

# Colligatieve Eigenschappen

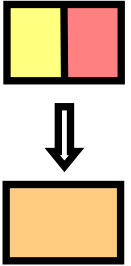
# Mengsels van (ideale) gassen

Één-component gas:

- Gibbs energie  $G = n\mu$

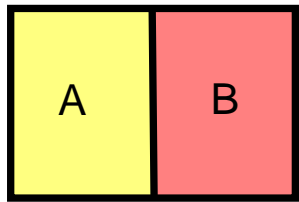
- Chemische potentiaal  $\mu(p, T^\ominus) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$

$$\mu^\ominus = \mu(p^\ominus, T^\ominus)$$



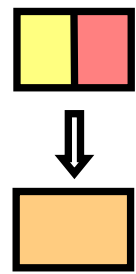
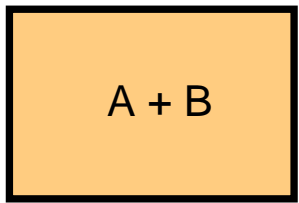
# Mengsels van (ideale) gassen

Gibbs meng-energie



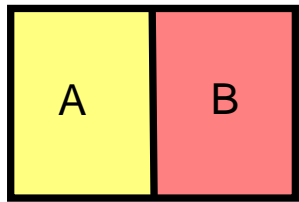
$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad n = n_A + n_B$$

↓  $p, T$  constant



# Mengsels van (ideale) gassen

Gibbs meng-energie

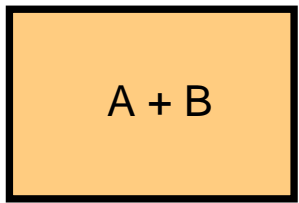


$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$n = n_A + n_B$$

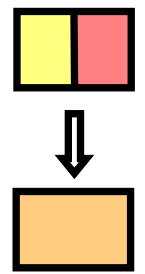
$$y_A = \frac{n_A}{n} \Leftrightarrow p_A = y_A p$$

↓  $p, T$  constant



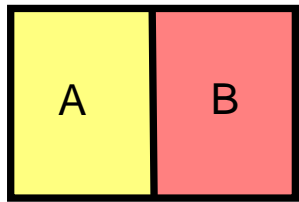
$$G_f = n_A \left( \mu_A + RT \ln \frac{p_A}{p} \right) + n_B \left( \mu_B + RT \ln \frac{p_B}{p} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = RT (n_A \ln y_A + n_B \ln y_B)$$



# Mengsels van (ideale) gassen

Gibbs meng-energie

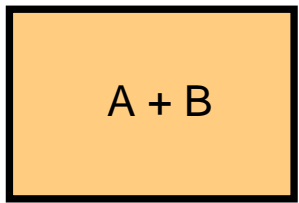


$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$n = n_A + n_B$$

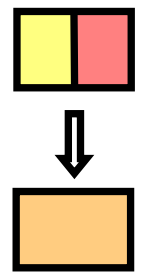
$$y_A = \frac{n_A}{n} \Leftrightarrow p_A = y_A p$$

↓  $p, T$  constant



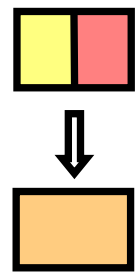
$$G_f = n_A \left( \mu_A + RT \ln \frac{p_A}{p} \right) + n_B \left( \mu_B + RT \ln \frac{p_B}{p} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = nRT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B)$$

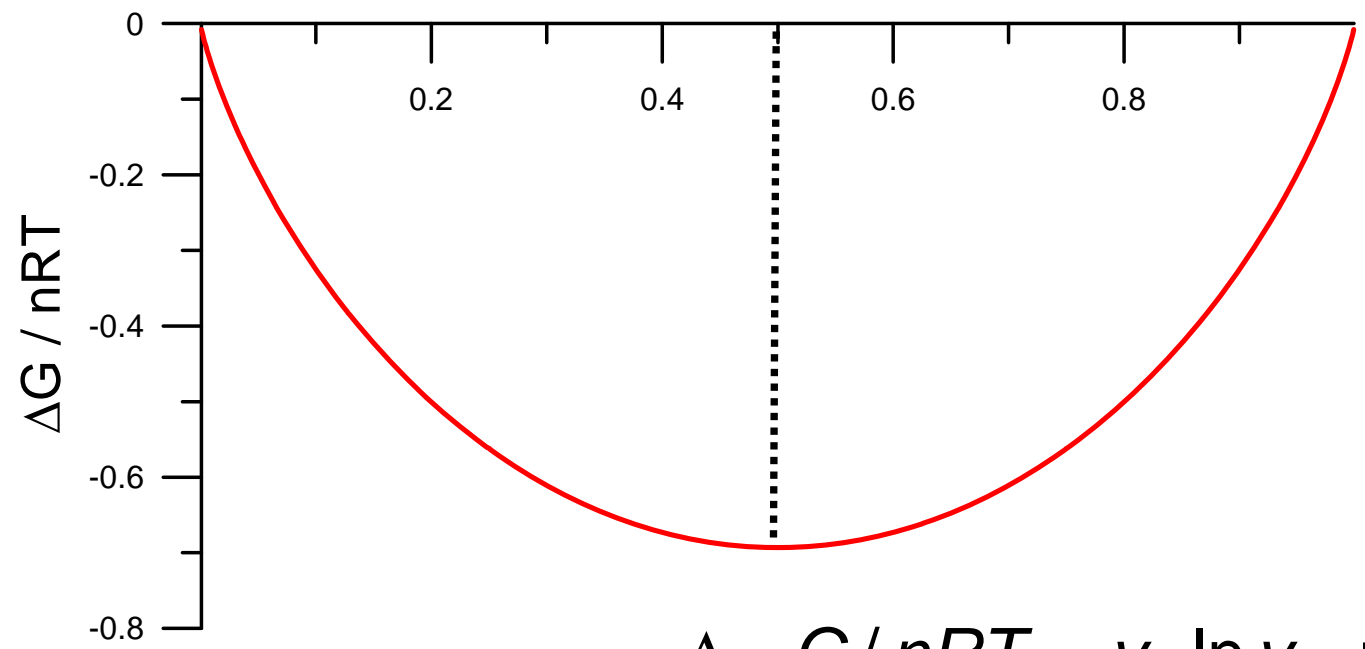


# Mengsels van (ideale) gassen

Gibbs meng-energie



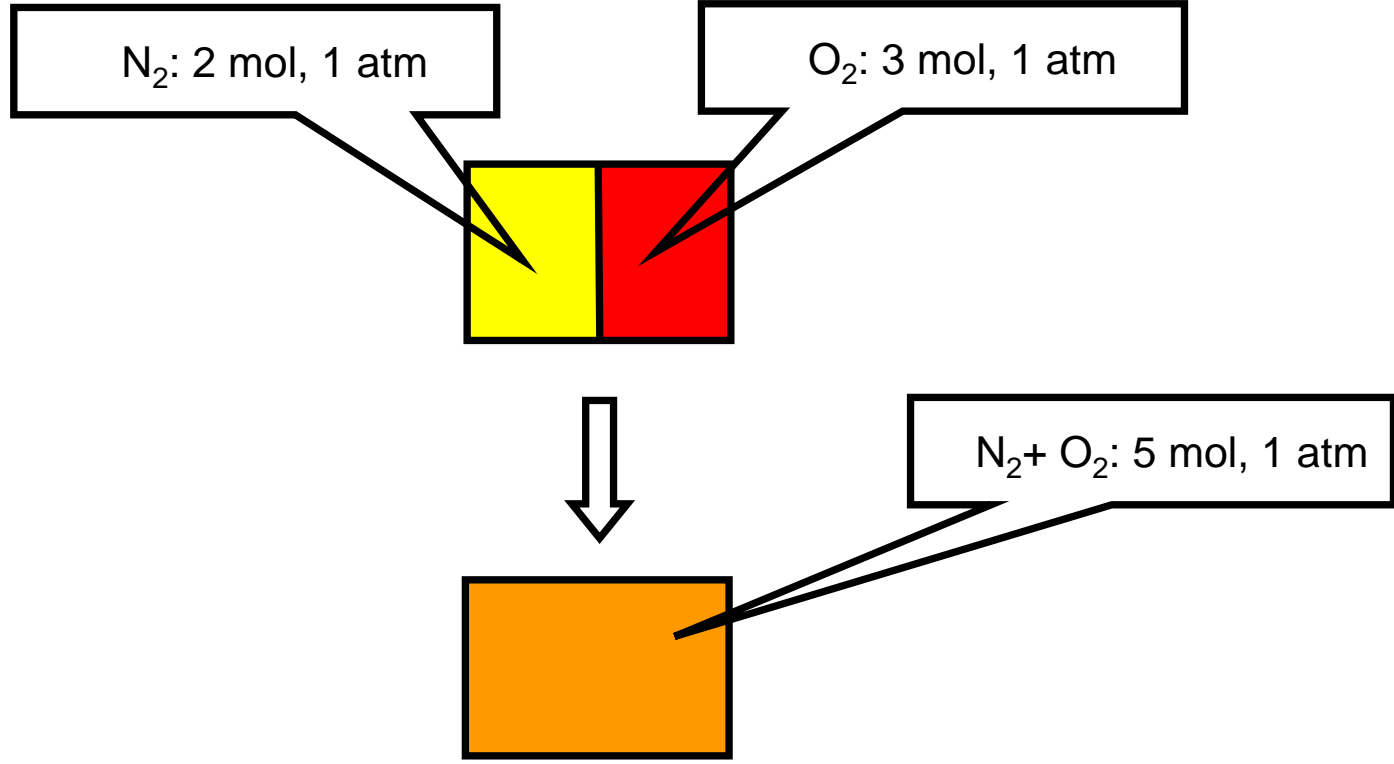
Mole fraction



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G / nRT &= y_A \ln y_A + y_B \ln y_B \\ &= y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y) \end{aligned}$$

# Mengsels van (ideale) gassen

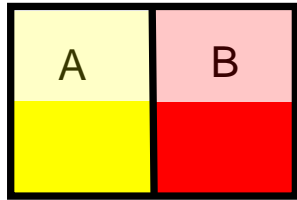
Gibbs meng-energie: voorbeeld



$$\Delta_{\text{mix}} G = 5 \times 8.3 \times 300 \times \left( \frac{2}{5} \ln \frac{2}{5} + \frac{3}{5} \ln \frac{3}{5} \right) \text{joule} < 0$$

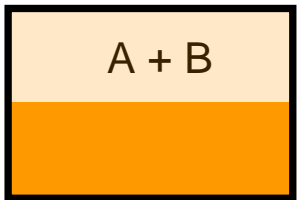
# Vloeistof-damp-mengsels

Voor de dampfase



$$\mu_j^* = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j^*}{p^\ominus}$$

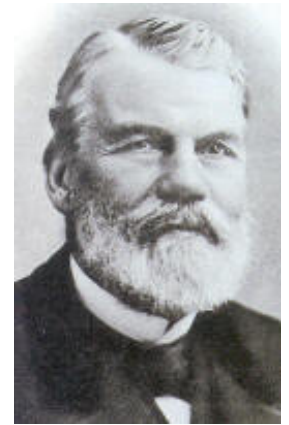
↓  $T$  constant



$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j}{p^\ominus}$$

Wet van Raoult:

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \frac{p_j}{p_j^*} = \mu_j^* + RT \ln x_j$$

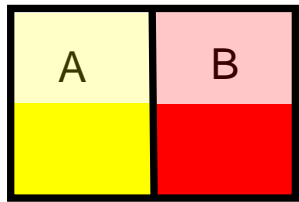
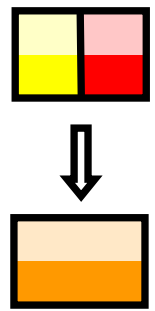


François Raoult (1830 – 1901)



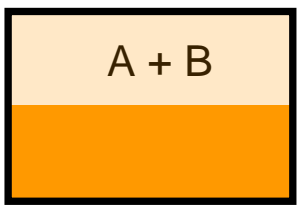
# Vloeistof-damp-mengsels

Voor de vloeistoffase



$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

↓  $T$  constant



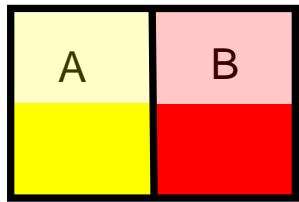
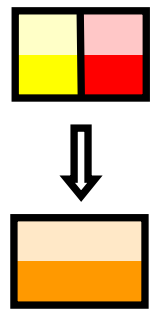
$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$\mu_j^* = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j^*}{p^\ominus}$$

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \frac{p_j}{p_j^*}$$

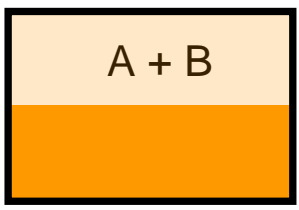
# Vloeistof-damp-mengsels

Voor de vloeistoffase



$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

↓  $T$  constant



$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

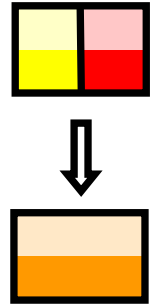
$$\mu_j^* = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{p_j^*}{p^\ominus}$$

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \frac{p_j}{p_j^*}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

# Vloeistof-damp-mengsels

Samenvatting ideale menging



Gibbs mengenergie  $\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

$$\Delta S = -\frac{\delta \Delta G}{\delta T}$$

Meng-entropie  $\Delta_{\text{mix}} S = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

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

Meng-enthalpie  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$

# Moleculair beeld



Roostergas-model, Boltzmann entropie

X	X	X
X	X	X
X	X	X

+

O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O

↓

X	O	O	X	O
O	X	O	O	O
X	O	X	O	O
O	X	O	O	X
O	X	X	O	O

Vóór het mengen  $S_A = S_B = 0$

Na het mengen 
$$S_{A+B} = k \ln W = k \ln \binom{N}{N_A} = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

**W: the number of ways a certain amount of energy is distributed across the system**

# Moleculair beeld



Roostergas-model, Boltzmann entropie  $S = k \ln W$

X	X	X
X	X	X
X	X	X

+

O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O

↓

X	O	O	X	O
O	X	O	O	O
X	O	X	O	O
O	X	O	O	X
O	X	X	O	O

$$x_A = \frac{N_A}{N}$$

Vóór het mengen  $S_A = S_B = 0$

Na het mengen  $S_{A+B} = k \ln \binom{N}{N_A}$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$nR = Nk$$

# Moleculair beeld: Enthalpy



## Roostergas-model

X	X	X
X	X	X
X	X	X

+

O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O

↓

X	O	O	X	O
O	X	O	O	O
X	O	X	O	O
O	X	O	O	X
O	X	X	O	O

Vóór het mengen  $H_i = \frac{1}{2} zN_A w_{AA} + \frac{1}{2} zN_B w_{BB}$

Na het mengen  $H_f = N_{AA} w_{AA} + N_{BB} w_{BB} + N_{AB} w_{AB}$

$N_A = \text{number of molecules}$   
 $N_{AA} = \text{number of pairs}$

# Moleculair beeld: Enthalpy



## Roostergas-model

X	X	X
X	X	X
X	X	X

+  
↓

O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O
O	O	O	O

X	O	O	X	O
O	X	O	O	O
X	O	X	O	O
O	X	O	O	X
O	X	X	O	O

$$\begin{cases} 2N_{AA} + N_{AB} = zN_A \\ 2N_{BB} + N_{AB} = zN_B \end{cases}$$

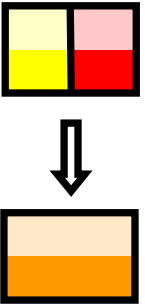
Vóór het mengen  $H_i = \frac{1}{2} zN_A w_{AA} + \frac{1}{2} zN_B w_{BB}$

Na het mengen  $H_f = N_{AA} w_{AA} + N_{BB} w_{BB} + N_{AB} w_{AB}$

Meng-enthalpie  $\Delta_{mix} H = N_{AB} w \approx N x_A x_B w$

$$w = \frac{2w_{AB} - w_{AA} - w_{BB}}{2}$$

# Reguliere oplossingen



Definitie

Ideale mengentropie  $\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Mengenthalpie  $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$

Voorbeelden

– Algemeen  $\Delta_{\text{mix}} H = N_{AB} w \approx \frac{1}{2} n x_A x_B \tilde{h}_{AB}$

Excess functie

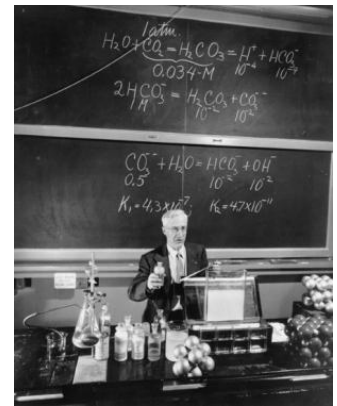
– Verdund  $\Delta_{\text{mix}} H = N_{AB} w \approx z n_B \tilde{h}_{AB}$



# Verdunde reguliere oplossingen

Chemische potentiaal opgeloste stof

$$\Delta_{\text{mix}}\mu_B = \frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_B} = \frac{\partial(\Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S)}{\partial n_B}$$



Joel Henry Hildebrand  
(1881-1983)

# Verdunde oplossingen

## Chemische potentiaal opgeloste stof

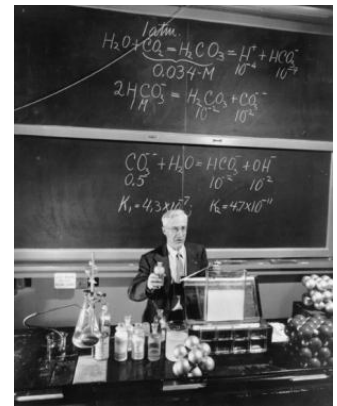
$$\Delta_{\text{mix}} \mu_B = \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial n_B} = h_{AB} + RT \ln x_B$$

$$h_{AB} = z \tilde{h}_{AB}$$

- Oplosbaarheid  $x_B^{\text{max}} = \exp\left(-\frac{h_{AB}}{RT}\right)$
- Oplosbaarheidsparameter (Hildebrand)  $\frac{h_{AB}}{RT}$

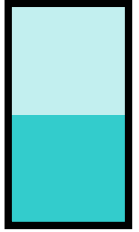
## Afwijkingen:

- Dissociatie: ionen
- Associatie: “clusters”

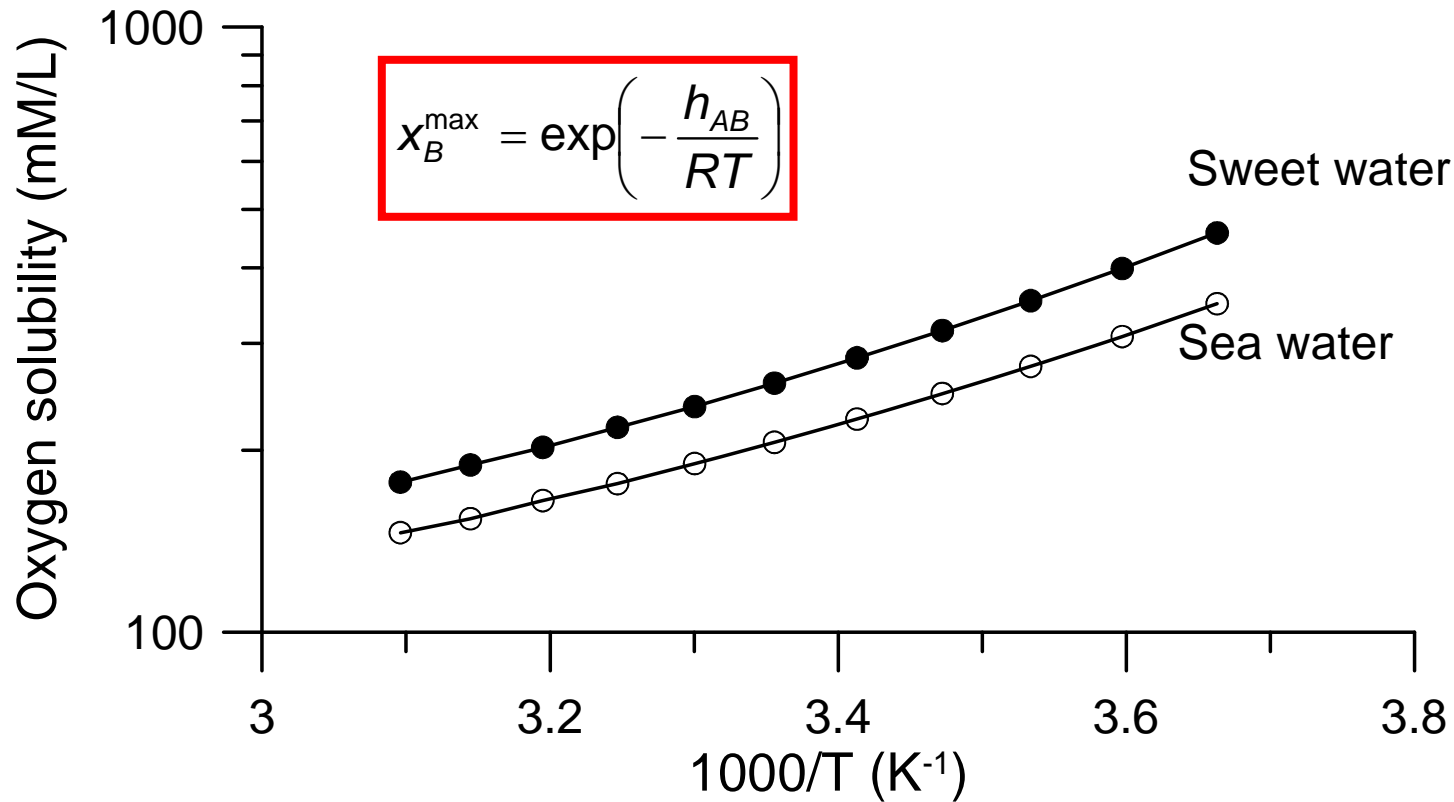


Joel Henry Hildebrand  
(1881-1983)

# Verdunde oplossingen



Voorbeeld: oplosbaarheid zuurstof in water



Helling 1665 K geeft oplosbaarheidsparameter ongeveer -5.5 voor zoet water

# Colligatieve verschijnselen

(grotendeels) afkomstig van *collectiviteit*,  
niet van *identiteit* moleculen

## Chemische potentiaal

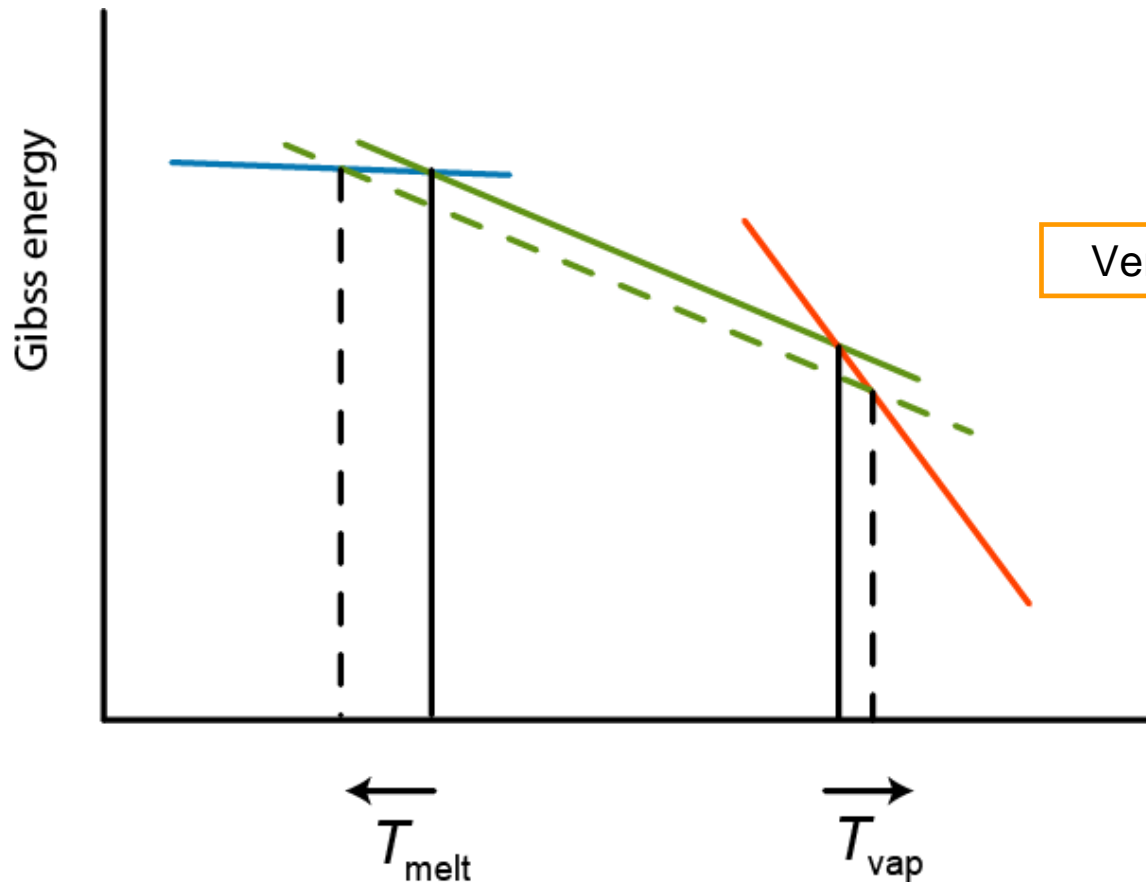
– Oplosmiddel  $\Delta_{\text{mix}}\mu_A = \frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_A} = RT \ln x_A \approx -RTx_B$

– Opgeloste stof  $\Delta_{\text{mix}}\mu_B = \frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_B} = h_{AB} + RT \ln x_B$

# Temperatuurverschuivingen

Verlaging Gibbs energie oplosmiddel als gevolg van de hoeveelheid opgeloste stof

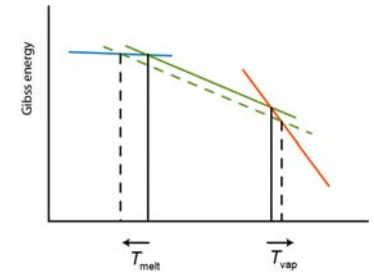
$$\Delta_{\text{mix}}\mu_A \approx -RTx_B$$



Verlaging dampspanning

# Temperatuurverschuivingen

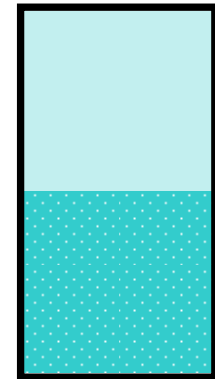
## Kookpuntsverhoging



Evenwicht tussen oplosmiddel en damp  $\mu_A(v) = \mu_A(l)$

Zonder opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ} = T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} S^{\circ}$

Met opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H(x_B) = T_{\text{vap}}(x_B) \Delta_{\text{vap}} S(x_B)$

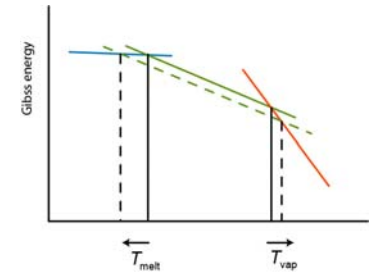


$$\text{geeft } \Delta T = - \frac{\Delta_{\text{mix,A}} H - T_{\text{vap}} \Delta_{\text{mix,A}} S}{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ}}$$

= 0      = R x<sub>B</sub>

# Temperatuurverschuivingen

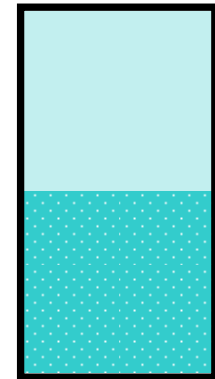
## Kookpuntsverhoging



Evenwicht tussen oplosmiddel en damp  $\mu_A(v) = \mu_A(l)$

Zonder opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ} = T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} S^{\circ}$

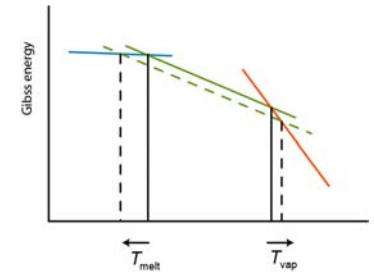
Met opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H(x_B) = T_{\text{vap}}(x_B) \Delta_{\text{vap}} S(x_B)$



geeft 
$$\Delta T = - \frac{\overset{= 0}{\Delta_{\text{mix,A}} H} - T_{\text{vap}} \overset{= R x_B}{\Delta_{\text{mix,A}} S}}{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ}} \approx \frac{RT_{\text{vap}}}{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ}} x_B$$

# Temperatuurverschuivingen

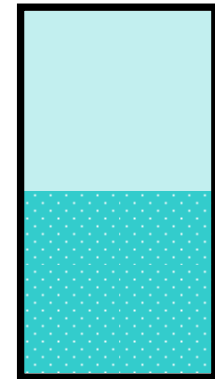
## Kookpuntsverhoging



Evenwicht tussen oplosmiddel en damp  $\mu_A(v) = \mu_A(l)$

Zonder opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H^{\circ} = T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} S^{\circ}$

Met opgeloste stof  $\Delta_{\text{vap}} H(x_B) = T_{\text{vap}}(x_B) \Delta_{\text{vap}} S(x_B)$



geeft 
$$\Delta T = - \frac{\Delta_{\text{mix,A}} H - T_{\text{vap}} \Delta_{\text{mix,A}} S}{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ}} \approx \frac{RT_{\text{vap}}^2}{\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}} x_B$$

Annotations in the equation:

- A red box containing  $= 0$  points to the  $\Delta_{\text{mix,A}} H$  term in the numerator.
- A red box containing  $= Rx_B$  points to the  $\Delta_{\text{mix,A}} S$  term in the numerator.



# Temperatuurverschuivingen

## Voorbeeld

De toevoeging van 5 gram van een onbekende stof aan 250 gram  $\text{CCl}_4$  levert een kookpuntsverhoging van 0.34 K. Wat is de molaire massa van de onbekende stof?

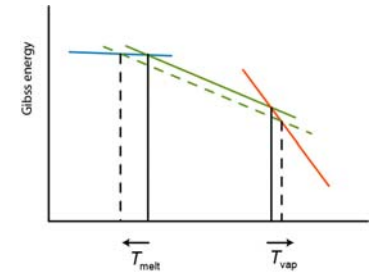
$\text{CCl}_4$ :  $M = 128.18 \text{ g/mol}$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H = 30 \text{ kJ/mol}$ ,  $T_{\text{vap}} = 350 \text{ K}$

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{vap}}^2}{\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}} x_B$$

$$0.34 = \frac{8.3 \times 350^2}{30000} x_B$$

# Temperatuurverschuivingen

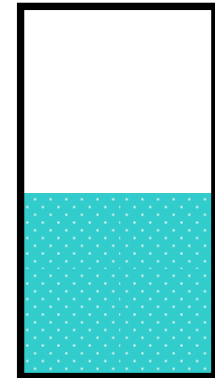
## Vriespuntsverlaging



Evenwicht tussen oplosmiddel en vaste stof  $\mu_A(l) = \mu_A(s)$

Zonder opgeloste stof  $\Delta_{\text{melt}} H^{\circ} = T_{\text{melt}} \Delta_{\text{melt}} S^{\circ}$

Met opgeloste stof  $\Delta_{\text{melt}} H(x_B) = T_{\text{melt}}(x_B) \Delta_{\text{melt}} S(x_B)$



$$\text{geeft } \Delta T = \frac{\Delta_{\text{mix,A}} \overset{=0}{H} - T_{\text{melt}} \Delta_{\text{mix,A}} \overset{=Rx_B}{S}}{\Delta_{\text{melt}} S^{\circ}} \approx \frac{RT_{\text{melt}}^2}{\Delta_{\text{melt}} H^{\circ}} x_B$$

# Temperatuurverschuivingen



## Suiker als antivries

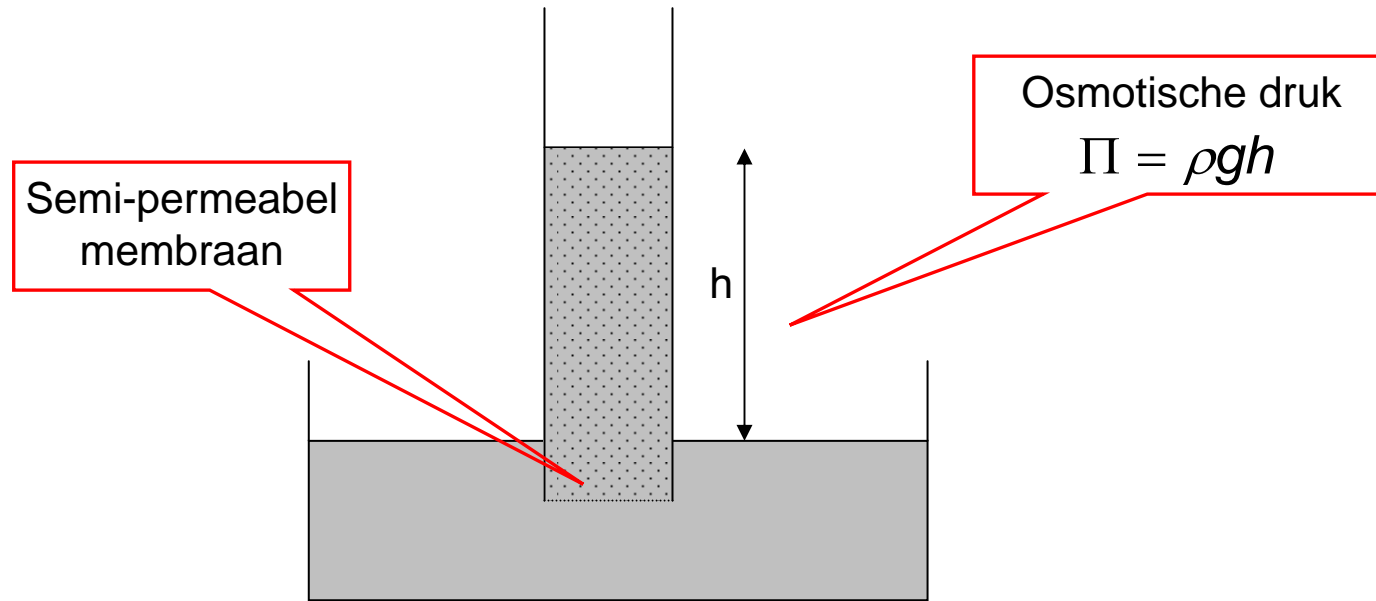
De Noord-Amerikaanse boskikker (*Rana sylvatica*) is in staat temperaturen van zes graden onder nul te weerstaan. Deze kikker, die veel van onze bruine kikker weg heeft, kan dit voordat hij overgaat tot zijn winterslaap - door zijn bloed vol te stoppen met glucose. De glucose wordt dan gebruikt als een soort antivries. Volgens onderzoekers van de Miami Universiteit in Ohio kunnen deze kikkers in kille omstandigheden bloedglucose-concentraties verdragen die 250 maal hoger liggen dan normaal.

Bij het opwarmen van hun lichaam kan een hoge concentratie glucose in het bloed de kikkers fataal worden. De Amerikanen hebben nu ontdekt, dat deze amfibieën wanneer de omstandigheden dat vragen, zich zeer snel van het teveel aan glucose in hun bloed kunnen ontdoen door deze suiker snel naar de blaas af te voeren. Van daaruit wordt de glucose weer heel langzaam in het lichaam opgenomen, waarna de lever deze omzet in het onschadelijke glycogeen. Daalt de temperatuur weer onder nul, dan wordt dit glycogeen weer snel afgebroken tot glucose om opnieuw te worden gebruikt als antivries.

Leids Dagblad, 5 oktober 1997.

# Osmotische druk

## Principe



Evenwicht tussen oplosmiddel in buis en in reservoir

$$\mu_A(x_B, p + \Pi) = \mu_A(x_B = 0, p)$$

# Osmotische druk

Uitwerking  $0 = \mu_A(x_B, p + \Pi) - \mu_A(0, p)$

$$\Delta\mu_{mix} = -RTx_B$$

$$\Delta\mu_{osmosis} = V_A \Delta p$$

Wet van Van 't Hoff

$$\Pi V_A = RTx_B$$

Verschillende schrijfwijzen

$$\frac{x_B}{V_A} = \frac{n_B}{nV_A} \approx \frac{n_B}{V} = \frac{c_B}{M_B}$$



J. H. van 't Hoff  
(1852 – 1911)

# Colligatieve verschijnselen

Voorbeeld:

De osmotische druk van een waterige oplossing bij 300 K is 120 kPa.

- a. Bereken de molfractie opgeloste stof.
- b. Bereken het vriespunt van de oplossing.

De vriesenthalpie bedraagt 6 kJ/mol en de molmassa van water is 18 g/mol.

# Colligatieve verschijnselen

Voorbeeld:

De osmotische druk van een waterige oplossing bij 300 K is 120 kPa.

- Bereken de molfractie opgeloste stof.
- Bereken het vriespunt van de oplossing.

De vriesenthalpie bedraagt 6 kJ/mol en de molmassa van water is 18 g/mol.

$$x_B = \frac{\Pi V_A}{RT} = \frac{120 \cdot 10^3 \times 18 \cdot 10^{-6}}{8.3 \times 300}$$

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{\Delta H} x_B = \frac{8.3 \times 273^2}{6 \cdot 10^3} x_B$$

# Colligatieve verschijnselen

Afwijkingen:

- Vaak blijft evenredigheid gelden met afwijkende coëfficiënt  $\Rightarrow$  activiteit
  - osmotische druk: viriaalcoëfficiënten
  - vriespuntsverlaging: cryoscopische constanten
  - kookpuntsverhoging: ebullioscopische constanten
- Associatie en dissociatie interfereren