesom-energie is gesteld op 5300 cal. aangezien de mengwarmten van alcohol met koolwaterstoffen tot dit getal naderen bij hogere alcoholen. Vervolgens is de London-energie van aethyl-alcohol = 3000 cal. gesteld, waarmee deze overeenstemt met de verdampingswarmte, die aethaan bij kamertemperatuur ongeveer zal hebben (geextrapoleerd). Nu kon het oppervlak berekend worden uit de verhouding van de London-bijdrage tot de mengenergie bij oneindige verdunning der alcohol in hexaan tot deze zelfde groot-

heid bij oneindige verdunning der hexaan in alcohol: $s = \frac{M_{La\infty}}{M_{L\beta\infty}}$

(zie hoofdstuk V par. 1 eind). De oppervlakken-verhouding van de alcohol met cyclohexaan lag nu meteen al vast, daar die van cyclohexaan en hexaan nauwkeurig berekend kon worden uit de mengwarmte van deze stoffen. Daar de grootte van de oppervlakken grote invloed heeft op de grootte der mengwarmte (M_L) (zie hoofdstuk V par. 2 a) is het feit, dat er oppervlakken gevonden konden worden, die blijkens de tabel aan alle vergelijkingen voldoen, gezien de onzekere aannamen over L , D en K , zeer bevredigend. Voor de oplossingen van cyclo-hexaan in de alcoholen is nog aangenomen, dat de alcohol, hoewel geheel geassocieerd, toch hetzelfde oppervlak heeft als in de gedissocieerde toestand, wat een nieuwe onzekerheid geeft.

3 - De entropieterm.

In hoofdstuk V werd er al op gewezen, dat al zou de daar ontwikkelde entropie-theorie niet quantitatief gesteund worden, zij al nuttig is, als zij maar niet door experimenten wordt tegengesproken, 1° - omdat men totdusver aannam, dat de mengentropie steeds ideaal is, wat wél door de experimenten wordt tegengesproken (zie hoofdstuk III, par. 4, experimenten van van Arkel en Vles e.a.), 2° - omdat deze theorie noodzakelijk is om correct te berekenen, hoe in een ingewikkeld geval met verschillende soorten oppervlakken met verschillende κ 's het evenwicht zich zal instellen.

De beschouwingen kunnen echter experimenteel gecontroleerd worden aan de alcoholen, doordat daar de toestanden het gunstigst zijn (zie hoofdstuk V, par. 2 eind). De volgende feiten bevestigen de aannamen over de entropie van hoofdstuk V:

1 - Bij hogere alcoholen is de afwijking van de regel van Trouton groter dan bij lagere. Dit feit wordt verklaard, doordat een hogere alcohol meer neutraal oppervlak heeft dan een lagere, zodat de kans op associatie bij een hogere kleiner is. Uit de toename van de afwijking van Trouton volgt nu, dat we terecht hebben aangenomen, dat deze kans de entropie van de geassocieerde vloeistof bepaalt. 2 - De mengentropie bij oneindige verdunning van alcohol

in koolwaterstof, die berekend kan worden uit het verschil tussen vrije energie en mengwarmte is niet = 0, maar is gelijk aan de afwijking van de regel van Trouton van de betrokken alcohol (zie hoofdstuk III par. 4).

TABEL XVII
Meng-entropie van alcoholen met benzeen.

Stof	meng-entropie	extra-verdamp-entropie (zie tabel XVIII)
methyl-alcohol	5,4	2,2 ± 0,6
aethyl-alcohol	6,6	6,7 ± 0,6
<i>n</i> -propyl-alcohol	7,3	6,8 ± 0,6
<i>n</i> -byutyl-alcohol	7,7	6,9 ± 0,6

TABEL XVIII
Verdamp-entropieën van enige normale en enige abnormale vloeistoffen.

Stof	verdamp-entropie bij 25 ° C.
CCl ₄	22,95
CS ₂	21,70
C ₆ H ₆	22,90
CHCl ₃	22,05
C ₆ H ₁₂	22,21
C ₆ H ₁₄	21,69
C ₂ H ₅ OH	29,0
CH ₃ OH	24,5
H ₂ O	28,33

Dit is het entropie-verschil tussen vloeistof en damp van 1 atm. bij 25°, berekend met behulp van de verdampingswarmte U en de dampspanning p bij die temperatuur uit Landolt-Bornstein volgens: $U - TS = -RT \ln p$ dus S , de verdamp-entropie is:

$$S = \frac{U}{T} + R \ln p.$$

Hetzelfde geldt voor de oplos-entropie van water in chlooraethanen, zoals die volgt uit de metingen van hoofdstuk VI. Ook deze is gelijk aan de afwijking van Trouton van het water. Verklaring: bij oneindige verdunning in hexaan is de alcohol normaal geworden (vrije verdeling der oppervlakken). Het entropie-verschil met de geassocieerde toestand moet dan gelijk zijn aan het entropie-verschil tussen de alcohol en een vloeistof, die de regel van Trouton volgt. Hetzelfde geldt mutatis mutandis voor het water in de

chlooraethanen. Dat dit uitkomt, wijst erop, dat onze aanname, dat de associatie de enige reden is voor de entropie-verandering, juist is: ook een polair molecuul volgt de regel van Trouton als men op één of andere manier (in dit geval door verdunning met koolwaterstof) een vrije verdeling der oppervlakken tot stand brengt. De meng-entropie verandert op dezelfde manier als de afwijking van Trouton van lagere naar hogere alcoholen.

3 - We kunnen tenslotte ook nog (5.34):

$$S = k \ln W = k \ln \frac{\dots\dots(2a_{i_0})!!\dots\dots a_{i_0}! \dots\dots}{\dots\dots(2a_{ii})!!\dots\dots a_{ij}! \dots\dots} \quad (5.34)$$

quantitatief gaan toepassen op een paar eenvoudige gevallen. Stel bv., dat het molecuul bezit één eenheid van oppervlak positief, één negatief en s neutraal.

$$W = \frac{(2a_{11_0})!!(2a_{22_0})!!(2a_{33_0})!! a_{12_0}! a_{13_0}! a_{23_0}!}{(2a_{11})!!(2a_{22})!!(2a_{33})!! a_{12}! a_{13}! a_{23}!}$$

In een grammolecuul zitten dan $(2 + s)N$ oppervlakken, waarvan N 1-oppervlakken (positief), N 2-oppervlakken (negatief) en sN 3-oppervlakken (neutraal).

Uit (5.22) en (5.23) kunnen we nu de a -waarden uit de teller berekenen:

$$2a_{11_0} = \frac{N}{2 + s}, \quad 2a_{22_0} = \frac{N}{2 + s}, \quad 2a_{33_0} = \frac{s^2 N}{2 + s}, \quad a_{12_0} = \frac{N}{2 + s},$$

$$a_{13_0} = \frac{sN}{2 + s}, \quad a_{23_0} = \frac{sN}{2 + s}.$$

Geval A: 100 % associatie der polaire oppervlakken; dan is dus:

$$a_{11} = a_{22} = a_{13} = a_{23} = 0, \quad a_{12} = N, \quad 2a_{33} = sN.$$

Dit ingevuld in W geeft onder toepassing van de formule van Stirling

$$\begin{aligned}
\ln W &= \frac{2N}{2+s} \left[\ln \frac{N}{2+s} - 1 \right] + \frac{s^2 N}{2(2+s)} \left[\ln \frac{s^2 N}{2+s} - 1 \right] + \\
&+ \frac{2sN}{2+s} \left[\ln \frac{2N}{2+s} - 1 \right] - \frac{1}{2} s N [\ln s N - 1] - N \ln N + N \\
&= N \left\{ \left[\ln N - 1 \right] \left[\frac{2}{2+s} + \frac{s^2}{2(2+s)} + \frac{2s}{2+s} - \frac{1}{2} s - 1 \right] - \right. \\
&- \ln(2+s) \left[\frac{2}{2+s} + \frac{s^2}{2(2+s)} + \frac{2s}{2+s} \right] + \\
&\qquad \qquad \qquad \left. + \ln s \left[\frac{s^2}{2+s} + \frac{2s}{2+s} - \frac{1}{2} s \right] \right\} \\
&= N \left[-\frac{s+2}{2} \ln(s+2) + \frac{s}{2} \ln s \right]
\end{aligned}$$

Nu is het entropie-verschil met een normale vloeistof:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -k \ln W = -R \left[-\frac{s+2}{2} \ln(s+2) + \frac{1}{2} s \ln s \right] = \\
&\qquad \qquad \qquad (s+2) \ln(s+2) - s \ln s \text{ cal/gr. (6.1)}
\end{aligned}$$

We hebben hiermee dus het numerieke verband gevonden tussen de afwijking van de regel van Trouton van een volledig geassocieerde vloeistof en de grootte van het associërend oppervlak. Bv. $s = 10$ wil zeggen, dat het molecuul bestaat uit 1 positief, 1 negatief en 10 neutrale oppervlakken. Voor aethyl-alcohol kunnen we s halen uit de mengwarmte-curven van Wolf en Pahlke (93). Zij blijkt te zijn (berekening zie aanhangsel): $s = 8$.

Dit in (6.1) geeft: $\Delta S = 6,4$. Experimenteel: $6,7 \pm 0,6$, zoals blijkt uit tabel XVIII.

Deze overeenstemming is zeer bevredigend, als we bedenken, dat van de orde van grootte van de uitkomst van deze berekening niets te voorspellen viel. Het schijnt de moeite waard om na te gaan, wat er gebeurt, als we op andere alcoholen overgaan; hierbij verandert alleen s , het neutrale oppervlak uitgedrukt in het oppervlak van een H -atoom als eenheid (we stellen gemakshalve het O -oppervlak ook $= 1$, hoewel het wat groter is dan het H -opper-

vlak; dit heeft weinig invloed op de uitkomst). We vinden tabel XIX en grafiek 10.

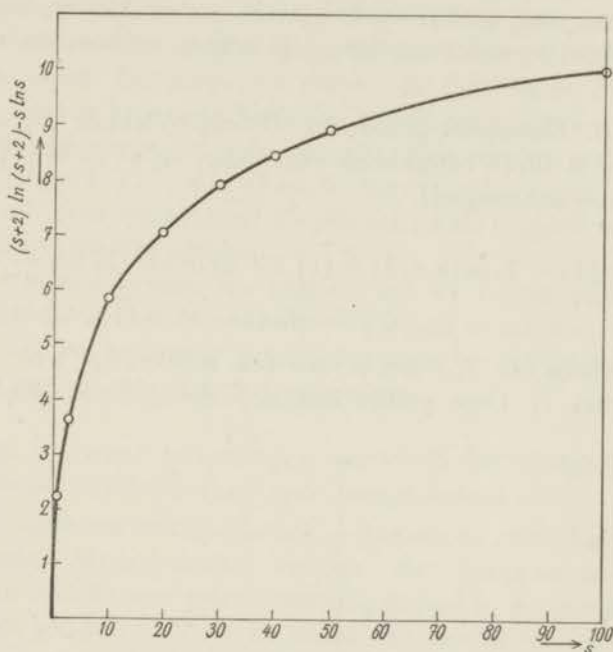


Fig. 10 bij tabel XVIII.

TABEL XIX

Theoretisch entropie-verschil, ΔS , met een normale vloeistof van een voor 100 % geassocieerde vloeistof als functie van s , het neutrale oppervlak.

s	$(s + 2) \log (s + 2) - s \log s$	$2.3 \times \text{dit} = \Delta S$
100	4.9	11
50	4.3	9.9
40	4.08	9.4
30	3.85	8.9
20	3.40	8.0
10	2.96	6.8
8	2.78	6.4
3	2.0	4.6
1	1.4	3.2
0	0.6	1.4

We begrijpen uit dit verloop direct, hoe het komt, dat de afwijking van Trouton voor hogere alcoholen weinig meer verandert, terwijl deze voor methyl-alcohol ineens zoveel kleiner is dan de andere: boven $s = 8$ verandert ΔS weinig, er beneden tamelijk sterk.

Geval B: Dissociatie-graad der 1-2-oppervlakken = α . Deze berekening is alleen betrekkelijk eenvoudig, als $s^2 \gg 4a^2$. We vinden dan (zie aanhangsel):

$$\frac{\Delta S}{R} = -\frac{1}{2}(s+2) \ln(s+2) + (1\frac{1}{2}s+a) \ln s - 2a \ln a - \\ - s \ln(s-a) - (1-a) \ln(1-a).$$

Het verloop van ΔS met α voor een willekeurige s nl. $s = 10$ geeft grafiek 11. Deze grafiek laat zien, dat ΔS pas groot begint

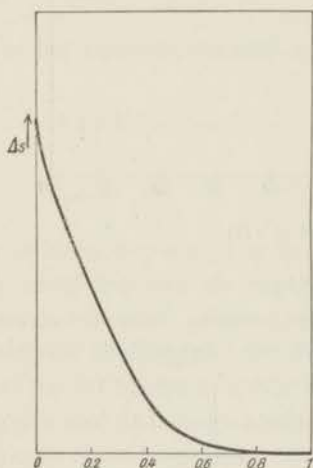


Fig. 11. Verband tussen entropie en dissociatiegraad.

te worden, als de associatie-graad groot is. Hiermee is verklaard, waarom alle gebruikelijke polaire stoffen als chloroform, aceton e.d. zo weinig van de regel van Trouton afwijken. Pas bij alcoholen, waar de associatie, ook blijkens de mengwarmte-curven van Pahlke, practisch 100 % is, begint de afwijking van Trouton groot te worden. Zuren zijn ook voor 100 % geassocieerd, maar deze zijn ook geassocieerd in de damp, waardoor de verdamp-entropie kleiner wordt.

C - De entropie van water. Het zou verwondering kunnen wekken, dat water, dat als abnormaler beschouwd wordt dan alcoholen, een kleinere afwijking van de regel van Trouton geeft dan de alcoholen behalve methyl-alcohol, dat weer een kleinere afwijking geeft dan het water. Bedenken we echter, dat het water 2 positieve plaatsen op zijn oppervlak heeft dus in een grammolecuul $2N$ positieve, $2N$ negatieve en $2sN$ neutrale, dan vinden we: $\Delta S = 2[(s + 2)\ln(s + 2) - s \ln s] = 6$. Hieruit volgt $s = 1$, wat dus zeggen wil: evenveel neutraal als positief en als negatief oppervlak, een alleszins redelijke uitkomst.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat we bij de quantitative toepassing van de entropie-theorie nergens op ongerijmdheden stuiten, en dat de berekende grootheden zeer bevredigend overeenstemmen met de experimenteel gevondene.

4 - *Enige algemene toepassingen van de in het voorgaande ontwikkelde beschouwingen over mengbaarheid.*

1 - De systemen methyl-alcohol — hexaan en methyl-alcohol — cyclohexaan. Methyl-alcohol vertoont met koolwaterstoffen als hexaan en cyclohexaan een ontmengingsgebied in tegenstelling met de hogere alcoholen. Voor de hand ligt aan te nemen, dat de meng-energie van koolwaterstoffen met hogere alcoholen minder negatief is dan met methyl-alcohol, omdat de hogere alcoholen een langere alifatische keten bevatten, dus minder „polair” zijn. Deze redenering gaat echter niet op, want de dissociatie van de *OH*-groepen kost altijd evenveel energie en de meng-energie van de alifatische keten met de koolwaterstof is ongeveer nul. Inderdaad vonden Wolf en Pahlke voor de meng-energie bij oneindige verdunning:

van methylalcohol in hexaan 5650 cal., in cyclohexaan 6300 en
van aethylalcohol in hexaan 5600 cal., in cyclohexaan 5950 cal.

In de energie zit het verschil dus niet, dan moet het in de entropie zitten: doordat voor methyl-alcohol associatie minder „onwaarschijnlijk” is dan voor aethyl-alcohol, is de entropie-winst bij het mengen onder dissociatie kleiner dan bij aethyl-alcohol. De afwijking van Trouton voor methyl-alcohol is ongeveer 2 cal/graad, voor aethyl-alcohol 6,5 cal/graad. We hebben hier de merkwaar-

dige toestand, dat een vloeistof zich minder goed met een normale vloeistof mengt, omdat de eerste vloeistof te normaal is; de normalere methyl-alcohol mengt zich minder goed met koolwaterstoffen dan de abnormalere aethyl-alcohol. Ook is het zeer begrijpelijk, dat de mengbaarheidskromme van het systeem methyl-alcohol — hexaan zeer onsymmetrisch is; de hexaanlaag bevat nl. bij 25° 4,6 % methyl-alcohol, de alcoholhoogte 34,5 % hexaan. Dit stemt goed overeen met het feit, dat de energie nodig voor het oplossen van methyl-alcohol in de hexaanlaag veel groter is dan die voor het oplossen van hexaan in de alcoholhoogte, doordat voor het eerste proces de oriëntatie-energie der alcohol nodig is.

2 - De systemen chloor-aethaan — water.

We kunnen nu ook de resultaten van van Arkel en Vles en van hoofdstuk VI begrijpen. Qualitatief is de volgorde der oplosbaarheden in goede overeenstemming met de theorie. Blijkens hoofdstuk V is niet zozeer het dipoolmoment als wel de aanwezigheid van geladen oppervlakken, in dit geval van positieve (d.w.z. met negatieve groepen verbonden) *H*-atomen essentieel bij de beschouwing van de oriëntatie-energie. Inderdaad zien we, dat de enige chloor-aethaan zonder dergelijke *H*-atomen, het methyl-chloroform, de kleinste oplosbaarheid voor water vertoont. In de in hoofdstuk VI genoemde regel, dat speciaal *gedeeltelijk* gehalogeneerde koolstof-atomen de oplosbaarheid van water bevorderen, komt nog eens weer hetzelfde tot uiting.

Ook de schijnbare tegenstrijdigheid tussen de resultaten van van Arkel en Vles en die van hoofdstuk VI wordt door het voorgaande begrijpelijk. Gevonden werd door van Arkel en Vles: de oplosbaarheid van chloor-aethanen in water vertoont een minimum bij ongeveer 20° C., en door mij: de oplosbaarheid van water in chloor-aethanen neemt af met afnemende temperatuur en vertoont geen minimum.

Om feiten als deze te begrijpen, moeten we eerst nagaan, wat we de in aanmerking komende κ 's weten. Nu wijzen alle experimenten erop, dat deze constanten voor water groter zijn dan voor de hier gebruikte organische stoffen. In het bijzonder wijzen hierop de grote hydratatie-warmten, met zowel positieve als negatieve ionen. Wanneer één der chloor-aethanen een grotere positieve of negatieve κ had dan water, dan zouden in deze stof electrolyten

goed en onder grote warmte-ontwikkeling moeten oplossen speciaal electrolyten met een klein ion van het teken tegengesteld aan dat van de grote κ (dus $Cs F$ als de positieve, $Li I$ als de negatieve κ groot is). Ook in andere opzichten zou een dergelijk chloor-aethaan sterker „polaire” eigenschappen moeten hebben dan water, wat in strijd is met de ervaring, zodat we wel gedwongen zijn ervan uit te gaan, dat het grootste in aanmerking komende product van κ 's dat van de watermoleculen onderling is. Energiewinst bij het mengen kan dus niet het gevolg zijn van het vervangen van $O-H$ -contacten van het water door contacten water-organische stof. Het zal nu blijken, dat het gevonden phase-diagram op eenvoudige wijze volgt uit deze feiten en de in dit proefschrift ontwikkelde theorieën.

Het toenemen van de oplosbaarheid van Cl -aethanen met afnemende temperatuur wijst erop, dat deze verbindingen in water-oplossen onder energiewinst (beneden 20°). Omgekeerd lost water in chloor-aethanen op onder energie-verlies. Dit gedrag doet denken aan de systemen chloroform-alcohol van Hirobe (hoofdstuk VII par. 2, 5). Inderdaad vertoont chloroform met water hetzelfde verschijnsel als de chloor-aethanen, zoals ook blijkt uit de metingen van hoofdstuk VI (ook 94). Er is dus blijkbaar in het zuivere water wat negatief oppervlak over, waarvan de chloroform en de chloor-aethanen onder energiewinst kunnen associëren. Omgekeerd kan een water-molecuul geen energie winnen, als het uit water wordt losgemaakt en in een andere vloeistof gebracht, want de associatie-energie van het water is de grootste van alle hier in aanmerking komende energieën. We kunnen nu het hele phase-diagram van deze systemen construeren. Experimenteel gevonden is het getrokken deel van fig. 12 a; men zou verwachten, dat de figuur, als de mengbaarheid bij alle temperaturen gemeten wordt, en bij lage temperaturen niet de vaste toestand tussen beide komt, volgens de stippellijn voltooid wordt, m.a.w. tengevolge van het minimum links verwacht men een gesloten ontmengingsgebied en dus op den duur ook een minimum rechts. Maar theoretisch is een minimum rechts onmogelijk, omdat er dan een stuk zou zijn, waar door temperatuursverlaging de oplosbaarheid van water vergroot wordt, wat weer energie-winst zou betekenen, als een water-molecuul uit water in organische stof komt en deze energie-winst is

onmogelijk. Hoe moet dan theoretisch het linker-gedeelte van de curve bij lagere temperatuur verlopen? Volgens de hier ontwikkelde beschouwingswijze ontstaat de energie-winst bij het toevoegen van *Cl*-aethaan doordat het *Cl*-aethaan met het overschot negatief oppervlak van het water combineert; de mengbaarheid wordt aan die kant dus beperkt niet door de energie, maar doordat de entropie, de kans, dat een *Cl*-aethaan-molecuul een dergelijk overgebleven oppervlak vindt, klein is. Bij lagere temperatuur zal er steeds meer chloor-aethaan oplossen, daar dit steeds energie-winst blijft opleveren en het entropie-verlies, als dit constant blijft, bij lagere temperatuur steeds minder invloed uitoefent. Maar daardoor zal het beschikbare negatieve oppervlak afnemen, dus het entropieverlies zal steeds groter worden; bij een denkbeeldige concen-

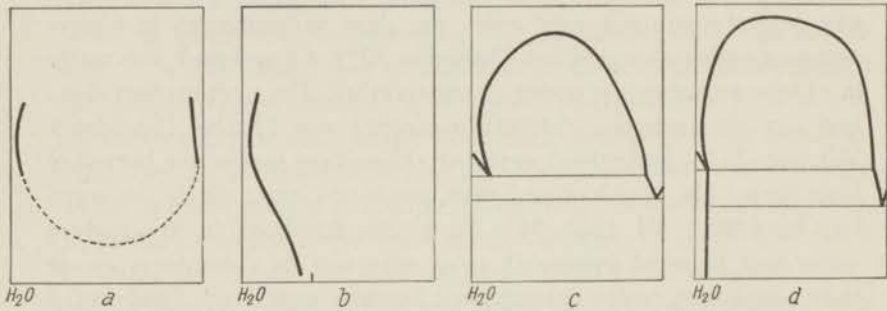


Fig. 12. Algemene vorm van de phasediagrammen der systemen chlooraethaan-water.

tratie aan chloor-aethaan, c_{max} , zou alle negatieve oppervlak bezet zijn. Dan zal het aantal toestanden, waartussen een toegevoegd chloor-aethaan-molecuul te kiezen heeft, evenredig zijn met $(c_{max} - c)$ (c is de werkelijke concentratie van chloor-aethaan); dus de entropie bevat de term $R \ln (c_{max} - c)$. Nu stelt het evenwicht zich zo in, dat de thermodynamische potentiaal in beide fasen gelijk is, dus $\Delta U - T \Delta S = 0$, waarin ΔS de entropieverandering, ΔU de energie-verandering, als een molecuul van de ene in de andere vloeistof overgaat. Stellen we nu ΔU constant, dan moet $T \Delta S = RT [\ln (c_{max} - c) - \ln c]$ constant zijn.

$R \ln c$ is nl. het Vertauschungsglied (wet van Raoult) in de entropie en $\ln (c_{max} - c)$ is de boven besproken term.

Nu kunnen we het phase-diagram construeren. Het blijkt te verlopen volgens fig. 12 b: de concentratie aan organische stof nadert bij zeer lage temperatuur steeds meer tot c_{max} . De gebruikelijke theorieën, die geen entropie-term behalve $R \ln c$ invoeren, leiden tot $RT \ln c = \text{constant}$ en dat voert tot fig. 12 a gestippeld.

Deze beschouwingen gelden voor het geval de componenten en de mengphase bij lagere temperatuur vloeibaar blijven. In werkelijkheid wordt het water bij 0° , de organische stof bij een weinig lagere temperatuur vast. Daardoor wordt het werkelijke phase-diagram fig. 12 c. Mogelijk is ook, dat de organische stof door de energie-winst voor een klein bedrag in ijs oplost. Dan wordt het phase-diagram van de vorm van fig. 11 d.

Het buigpunt van fig. 12 b kan hier dus niet gerealiseerd worden, doordat er vaste phaseen optreden. Dergelijke buigpunten bestaan echter wel; Dolgolenko (94) (zie ook Bakhuis Roozenboom II, 2) wees reeds lang geleden op het voorkomen van insnoeringen in sommige ontmenggebieden; voor deze insnoeringen is tot dusver nog geen afdoende verklaring gevonden en het is daarom de moeite waard op te merken, dat het bestaan van een dergelijk verschijnsel hier vanzelf uit de theorie volgt.

Volgens redeneringen, geheel analoog aan de hier voor de systemen chloor-aethaan — water uitgewerkte, worden gemakkelijk systemen verklaard als die van water met hogere alcoholen, waar een positieve mengwarmte samengaat met beperkte mengbaarheid; ook de combinatie van een positieve mengwarmte met negatieve azeotroop, zoals die voorkomt bij water en aethyl-alcohol, biedt geen nieuwe moeilijkheid; immers een negatieve azeotroop is voor de theorie hetzelfde als een ontmenggebied nl. het gevolg van een vergroting der „concentratie-loze” vrije energie bij het mengen. Essentieel is voor de verklaring steeds, dat men met twee feiten rekening houdt:

1 - de oriëntatie-energie is het gevolg van de aantrekking van positieve en negatieve oppervlakken, die kunnen verschillen in grootte en in lading;

2 - de meng-entropie bevat een term, die afhangt van de grootte der oppervlakken en de aantallen contacten van elke soort.

SUMMARY

The subject of this thesis is: Cohesion forces in liquid mixtures.

In Chapter I a review is given of thermodynamics and statistical mechanics, necessary to understand the following chapters.

In Chapters II and III the theories of the liquid state and of liquid mixtures are reviewed critically; special reference is made to the question, whether a description of the liquid state should start from the solid or from the gaseous state and to the theoretical basis of Raoult's Law.

After the treatment of the theories of cohesion energy in Chapter IV, the theory of liquid mixtures is extended in Chapter V at several points:

a - The theory of independent surface action of Langmuir is brought into a form, which permits experimental control and a decision is made between this theory and that of van Laar and Hildebrand in the favour of Langmuir's theory; it is shown, that the surface of the molecule has in the liquid state the same importance as the volume in the non-ideal gas.

b - A new definition of induction- and of orientation-energy is given, in which the electrical charge at every point of the surface replaces the dipolemoment of the usual theories.

c - A quantitative calculation is made of the change of entropy of a liquid, when the surfaces are not distributed at random as in a normal liquid.

In Chapter VI the experiments are described. These consist of determinations of water in 18 organic liquids at 0°, 25° and 30° C. after a method of K. Fischer (litt. 83).

In Chapter VII it is shown, that the results of the experiments of Chapter VI and many other experimental facts can be explained by the theory of Chapter V.

A A N H A N G S E L

I - Berekening van het polaire oppervlak van aethyl-alcohol.

Het verloop van de dissociatie van alcohol in hexaan hangt af van de grootte van het polaire oppervlak en (door een Boltzmann-factor) van de associatie-energie. De associatie-graad blijkt te zijn (71):

$$x = \frac{N_1 A}{N_1 + N_2 s_2 + N_1 A}$$

waarin: $A = s_+ s_- \exp. \frac{\varepsilon}{kT}$

N_1 de molenbreuk van de alcohol

N_2 de molenbreuk van hexaan

s_2 het oppervlak van hexaan

s_- het positieve oppervlak van de alcohol

s_+ het negatieve oppervlak van de alcohol

ε de energie-winst bij associatie.

} allen uitgedrukt in
} het totale oppervlak
} van de alcohol.

We kijken nu bij welke concentratie de associatiegraad van de alcohol $x = \frac{1}{2}$ is. Dit blijkt uit de mengwarmte-curve van Pahlke (93) bij $\log c = -1.7$ of $N_1 = 0.02$. Uit tabel XVI volgt, dat $s_2 = \frac{1}{0.7}$ (nl. het oppervlak van hexaan uitgedrukt in dat van alcohol).

$$\begin{aligned} \text{Dus: } \frac{1}{2} &= \frac{N_1 A}{N_1 + N_2 s_2 + N_1 A} = \frac{A}{1 + \frac{N_2}{N_1} + A} \\ &= \frac{A}{1 + \frac{0.98}{0.02} \cdot \frac{1}{0.07} + A} \end{aligned}$$

$$\text{of: } \frac{1}{2} = \frac{A}{71 + A} \quad \text{of } A = 71$$

$$\text{dus } s_+ s_- \exp \frac{\varepsilon}{kT} = 71.$$

Nu is blijkens tabel XVI: $\varepsilon = 5300$; $kT = 600$. Hieruit volgt:
 $s_+ s_- = \frac{1}{100}$. Zijn nu s_+ en s_- gelijk, dan is $s_+ = s_- = \frac{1}{10} s_{\text{totaal}}$.
 Dan is dus het neutrale oppervlak $= 8 \times$ het positieve: $s = 8$.

II - Berekening van de entropie-verandering van een vloeistof met dissociatie-graad $= \alpha$ (Geval B).

Gegeven is nu dus alleen: $a_{12} = (1 - \alpha)N$. De andere a 's moeten eerst berekend worden. Gevraagd dus: welke waarden nemen de a 's aan in een systeem van N positieve, N negatieve en sN neutrale oppervlakken, als a_{12} vastligt en wel $= (1 - \alpha)N$. We moeten dus berekenen, voor welke a -waarden W nu een maximum is.

Daar a_{12} vastligt, hebben we een systeem bestaande uit:

$$aN = n_1 \text{ oppervlakken van de soort 1.}$$

$$aN = n_2 \text{ oppervlakken van de soort 2.}$$

$$sN = n_3 \text{ oppervlakken van de soort 3.}$$

Het veranderlijke deel van W is:

$$(2a_{11})!! (2a_{22})!! (2a_{33})!! a_{13}! a_{23}!$$

Dit heeft een maximum, dus de logaritmische heeft een maximum, dus:

$$\ln 2a_{11} da_{11} + \ln 2a_{22} da_{22} + \ln 2a_{33} da_{33} + \ln a_{13} da_{13} + \ln a_{23} da_{23} = 0$$

$$\text{Ook is: } 2C_1 da_{11} + C_1 da_{13} = 0$$

$$2C_2 da_{22} + C_2 da_{23} = 0$$

$$2C_3 da_{33} + C_3 da_{13} + C_3 da_{23} = 0$$

Optellen en coëfficiënten der variaties $= 0$ stellen geeft:

$$\ln 2a_{11} + 2C_1 = 0 \quad \text{of} \quad \ln 2a_{11} = \ln b_1^2$$

$$\ln 2a_{22} + 2C_2 = 0 \quad \text{of} \quad \ln 2a_{22} = \ln b_2^2$$

$$\ln 2a_{33} + 2C_3 = 0 \quad \text{of} \quad \ln 2a_{33} = \ln b_3^2$$

$$\ln a_{13} + C_1 + C_3 = 0 \quad \text{of} \quad \ln a_{13} = \ln b_1 b_3$$

$$\ln a_{23} + C_2 + C_3 = 0 \quad \text{of} \quad \ln a_{23} = \ln b_2 b_3$$

waarbij $C_1 = -\ln b_1$, $C_2 = -\ln b_2$ en $C_3 = -\ln b_3$ is gesteld.

$$\begin{aligned} \text{Dus: } b_1^2 + b_1 b_3 &= aN \\ b_2^2 + b_2 b_3 &= aN \\ b_3^2 + b_1 b_3 + b_2 b_3 &= sN \end{aligned}$$

of, daar om redenen van symmetrie $b_1 = b_2$:

$$b_1^2 + b_1 b_3 = aN \text{ of } b_3 = \frac{aN}{b_1} - b_1$$

$$b_3^2 + 2b_1 b_3 = sN \text{ of } \frac{a^2 N^2}{b_1^2} + b_1^2 - 2aN + 2aN - 2b_1^2 = sN$$

$$\text{of } b_1^4 + sN b_1^2 - a^2 N^2 = 0$$

$$\text{of } b_1 = \sqrt{\frac{-sN + N\sqrt{s^2 + 4a^2}}{2}}$$

De negatieve wortels vervallen, daar alleen positieve, reële waarden voldoen.

Nu is: $-x + \sqrt{x^2 + y} = \frac{y}{2x}$ bij benadering, als $x^2 \gg y$ dus,

$$\text{als } s^2 \gg 4a^2, \text{ is: } b_1 = b_2 = \frac{a}{\sqrt{s}} \sqrt{N}, \quad b_3 = \frac{s-a}{\sqrt{s}} \sqrt{N}.$$

$$\text{Hieruit volgt: } 2a_{11} = \frac{a^2}{s} N, \quad 2a_{22} = \frac{a^2}{s} N, \quad 2a_{33} = \frac{(s-a)}{s} N,$$

$$a_{12} = (1-a)N, \quad a_{13} = \frac{\alpha(s-a)}{s} N, \quad a_{23} = \frac{\alpha(s-a)}{s} N.$$

Evenals in geval A (zie tekst) is verder:

$$\begin{aligned} 2a_{110} &= \frac{N}{2+s}, \quad 2a_{220} = \frac{N}{2+s}, \quad 2a_{330} = \frac{s^2 N}{2+s}, \quad a_{120} = \\ &= \frac{N}{2+s}, \quad a_{130} = a_{230} = \frac{sN}{2+s}. \end{aligned}$$

Dit in W (5.34) geeft onder toepassing van de formule van Stirling:

$$\begin{aligned}
\frac{\ln W}{N} &= \frac{1}{2+s} \left[2 \left(\ln \frac{N}{2+s} - 1 \right) + \frac{1}{2} s^2 \left(\ln \frac{s^2 N}{2+s} - 1 \right) + \right. \\
&\quad \left. + 2s \left(\ln \frac{sN}{2+s} - 1 \right) \right] - \frac{a^2}{s} \left(\ln \frac{a^2 N}{s} - 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{(s-a)^2}{s} \\
&\quad \left[\ln \frac{(s-a)^2}{s} N - 1 \right] - (1-a) [\ln(1-a) - 1] - \\
&\quad \frac{2a(s-a)}{s} \left[\ln \frac{a(s-a)}{s} - 1 \right] = \\
&\quad \left[\ln N - 1 \right] \left[\frac{s}{2+s} + \frac{s^2}{2(2+s)} + \frac{2s}{2+s} - \frac{a^2}{s} - \frac{1}{2} \frac{(s-a)^2}{s} \right. \\
&\quad \left. - 1 + a - 2 \frac{a(s-a)}{s} \right] - \frac{1}{2+s} \ln(2+s) (2 + \frac{1}{2} s^2 + 2s) + \\
&\quad \frac{s^2}{s+2} \ln s + \frac{2s}{2+s} \ln s + \frac{a^2}{s} \ln s + \frac{1}{2} \frac{(s-a)^2}{s} \ln s + \frac{2a(s-a)}{s} \\
&\quad \ln s - \frac{2a^2}{s} \ln a - \frac{2a(s-a)}{s} \ln a - \frac{(s-a)^2}{s} \ln(s-a) \\
&\quad - \frac{2a(s-a)}{s} \ln(s-a) - (1-a) \ln(1-a).
\end{aligned}$$

De factor van $[\ln N - 1]$ stelt voor het aantal contacten in de gegeven toestand verminderd met dat aantal bij vrije verdeling; dit is echter $= 0$ (wat hier wegens de gebruikte benadering niet precies uitkomt, doch het scheelt weinig). We vinden:

$$\begin{aligned}
\frac{\ln W}{N} &= \frac{-\Delta S}{R} = -\frac{1}{2} (s+2) \ln(s+2) + (1\frac{1}{2}s + a) \\
&\quad \ln s - 2a \ln a - s \ln(s-a) - (1-a) \ln(1-a), \text{ als } s^2 \gg 4a^2.
\end{aligned}$$

LITTERATUURLIJST

- 1 - Entropie en Waarschijnlijkheid, Lessen over theoretische Natuurkunde van
H. A. Lorentz, bewerkt door C. A. Crommelin, Leiden 1923.
R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge University Press 1936.
- 2 - J. M. Bijvoet, Chem. Weekblad **28**, 26 (1931).
- 3 - P. Ehrenfest en V. Trkal, Kon. Acad. Wet. Afd. Wis. en Nat. XXVIII
2 906 (1920) Proc. Sect. Sci. A'dam XXIII 162 (1920).
- 4 - W. Schottky Ann. Phys. **68**, 481 (1922) en **78**, 434 (1925).
- 5 - K. F. Hertzfeld en Maria Göppert-Mayer, J. Chem. Phys. **2**, 38 (1934).
- 6 - J. E. Mayer, J. Chem. Phys. V 67, 75 (1937), VI 87, 101 (1938).
- 7 - M. Born, *Physica* IV 1034 (1937).
- 8 - J. D. Bernal, Trans. Far. **33**, 27 (1936).
- 9 - H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936). I
Trans. Far. Soc. **33**, 73 (1936). II
J. Phys. Chem. **41**, 249 (1937). III
J. Chem. Phys. **5**, 587 (1937). IV
J. Chem. Phys. **5**, 896 (1937). V
- 10 - H. Happel, Ann. Phys. **4**, **21**, 242 (1906).
- 11 - W. Altar, J. Chem. Phys. **5**, 577 (1937).
- 12 - N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A. vol. **146**, 465 (1934).
- 13 - A. Sommerfeld en H. Bethe, Handbuch der Physik **24**, 507 (1933).
- 14 - E. Bartholomé en A. Eucken, Trans. Far. Soc. **33**, 45 (1937).
- 15 - L. J. Huddleston, Trans. Far. Soc. **33**, 97 (1937).
- 16 - P. Debye, Ann. Phys. **46**, 809 (1915).
- 17 - H. Menke, Physik. Z. **33**, 593 (1932).
- 18 - G. W. Stewart, Rev. of mod. Phys. **2**, 116 (1930).
- 19 - J. A. Prins, zie litt. en overzicht: Trans. Far. Soc. **33**, 110 (1936).
- 20 - B. E. Warren, Phys. Rev. **44**, 969 (1933).
- 21 - W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys. **3**, 158 (1935).
- 22 - G. G. Harvey, J. Chem. Phys. **6**, 111 (1938).
- 23 - J. A. Prins, Z. Phys. **56**, 617 (1929).
- 24 - J. A. Prins, *Physica* III, 147 (1936).
- 25 - L. Brillouin, Trans. Far. Soc. **33**, 54 (1936).
- 26 - F. Simon, Trans. Far. Soc. **33**, 65 (1936).
- 27 - G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1922.
- 28 - F. A. Lindemann, Phys. Z. **11**, 609 (1910).
- 29 - N. v. Raschevsky, Z. f. Phys. **40**, 214 (1926).

- 30 - A. Seroos, *Phys. Rev.* **41**, 517 (1932).
- 31 - M. Leblanc en E. Möbius, *Z. Elektrochem.* **40**, 44 (1934).
- 32 - M. Leblanc en E. Möbius, *Ber. Verh. Sächs. Acad. Wiss. Math.-Phys. class.* **85**, 75 (1935).
- 33 - A. Goetz, *Phys. Rev.* **35**, 193 (1930).
- 34 - P. Othmer, *Z. Anorg. Ch.* **91**, 226 (1915).
- 35 - H. Möller, *Diss. Greifswald*, 1924.
- 36 - R. Bloch, Th. Brings en W. Kuhn, *Z. Physik. Chem.* **B 12**, 415 (1931).
- 37 - M. Vollmer en O. Schmidt, *Z. Physik. Chem.* **B 35**, 467 (1937).
- 38 - I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2798 (1932).
- 39 - D. H. Andrews en V. Deitz, *J. Chem. Phys.* **1**, 62 (1933).
- 40 - H. J. Backer, *Chem. Weekbl.* **29**, 666 (1932), **31**, 71 (1934).
- 41 - E. Bauer, M. Magat en M. Surdin, *Trans. Far. Soc.* **33**, 81 (1936).
- 42 - E. A. Guggenheim, *Trans. Far. Soc.* **33**, 155 (1936).
- 43 - J. v. Zawidski, *Z. Physik. Chem.* **35**, 128 (1900).
- 44 - (1) l.c. 91, (2) l.c. 92, (3) *Timojeř*, *Land. Bornst. H.W.* 1565, (4) l.c. 59.
- 45 - S. Young, *J. Chem. Soc.* **81**, 768 (1902), **83**, 45 (1903).
- 46 - G. Calingaert en L. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 750 (1927).
- 47 - E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A* **135**, 181 (1932), **148**, 304 (1935), ook: *Statistical Mechanics*, 1936, Cap. 13.
- 48 - E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.* **34**, 1755 (1930), ook: 42.
- 49 - A. R. Martin, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2665, *Trans. Far. Soc.* **30**, 759 (1934), **33**, 191 (1936).
T. Bell, *Trans. Far. Soc.* **31**, 1557 (1935), W. H. Banks, *Trans. Far. Soc.* **33**, 215 (1936)
- 50 - A. E. van Arkel, *Chem. Weekbl.* **31**, 490 (1934).
- 51 - J. J. van Laar, *Z. Phys. Chem. A* **137**, 421 (1928).
- 52 - J. H. Hildebrand en S. E. Wood, *J. Chem. Phys.* **1**, 817 (1933), *Solubility*, Reinh. Publ. Corp. 1936.
- 53 - G. Scatchard, *Chem. Rev.* **8**, 321 (1931).
- 54 - I. Langmuir, *Colloid Symposium Monograph* **3**, 48 (1925).
- 55 - J. A. V. Butler, *J. Chem. Soc.* **1933**, 681, *Trans. Far. Soc.* **33**, 171, 190 (1936).
- 56 - H. Menke, *Phys. Z.* **33**, 593 (1932).
- 57 - W. Heitler, *Ann. Phys.* **4**, **80**, 630 (1926).
- 58 - G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 995 (1934).
- 59 - C. P. Smyth en E. W. Engel, *J. Am. Soc.* **51**, 2646 en 2660 (1929).
- 60 - A. Th. van Urk, *Physica* **IV**, 1025 (1937).
- 61 - W. H. Keesom, *Leiden Comm.* 1912 en 1915, *Proc. A'dam* 1913 en 1916, *Physik. Z.* **22**, 129 (1921).
- 62 - P. Debije, *Physik. Z.* **21**, 178 (1920), **22**, 302 (1921).
- 63 - F. London, *Z. Physik. Chem.* **B 11**, 222 (1930).
- 64 - A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *La Valence et l'électrostatique*, Paris 1936.
- 65 - J. J. van Laar, *Die Zustandsgleichung*, Leipzig 1924.

- 66 - A. E. van Arkel, Chem. Weekbl. **31**, 472 (1934).
- 67 - J. M. Stevels, dissertatie Leiden 1937.
- 68 - A. E. van Arkel, Chem. Weekblad **31**, 490 (1934).
- 69 - A. E. van Arkel en S. E. Vles, Rec. Trav. Chim. **55**, 407 (1936).
- 70 - H. Hirobe, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo, **1**, 1, 155 (1926).
- 71 - A. J. Staverman, Rec. Trav. Chim. **56**, 1189 (1937).
- 72 - J. A. V. Butler, Trans. Far. Soc. **33**, 171 (1936).
- 73 - M. Born, Z. Physik, **1**, 45 (1920).
- 74 - A. E. van Arkel, Physica I, 343 (1934).
- 75 - A. J. Staverman, Physica IV, 1141 (1937).
- 76 - F. London, Trans. Far. Soc. **33**, 19 (1936).
- 77 - G. Chancel, C. r. **99**, 892 (1884).
- 78 - G. Chancel, C. r. **100**, 773 (1885).
- 79 - S. P. Uspenski, Neftjanoe Chosjaistwo 713 (1929).
- 80 - C. W. Gibby, J. Chem. Soc. **1931**, 691.
- 81 - D. M. Smith en W. M. D. Bryant, J. Am. Chem. Soc. **57**, 841 (1935).
- 82 - C. J. van Nieuwenburg, Chem. Weekbl. **34**, 217 (1937).
- 83 - K. Fischer, Z. Angew. Chem. **48**, 394 (1935).
- 84 - A. Klinkenberg, Voordracht Symposium over Oplosbaarheid, Chem. Weekbl. **35**, (1938).
- 85 - G. Berger, Rec. Trav. Chim. **57**, 1029 (1938).
- 86 - A. J. Staverman, Rec. Trav. Chim. **56**, 885 (1937).
- 87 - A. E. van Arkel en J. L. Snoek, Physik. Z. **35**, 187 (1934).
- 88 - M. Lecat, Rec. Trav. Chim. **47**, 13 (1928).
- 89 - L. J. Klinkenberg, dissertatie Leiden 1937.
- 90 - P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1923.
- 91 - K. L. Wolf, Trans. Far. Soc. **33**, 180 (1936).
- 92 - J. A. V. Butler, Trans. Far. Soc. **33**, 171 (1936).
- 93 - H. Pahlke, dissertatie Kiel 1935.
- 94 - W. Dolgolenko, Z. f. Phys. Chem. **62**, 499 (1908).
- 95 - A. Hantzsch, Z. f. Phys. Chem. **30**, 295 (1899).
- 96 - E. Groschuff, Z. Elektr. Chem. **17**, 348 (1911).
- 97 - A. E. Hill, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1143 (1923).
- 98 - D. N. Tarassenkow, Ber. **65**, 184 (1933).
- 99 - C. W. Clifford, Ind. Eng. Chem. **26**, 399 (1934).
- 100 - C. K. Rosenbaum, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3571 (1930).

The first part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the nucleus and the electrons, and the forces of attraction between the electrons themselves. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type.

The second part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the nucleus and the electrons, and the forces of attraction between the electrons themselves. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type.

The third part of the paper discusses the general principles of the theory of the atom. It is shown that the atom is a system of particles which are bound together by forces of attraction. The forces of attraction are of two kinds: the forces of attraction between the nucleus and the electrons, and the forces of attraction between the electrons themselves. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type. The forces of attraction between the nucleus and the electrons are of the Coulomb type, and the forces of attraction between the electrons themselves are of the exchange type.

STELLINGEN

I

De bepaling van water volgens Fischer verdient de voorkeur boven die van Smyth en Bryant.

K. Fischer, *Z. Angew. Chem.* **48**, 394 (1935).

D. M. Smith en W. M. D. Bryant, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 841 (1935).

II

Het voorschrift voor de bepaling van lood in antimoon-ertsen van Berl-Lunge is onvolledig.

Berl-Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* II **2**, 1575
Berlijn 1932.

III

Ten onrechte wordt in „Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis” voor de bepaling van zink met kalium-ferrocyanide uitsluitend de methode van Cone en Cady genoemd.

W. Böttger, *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*,
New York 1938.

W. H. Cone en L. C. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 356 (1927).

IV

De structuur, die Taylor toekent aan verbindingen van het type CH_3X is onaannemelijk.

W. Taylor, *Rec. Trav. Chim.* **56**, 898 (1937).

V

Voor het meten van soortelijke warmten zijn methoden, waarbij de warmte-opname wordt gemeten, te verkiezen boven die, waarbij de warmte-afgifte wordt bepaald.

F. M. Jaeger, J. A. Bottema en E. Rosenbohm, *Rec. Trav. Chim.* **57**,
1137 (1938).

VI

Om theoretische redenen is de regel van Hildebrand voor het verband tussen kookpunt en verdampingswarmte te verkiezen boven die van Trouton.

J. H. Hildebrand, *Solubility*, Reinh. Publ. Corp. 1936, p. 102.

VII

Uit de evenredigheid van de absolute kooktemperatuur van verzadigde koolwaterstoffen met de vierkantswortel uit het moleculair gewicht volgt niet, dat de koolwaterstof-ketens zich in opgerolde toestand in de vloeistof bevinden.

G. Berger, *Rec. Trav. Chim.* **56**, 599 (1937).

A. H. W. Aten Jr., *J. Chem. Phys.* **5**, 260 (1937).

VIII

Het reactie-schema, dat Lagerew geeft voor de vorming van diacetyl uit Na-aethylaat en broom, is onaannemelijk.

S. P. Lagerew, *Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.* **7**, (69), 2381 (1937).

Chemisches Zentralblatt 1938 II 1026.

IX

De formule van Butler en Harrower voor het verband tussen de mengwarmte en de verdampingswarmte van twee vloeistoffen is foutief.

J. A. V. Butler en P. Harrower, *Trans. Far. Soc.* **33**, 171 (1936).

X

De argumenten, waarmee Lange en Watzel de invoering van de door hen voorgestelde „natuurlijke” grondtoestand bij het oplossen van gassen verdedigen, zijn waardeloos.

E. Lange en R. Watzel, *Z. f. Phys. Chem. A* **182**, 1 (1938).

XI

De indeling van de natuurphilosophische faculteit in anorganische en fysische chemie, organische chemie en pharmacie is verouderd en oneconomisch; beter is de instelling van drie laboratoria nl. voor fysische, praeparatieve en analytische chemie en van drie leerstoelen nl. één voor theoretische en fysische chemie, één voor organische en anorganische chemie en één voor pharmacie.

XII

Het is gewenst, dat de candidaten voor het eindexamen gymnasium en H.B.S. bij het schriftelijk zowel als bij het mondeling examen de vrije beschikking krijgen over tafels met alle goniometrische, stereometrische, planimetrische en natuurkundige formules, het periodiek systeem, een tabel van ionenstralen en lijsten van de formules van alle behandelde scheikundige verbindingen.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text in the middle of the page.

Third block of faint, illegible text at the bottom of the page.

