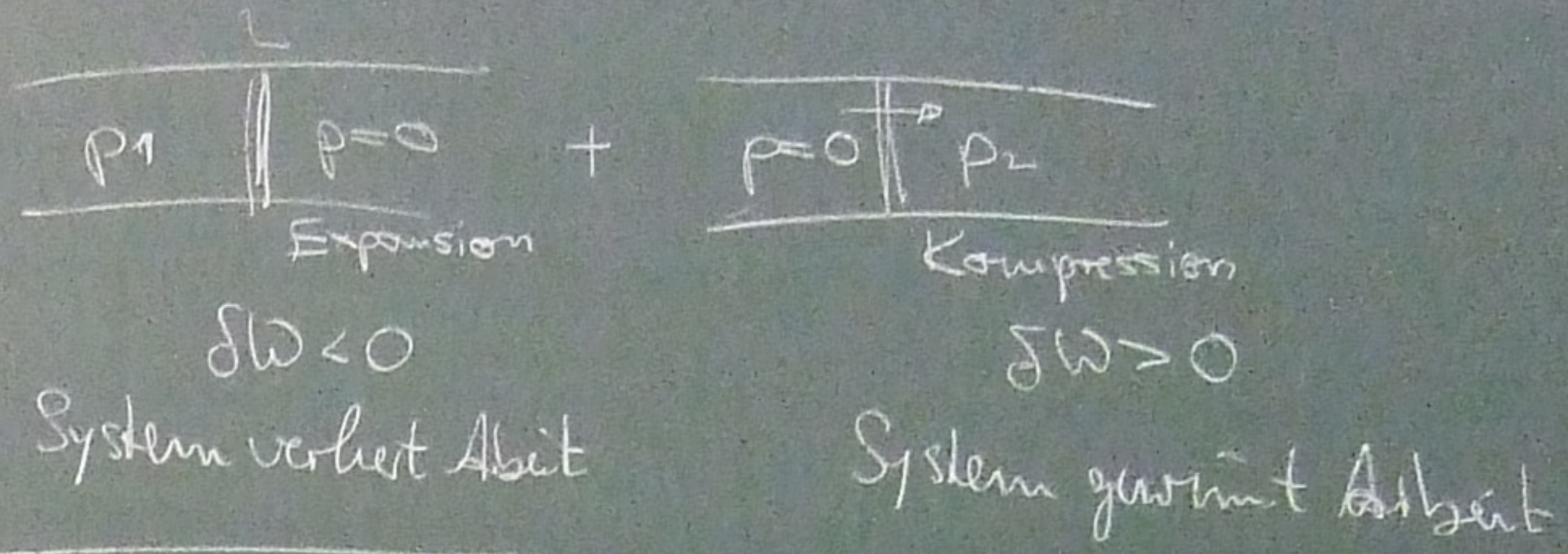


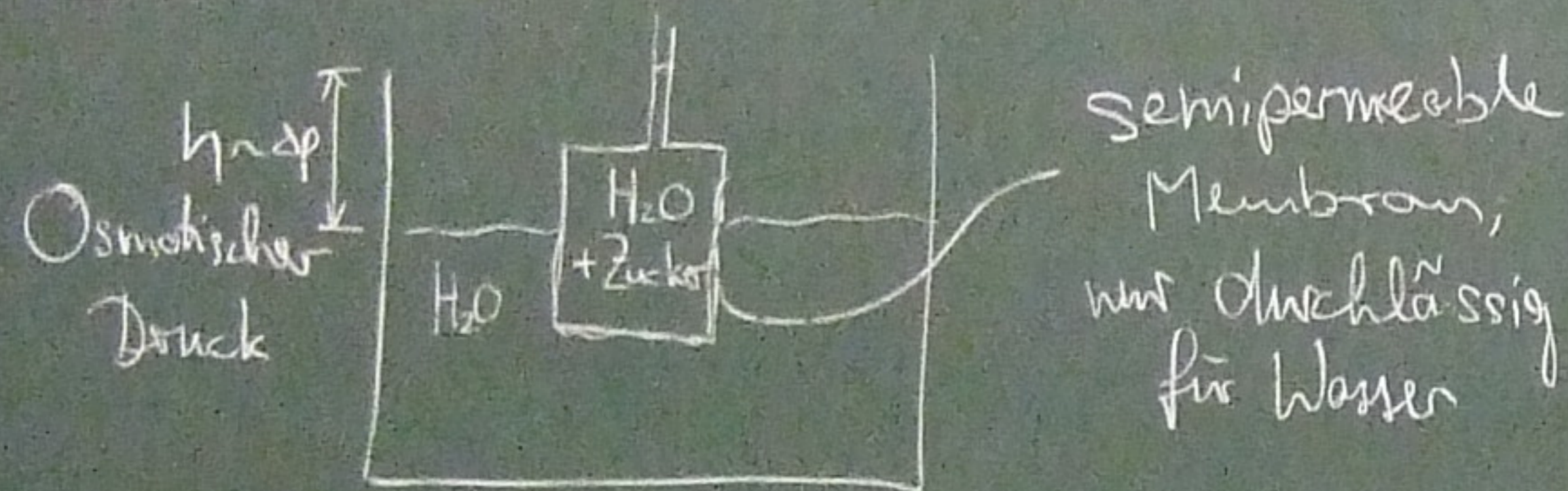
Begrenzung  $H=const.$  bei Drosselung

$$\begin{aligned} 0 &= \delta Q - \Delta U - \delta W_{rev} \\ &= (U_2 - U_1) + \int_0^{V_2} p_2 dV - \int_0^{V_1} p_1 dV \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$



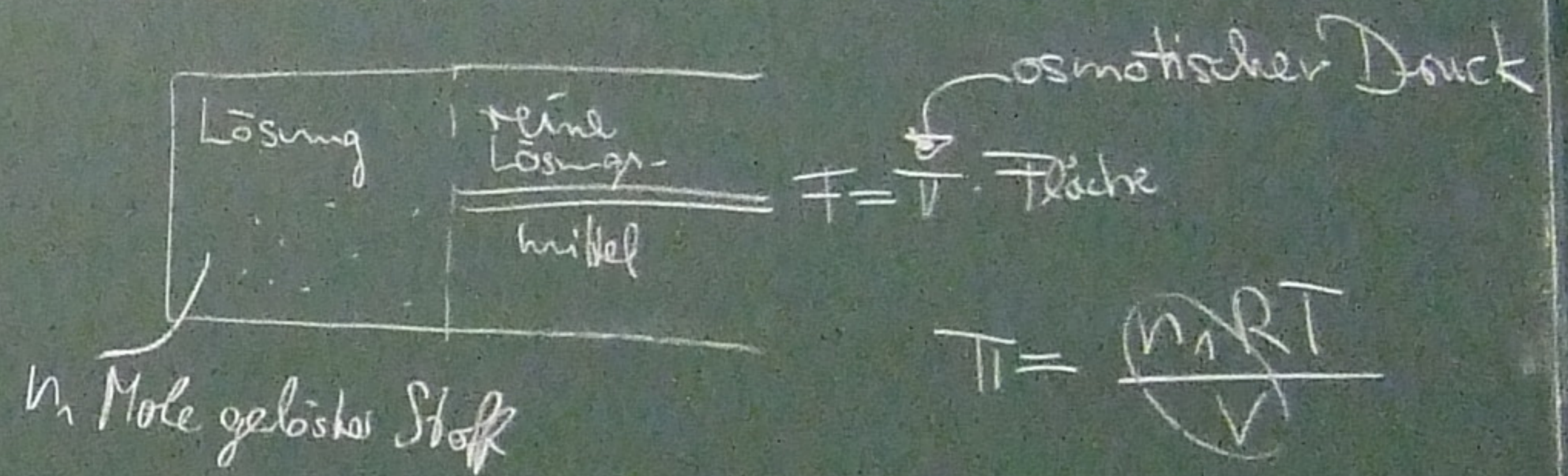
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Osmotische Druck



Beispiele • Körperflüssigkeit  $\approx 150mM$  NaCl  
 $H_2O$  Leitungs-  
 wasser

Ableitung osmotischer Druck mit Gedankenexperiment



$$\pi = \frac{n_1 RT}{V}$$

Annahme: gelöster Stoff in Lösung wie ideales Gas im leeren Raum.

Sog. „ideale Lösung“

$$\Delta U = T \Delta S + \delta W_{rev} = 0$$

$$T k \Delta \ln \Omega \quad \leftarrow \quad -\pi \Delta V$$

Entropie idealen Gases:  $\Omega \sim \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^{n_1 N_A}$

$\Delta U = 0$ ; da keine Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff & Lösungsmittel.

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{kT \Delta \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^{n_1 N_A}}{\Delta V} = \frac{kT n_1 N_A}{V} = \frac{n_1 RT}{V} \\ &\quad \uparrow \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{1}{V} \end{aligned}$$

$$\pi = c_1 RT$$

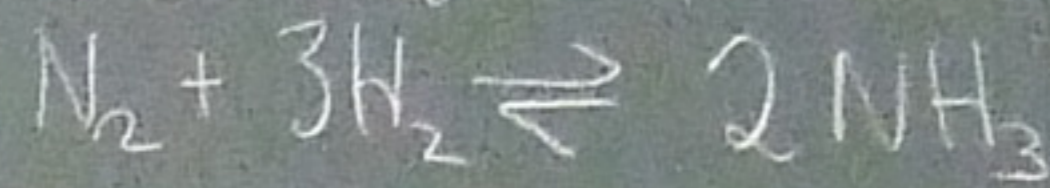
Beispiel: 150 mM NaCl  $\approx$  300 mM Teilchen

$\hookrightarrow \frac{\text{mMole}}{\text{Liter}}$

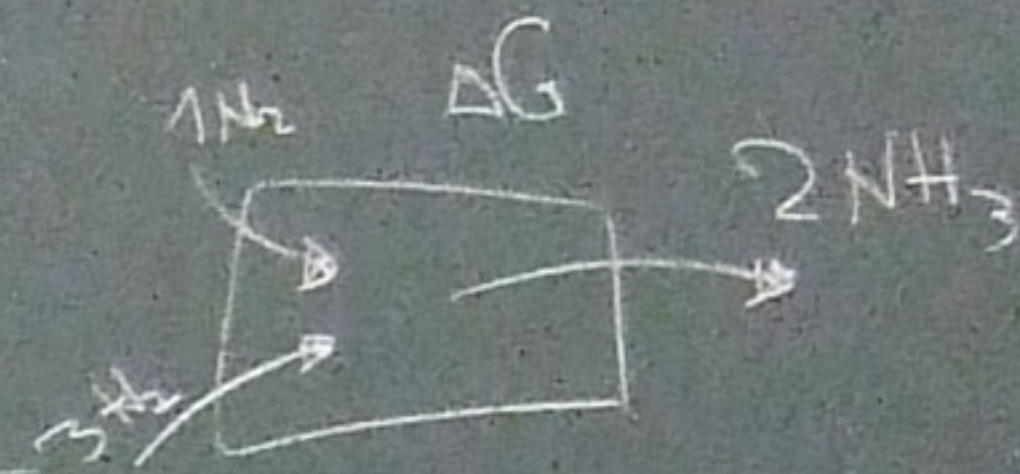
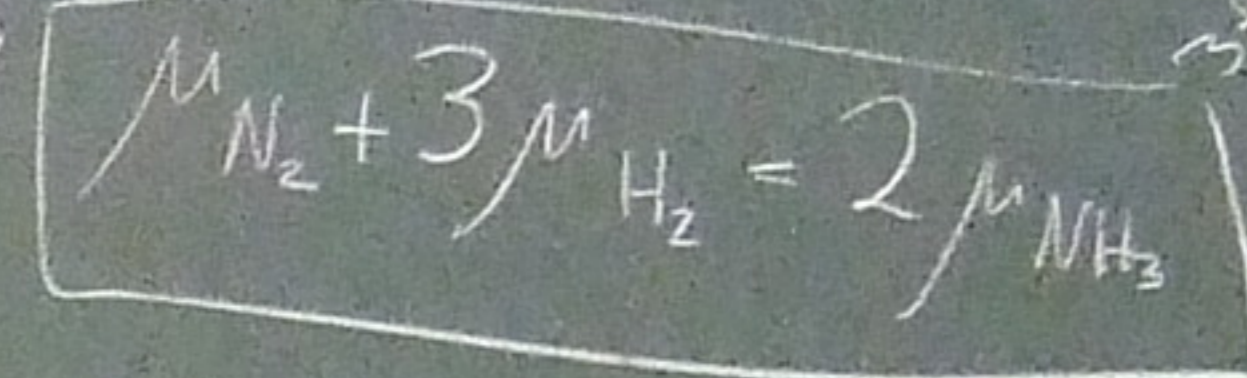
$$\begin{aligned}\Pi_{200} &= 0,3 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{K} \\ &= 7,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7,3 \text{ bar}\end{aligned}$$

## Rückblick

Reaktionsgleichgewicht:



Energieerhaltung  
des Gleich-  
gewichts



## Chemisches Potential von Mischungen

Daß nur für die Gibb'sche freie Enthalpie  $G$  das chemische Potential

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

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

und man kann integrieren:

$$G = \int_0^N \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} dN = \mu \cdot N$$

Gegenbeispiel:

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

$\rightarrow \frac{\partial F}{\partial N}$  wird nicht konstant

bleiben, wenn Teilchen hinzugefügt werden

(z.B. weil  $V$  ansteigt oder bei  $V=\text{const}$   $T$  ansteigt)

Bei Mischungen geht es analog:

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

ABER:

$\mu_i$  in Mischungen  $\neq \mu$  der reinen Substanz

## Herleitung (Thermal Physics, S. 200ff)

Zu einer Lösung mit  $N_0$  Teilchen werden  $N_1$  gelöste Stoffe hinzugegeben. Aus  $G = U + pV - TS$  bei

$T, p$  ist eine Änderung

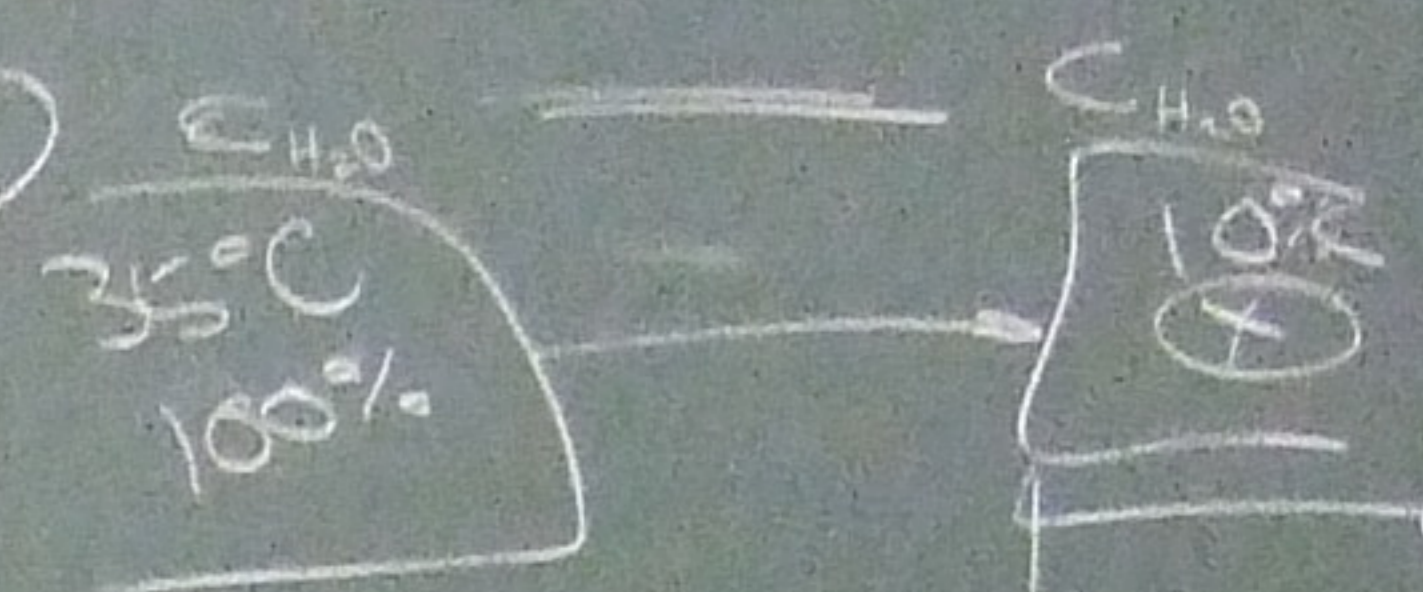
$$dG = dU + pdV - TdS \quad (T, p = \text{const})$$

$$= \mu_1(T, p) + p(N_1)$$

↓  
Terme  
 $f(N_0, N_1)$

Di. 10-12 findet statt

19. Mai 18<sup>00</sup>



Korrektur ÜB 4

2)

wird nun also flüssig  $\Rightarrow$  fest

Ein Molekül dazu:  $dS = k \ln N_0$   
da man es an  $N_0$  Plätze, stellen kann



$$(S = k \ln \Omega \text{ mit } \Omega \rightarrow \Omega \cdot N_0)$$

$$= k [\ln \Omega + \ln N_0]$$

↓  
 $\rightarrow dS$

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

$$\text{Zwei Moleküle: } dG = 2\mu_1 - 2kT \ln N_0 \quad (?)$$

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

$$dG = N_1 \mu_1 - N_1 kT \ln N_0 + kT N_1 (\ln N_1 - 1)$$

$$G = \mu_0 N_0 + dG$$

Die ist falsch, weil die Teilchen ununterscheidbar sind; Sie können ausgetauscht werden, was das  $\Omega$  um Faktor 2 weniger stark ansteigern läßt:

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

Verallgemeinert:

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

Damit Mischpotentiale

$$\mu_0^{\text{Misch}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_0} \right|_{T, p, N_1} = \mu_0 - kT \frac{N_1}{N_0}$$

Lösungsmittel  
Majorität

$$\mu_1^{\text{Misch}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_1} \right|_{T, p, N_0} = \mu_1 + kT \ln \frac{N_1}{N_0}$$

Minorität  
gel. Stoff

# Osmotischer Druck



Majortäten wurden durchgelassen

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

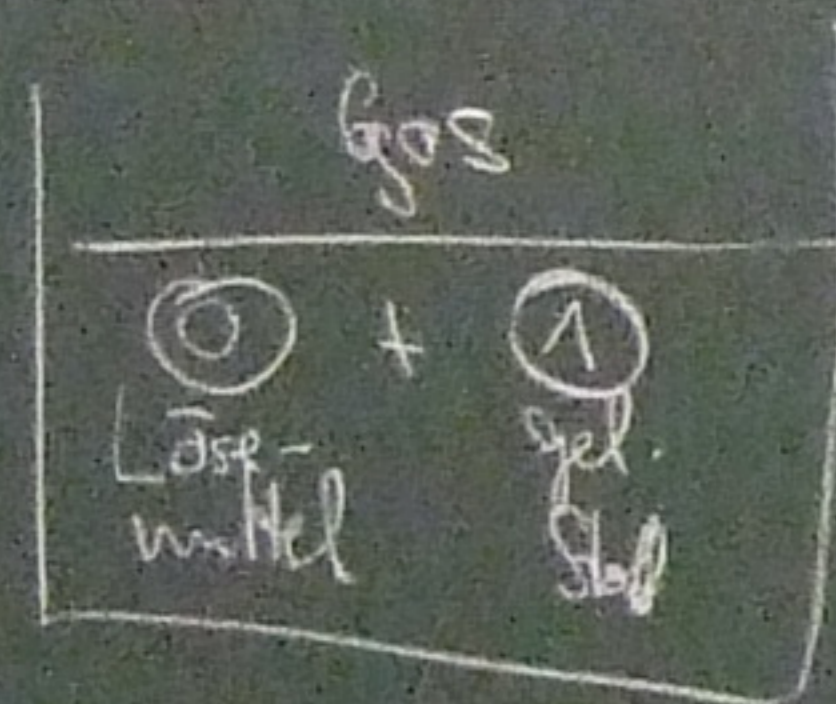
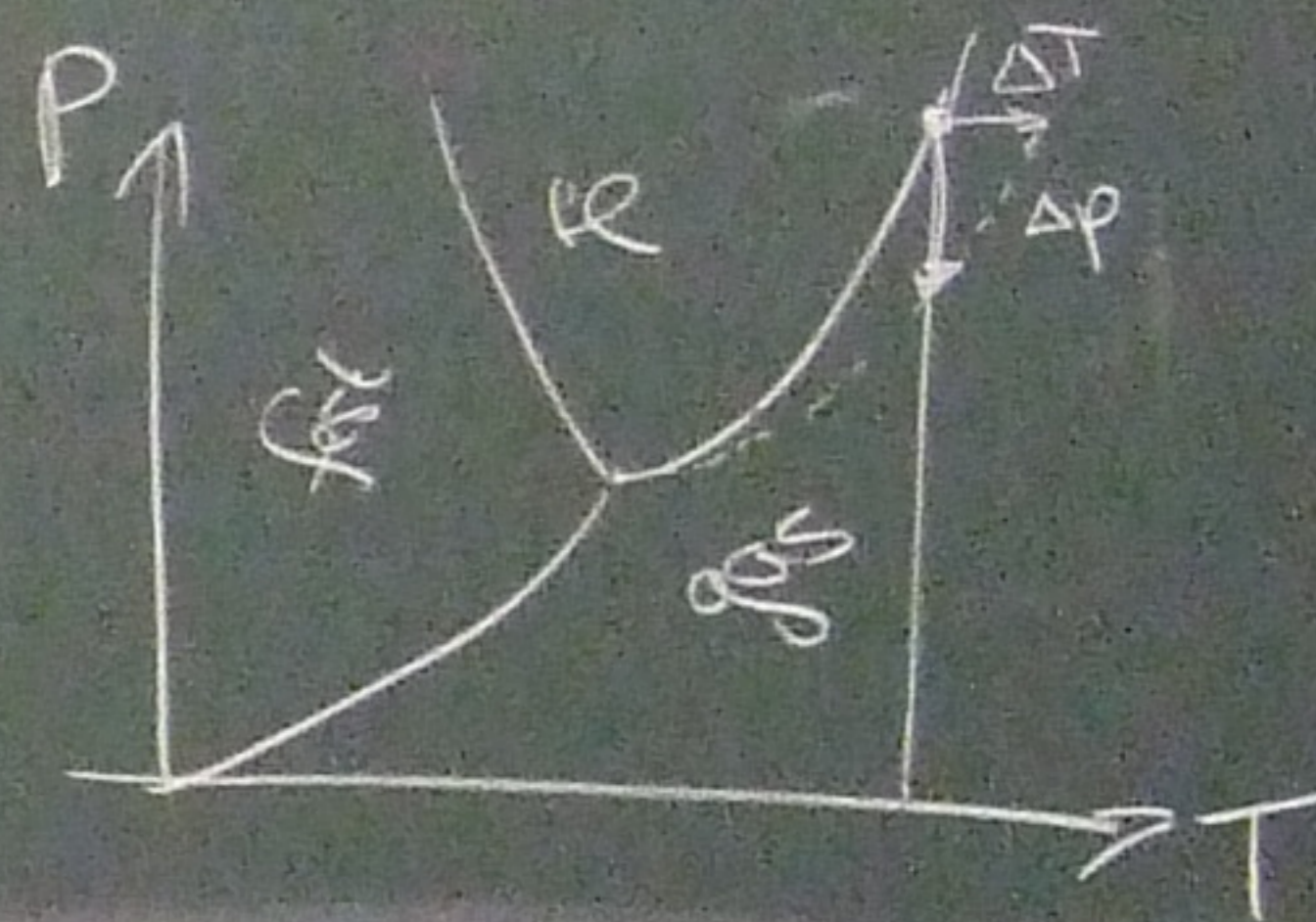
$$\Delta \mu = \frac{\partial \mu}{\partial p} \Delta p = \frac{1}{N_0} \frac{\partial G}{\partial p} \Delta p = \frac{V}{N_0} \Delta p$$

linearisieren

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

$$\Pi = \Delta p = \frac{N_1 kT}{V} ; \text{osm. Druck}$$

# Siedepunkt-erhöhung und Dampfdruck-erniedrigung



Annahme: gelöster Stoff verdunstet nicht (Sebz bleibt zurück)

≅ semipermeable Membran

Majortätengleichgewicht

$$\mu_0^{\text{Misch}}(T, p) = \mu_{0, \text{Gas}}(T, p)$$

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

(a) Erhöhung der Temperatur

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

Linearisierung

$$\Delta T \frac{\partial \mu}{\partial T} - kT \frac{N_1}{N_0} = \Delta T \frac{\partial \mu_{\text{Gas}}}{\partial T} - \left(\frac{S}{N}\right)_{\text{Gas}}$$

flüssig

## Diskussion entlang Druck

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

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

$$-\frac{N_1}{N_0} kT = \frac{\Delta p}{p} kT$$

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{N_1}{N_0}$$

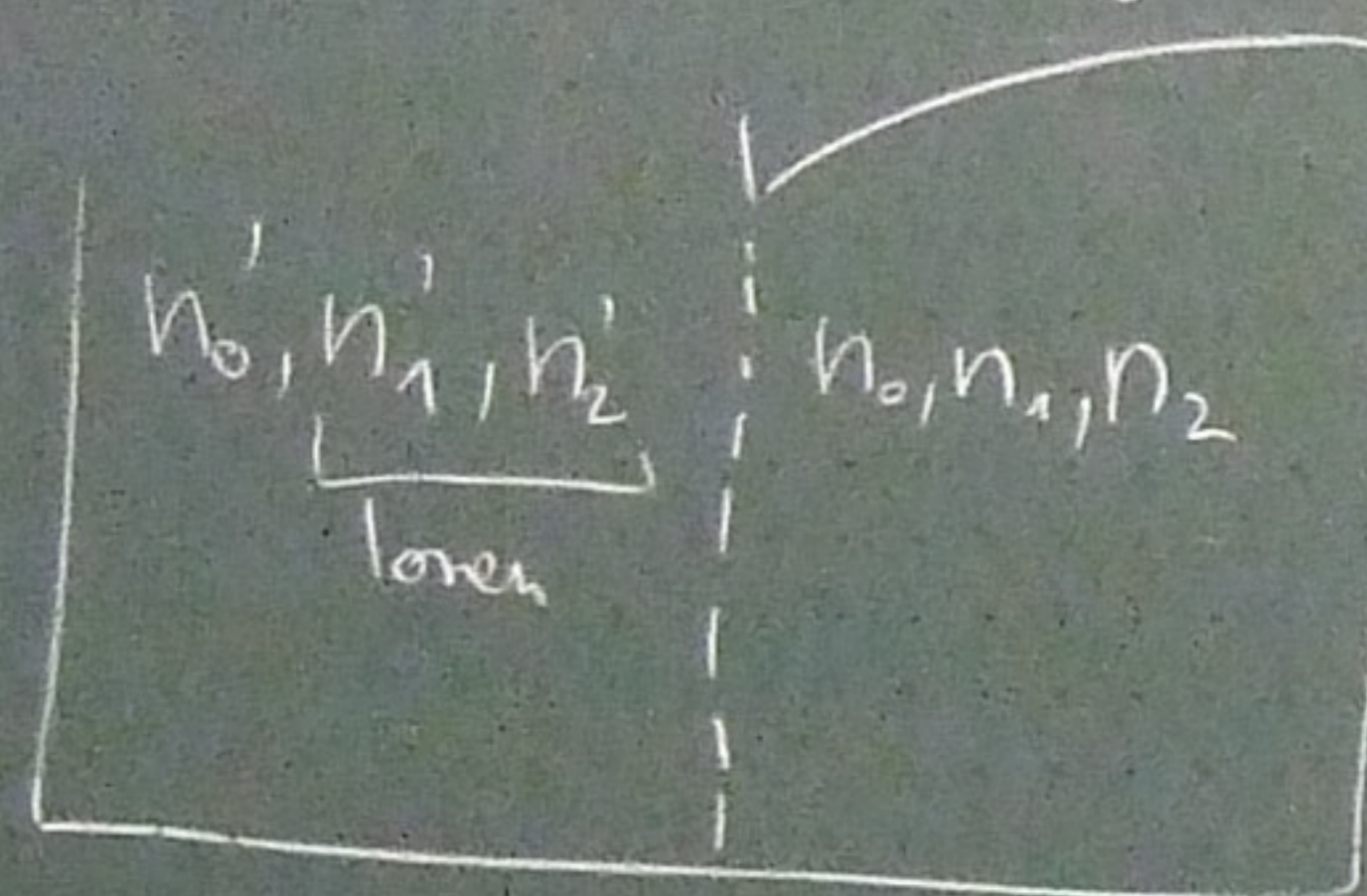
Dampfdruckerniedrigung prop. zur gel.

Teilchenzahl Konzentration.

## Diffusionspotential (Donnan-Potential)

Trogen die Ionen Ladungen (z.B. auch p & n-Telchen im Halbleiter), kann sich statt eines osmotischen Drucks auch eine Spannung aufbauen:

(ähnlich: Spannung an Nervenzellmembran)



permeabel für Ionen ①

Weiterer Beitrag zum chemischen Potential

$$\Delta \mu = z e \varphi$$

↑  
Zahl der Ladung pro Ion (1, 2, ...)

Spannung (elektr. Potential)  
 $\frac{J}{Q} = V_{\text{mem}}$

Nur: Gleichgewicht der Minoritäten (Ion ①)

$$z e \varphi' + kT \ln \frac{n'_i}{\sum n'_i} = z e \varphi + kT \ln \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\mu_i^{\text{Misch}' } = \mu_i^{\text{Misch}}$$

Nernst-Gleichung

Für 10er Logarithmus:

$$\varphi' - \varphi = \Delta \varphi = 59 \text{ mV} \cdot \log_{10} \left( \frac{n_i}{n'_i} \right)$$

dh.  $\approx 60 \text{ mV}$  für 10-facher Konz. - Unterschied

↑  
Atmetspannung v. Nervenzellen

$$\tau = \frac{\text{Längenskala}^2}{D} \rightarrow L \sim \sqrt{\tau}$$