

Zusammenhang:  $S = k \ln \Omega$  vs.  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$A) \quad S = kN \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3NkT} \right)^{3/2} \right) + 5/2 \right]$$

B) Isotherme Expansion  $V_1 \rightarrow V_2$ :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = Nk \int_1^2 \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$dU = \delta Q + dW$

C) Isochores Heizen:  $C_V = \frac{3}{2} Nk$

$$T_1 \rightarrow T_2: \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{3/2 Nk}{T} dT = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1}$$

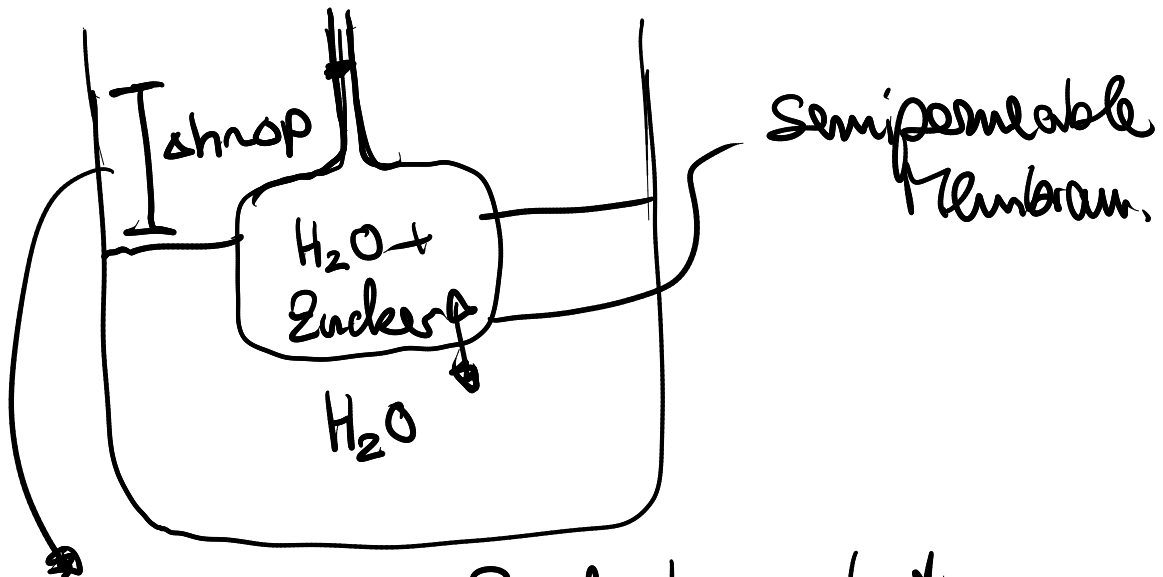
$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{U_2}{U_1}$$

$$U = \frac{3}{2} NkT; \quad N = \text{const}$$

$$\leadsto S \sim Nk \ln U^{3/2}$$

# Osmotischer Druck

Exp.: Pfeffer'sche Zelle



- prop. zur Zuckerkonzentration

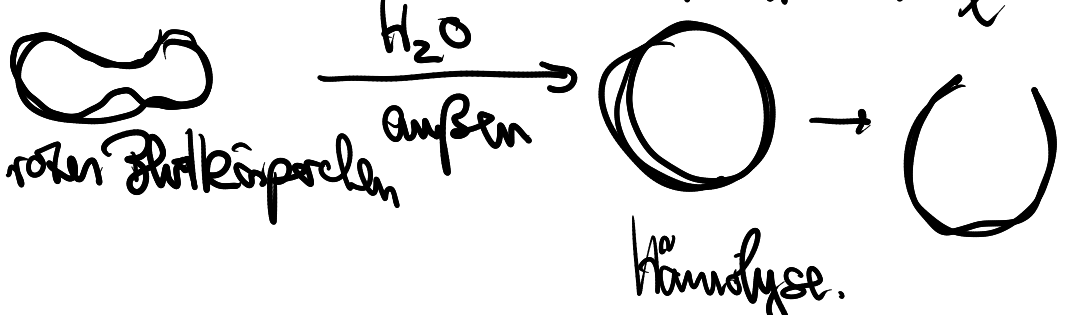
~ Osmotischer Druck  $\pi$

Konzentration:

Molare Konzentration:  $c_i = \frac{n_i}{V_0} =$

$= \frac{\text{Mole gelöster Stoff}}{\text{Liter Lösung}}$

$= 1M = 1 \text{ Molar} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Beispiel : • 

- Selbsttod bei Schnecken.
- Kirschen im Regen.

„Quick & dirty“ Herleitung:

Annahme: gelöster Stoff verhält sich wie ein  
ideales Gas (keine WW zwischen Zuckermolekülen)  
im „leeren Raum“ (Lösungsmittel).

$$\Delta U = T \Delta S + \Delta W_{\text{rw}} = 0$$

$$\Delta S = k \Delta \ln \Omega \quad - \bar{n} \Delta V \quad (\text{isobare Lösungsmittel anehe})$$

$\Delta U = 0$  „ideal“, d.h. keine WW-Energien.

$$\leadsto \bar{n} = \frac{n_1 RT}{V}$$

$\leadsto$  vom t' Hoff'schen Gesetz:

$$\bar{n} = c_1 \cdot RT$$

↑  
conc. gelösten Stoff

Beispiel: 150 mM NaCl (physiologische Lösung)

$\leadsto$  300 mM Teilchen

$$\begin{aligned} \bar{n}_{20^\circ\text{C}} &= 0.3 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 293\text{K} \\ &= 7.3 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7,3 \text{ bar} \quad ! \end{aligned}$$

# Chemisches Potential von Mischungen

(Schöder S. 200)

## Chemisches Potential

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p}$$

ist bei Konstanthalten von intensiven Größen definiert,  
→  $\mu$  ändert sich nicht, wenn wir Teilchen hinzugeben.

und man kann integrieren;

$$G = \int_0^N \frac{\partial G}{\partial N} \cdot dN = \int_0^N \mu dN = \mu N$$

In Mischungen gilt dies analog und es gilt:

$$G = N_0 \mu_0 + N_1 \mu_1 \dots = \sum_i N_i \mu_i$$

Aber: In der Mischung ist  $\mu_i \neq \mu_i$  der reinen Substanz!

## Herleitung von $\mu_i$ bei Mischungen

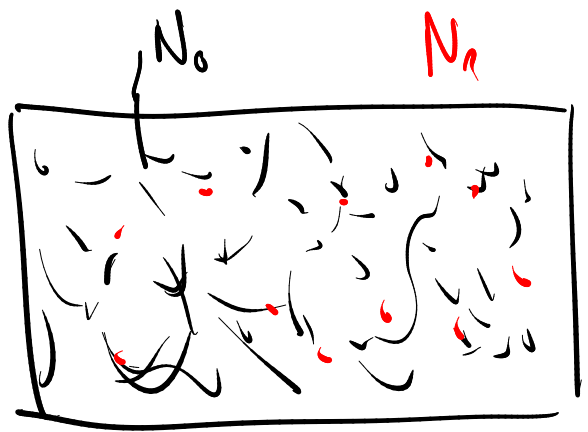
Zu einer Lösung mit  $N_0$  Teilchen werden  $N_1$  Teilchen einer anderen Sorte hinzugegeben. Aus

$G = U + pV - TS$  bei  $T, p = \text{const}$  ist eine Änderung

$$dG = \underbrace{dU + p dV}_{\text{Werte von } N_0 \text{ in verdünnten Lösungen}} - T dS \quad \text{zu erwarten,} \quad f(N_0, N_1)$$

Werte von  $N_0$  in verdünnten Lösungen

$$\rightarrow \mu_1(T, p) \neq f(N_0)$$



• Ein Molekül dazw:

$$dS = k \ln N_0$$

da man es an  $N_0$  Plätze „stellen kann“:  $\Omega \rightarrow \Omega \cdot N_0$

$N_1$  sieht nur lokale Umgebung.

Dann 
$$dG = \mu_1 - \underbrace{kT \ln N_0}_{T dS}$$

chem. Potential eines Teilchen.

• Zwei Moleküle dazw:

$$dG = 2\mu_1 - 2kT \ln N_0 \quad (?)$$

Falsch, weil Teilchen als unterscheidbar angenommen werden (was nicht der Fall ist).

$$\rightarrow dG = 2\mu_1 - 2kT \ln N_0 + kT \ln 2$$

Verallgemeinert:

$$dG = N_1 \mu_1 - N_1 kT \ln N_0 + kT \ln(N_1!)$$

mit Stirling Näherung  $N! \approx N^N e^{-N}$

$$\ln N_1! = N_1 \ln N_1 - N_1$$

$$dG = N_1 \mu_1 - N_1 kT \ln N_0 + N_1 kT \ln N_1 - N_1 kT$$

Alternativ: Mischungsentropie

(aus Wärme bei rev. Mischung)

$$\Delta S = k \left[ N_1 \ln \frac{N_1 + N_0}{N_1} + N_0 \ln \frac{N_1 + N_0}{N_0} \right]$$

$N_0$ : Lösungsmittel  
 $N_1$ : gelöste (Zucker)  $N_1 \ll N_0$

$$= k N_1 \ln \frac{N_0}{N_1}$$

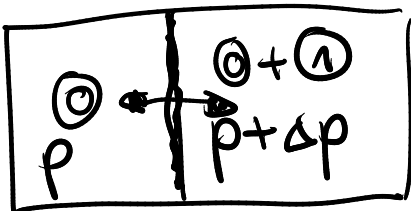
Damit erhalten wir chemische Potentiale in Mischungen:

$$(*) \quad \mu_0^{\text{Misch}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_0} \right|_{T, p, N_1} = \mu_0 - kT \frac{N_1}{N_0} \quad \begin{array}{l} \text{Lösungsmittel} \\ \text{(Majorität)} \end{array}$$

$$(**) \quad \mu_1^{\text{Misch}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_1} \right|_{T, p, N_0} = \mu_1 + kT \ln \frac{N_1}{N_0} \quad \begin{array}{l} \text{gel. Molekül} \\ \text{(Minorität)} \end{array}$$

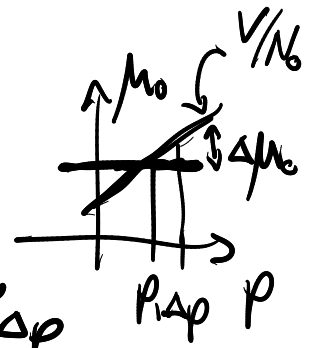
$$\left[ \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1 + kT \ln \frac{N_1}{N_0} + \frac{N_1 kT}{N_1} - kT \right]$$

Damit osmotischer Druck:



An Grenzfläche: "0" kann passieren  
 $\mu_0 = \mu_0^{\text{Misch}}$  Gleichgewicht.

$$\mu_0(T, p) = \mu_0(T, p + \Delta p) - kT \frac{N_1}{N_0}$$



$\mu_0$  um  $p + \Delta p$  entwickeln:

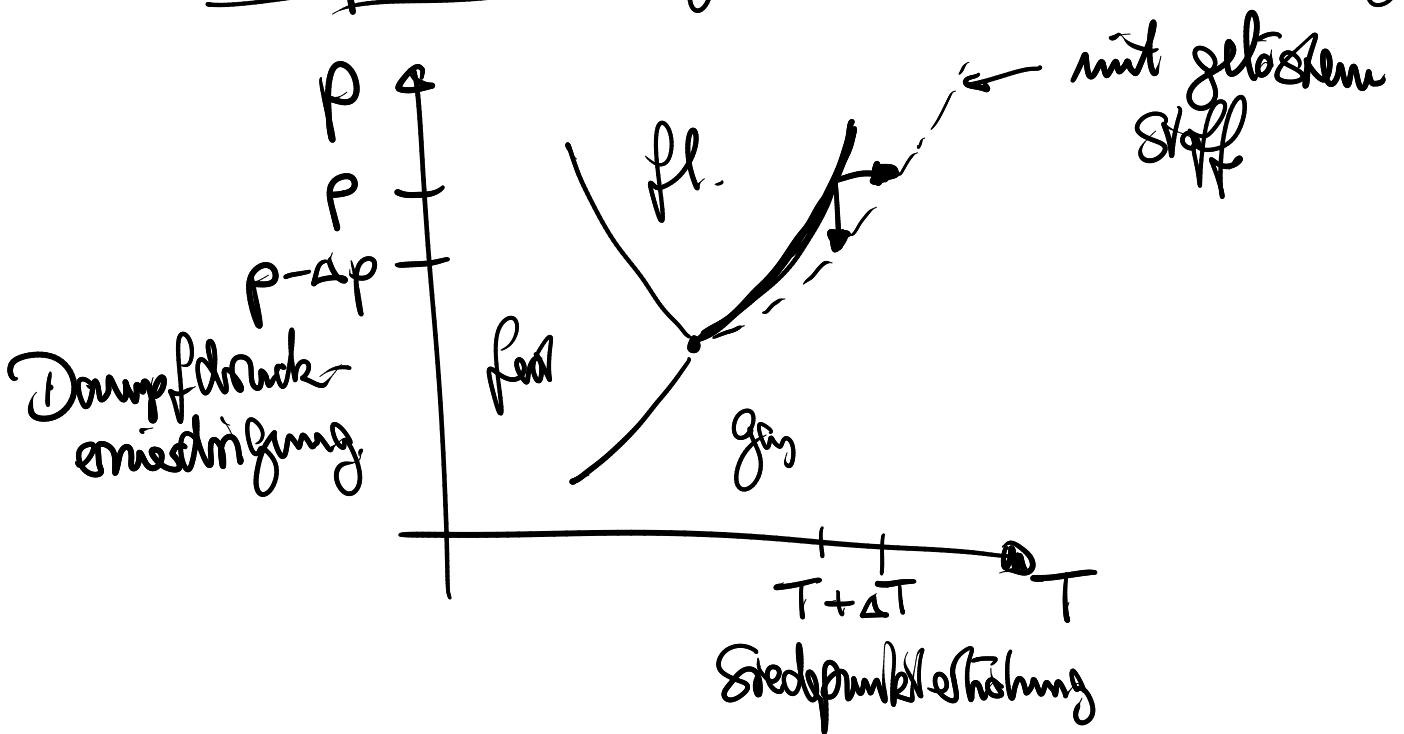
$$\Delta \mu_0 = \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \cdot \Delta p = \frac{1}{N_0} \frac{\partial G}{\partial p} \Delta p = \frac{V_{\Delta p}}{N_0}$$

$$\approx \mu_0(T, p) = \mu_0(T, p) + \frac{V_{\Delta p}}{N_0} - kT \frac{N_1}{N_0}$$

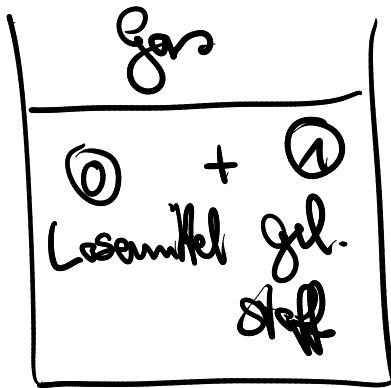
$$\approx \Delta p = \frac{N_1 kT}{V} : \text{osmotischer Druck.}$$

## Weitere Anwendungen

### Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung



# Siedepunkterhöhung



Annahme: gelöster Stoff verdampft nicht (Salz bleibt zurück  $\rightarrow$  Semipermeable Membran).

## Majoritätengleichgewicht

$$\mu_0^{\text{Misch}}(T, p) = \mu_0^{\text{Gas}}(T, p)$$

$$\mu_0 - \frac{N_1 kT}{N_0} = \mu_{\text{Gas}}$$

### a) Diskussion für Temperatur

$$\mu_0(T + \Delta T, p) - \frac{N_1 kT}{N_0} = \mu_{\text{Gas}}(T + \Delta T, p)$$

entwickeln um T:

$$\Delta T \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial T} - \frac{N_1 kT}{N_0} = \Delta T \frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial T}$$

mit  $\frac{\partial \mu_0}{\partial T} = -\frac{S}{N_0}$  (Trick:  $G = \mu_0 N_0$ ;  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ )

$$\Delta T \left( -\frac{S}{N_{\text{fl}}} \right) - \frac{N_1 kT}{N_0} = \Delta T \left( -\frac{S}{N_{\text{gas}}} \right)_{\text{gas}}$$

mit:  $N_{\text{fl}} = N_{\text{gas}}$  und  $-(S_{\text{fl}} - S_{\text{gas}}) \cdot T = Q_p$  Verdampfungswärme



beim Phasenübergang:

Verdampfungswärme

$$\sim \Delta T \cdot \frac{Q_p}{T N_0} = \frac{N_1 k T}{N_0}$$

$$\sim \Delta T = \frac{N_1 k T^2}{Q_p} = \frac{n_1 R T^2}{Q_p}$$

Beispiel Meerwasser: • 35g NaCl pro kg Wasser

•  $\sim 1.2$  mole

•  $Q_p = 2260$  kJ/kg

Verdampfungswärme von  $H_2O$

$$\Delta T = \frac{(1.2 \text{ mol}) \cdot (8.3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \cdot (373 \text{ K})^2}{2260 \text{ kJ}} = 0.6 \text{ K}$$

b) Diskussion über Druck:

$$\mu_0(T, p + \Delta p) - \frac{N_1 k T}{N_0} = \mu_{\text{gas}}(T, p + \Delta p)$$

$$\Delta p \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial p} - \frac{N_1 k T}{N_0} = \Delta p \frac{\partial \mu_{\text{gas}}}{\partial p}$$

~~$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{V_{\text{flüssig}}}{N_0}$~~

$\frac{\partial \mu_{\text{gas}}}{\partial p} = \frac{V_{\text{gas}}}{N_0} = \frac{k T}{p}$

$$= \Delta p \cdot$$

kleines Volumen, da flüssig

$$\sim - \frac{N_1 k T}{N_0} = \frac{\Delta p}{p} \cdot k T \quad \sim \frac{\Delta p}{p} = - \frac{N_1}{N_0}$$

~ Dampfdruckerniedrigung prop. zur gelösten Teilchenzahl.

Diffusionspotential (Donnanpotential, Nernstgelle, Solozellen)

Trotz der Ionen Ladungen, (z.B auch p, n Teilchen in Halbleitern), kann sich statt eines osmotischen Drucks auch eine Spannung an der Membran aufbauen:

$n_0$		$n'_0$	Lösungsmittel $\oplus$ Ionen $\ominus$
$n_1$		$n'_1$	
$n_2$		$n_2$	