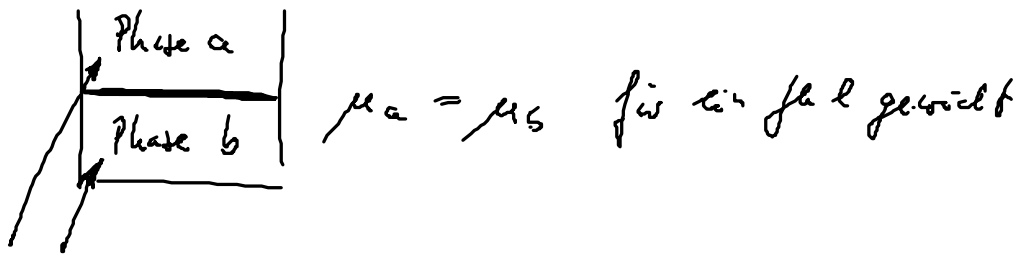


5.5.3 Lösungen: Koexistenz von Phasen mit gelöstem Stoff

Problem: Lösungsmittel (z.B. Wasser) liegt in
2 Phasen vor (flüssiges Wasser, Eis) (siehe 5.5.1)
mit gelöstem Stoff (jeit)



Setze eine geringe Menge gelöster Stoff zu
und Konzentrationen c_a, c_b

$$\rightarrow \mu_a(p, T, c_a) = \mu_b(p, T, c_b)$$

Suche wir wieder eine Dgl: $\frac{dp}{dT} = f(f_{ab}, T, P, c_a, c_b)$

Zunächst gehen wir analog zum 5.5.1. vor:

$d\mu_a = d\mu_b$, um neue Koexistenzdgl. zu bekommen:

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_a}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} dc_a =$$

$$\frac{d\mu_b}{dp} dp + \frac{\partial \mu_b}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} dc_b$$

neu bestimmen!

Verwenden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} &= -s_i \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial p} &= v_i \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} i = a, b \\ \text{siehe} \\ \text{S.S. 1} \end{array}$$

$$0 = (v_a - v_b) dp - (s_a - s_b) dT + \frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} dc_a - \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} dc_b$$

Scha gemacht

" latente Wärmeeinheit " $\hat{=}$ Schmelz- / Verdampfungswärme pro Teilchen

$$(s_b - s_a) = \frac{q_{ab}}{T}$$

beim Übergang von Phase a \rightarrow Phase b

Warum hat q_{ab} diese Interpretation:

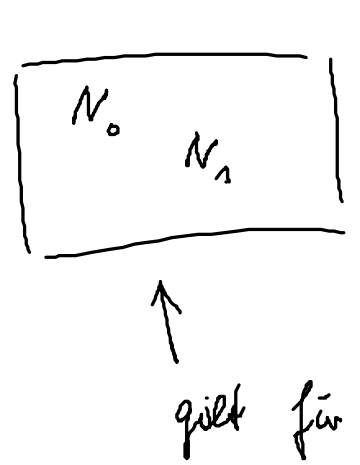
- nach 2. HS ist klar, daß q_{ab} die Dimension einer Enthalpie hat

- nach 2. HS $\Delta S = \sum \Delta s = \frac{Q}{T} \rightarrow \Delta s = s_b - s_a = \frac{Q}{NT}$

\uparrow Änderung der gesamten Entropie
 alle Teile
 \downarrow $s_b - s_a$
 \uparrow Gesamtzahl Teile

$q_{ab} = \frac{Q}{N}$

um über $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$ berechnen wir zunächst $\mu_i(c_i)$



$i = a, b$
 $N_0 \hat{=} \text{Lösungsmittel}$
 $N_1 \hat{=} \text{gelöster Stoff}$

großkanonisch: $N_{0/1} = - \frac{\partial J}{\partial \mu_{0/1}}$ J : großkanonisch Potential

→ diesen Gl. unter, um μ zu berechnen

$J = -kT \ln Z_{gk}$, Z_{gk} großkanonisch Zustandssumme

wenn: 2 Teile sind (Lösungsmittel 0 , gelöster Stoff 1)

$$Z_g^k = \sum_{\text{alle Zustände}} e^{-\beta (\epsilon(V, \{N_0\}, \{N_1\}) - \mu_0 N_0 - \mu_1 N_1)}$$

$$\beta \approx \frac{1}{kT}$$

Energie der Zustände

$\{N_0\}, \{N_1\} \hat{=}$ Art und Weise
der Verteilung der Teilchen auf die
Zustände im Kasten V

$$= \sum_{\{N_1\}} \sum_{\{N_0\}} e^{-\beta (\epsilon - \mu_0 N_0 - \mu_1 N_1)}$$

$$= \sum_{\{N_1\}} \underbrace{Z(V, T, \mu_0, N_1)}_{\text{Zustandssumme d.}} e^{\beta \mu_1 N_1}$$

Lösungsmittel bei Anwesenheit
des gelösten Teilchens N_1

betrachten klassisch System mit

geringeren Beweiskraften \rightarrow Aussage bricht ab wegen

der Kleinheit $e^{\beta \mu_1 N_1}$, denn $\mu_1 \rightarrow -\infty$ f. klass.
System

nehmen wir 1. Korrektur mit:

$$Z_{gk} = \underbrace{Z(T, V, \mu_0, N_1=0)}_{\text{Zustandssumme des freien Lösungsmittels } Z_0} + e^{\mu_1 \beta} \underbrace{Z(T, V, \mu_0, 1)}_{\text{1-Teilchen Zustandssumme Lösungsmittel + gelöster Stoff}}$$

$$= Z_0 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta} \right)$$

Potential:

$$J = -kT \ln Z_{gk}$$

$$= -kT \left(\ln Z_0 + \ln \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta} \right) \right)$$

$$= -kT \ln Z_0 - kT \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta}$$

frei Lösungsmittel Korrektur durch gelöster Stoff wenn
 \ln nach Taylor entwickelt wird

gibt μ_1, μ_0 berechnen (i), (ii)

(i) $\mu_1 = ?$

$$\frac{\partial J}{\partial \mu_1} = -N_1 = -\frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta}$$

$$\mu_1 = kT \ln \left(\frac{N_1}{z_1} z_0 \right)$$

$$= kT \ln \left(\frac{N_1}{N_0} N_0 \frac{z_0}{z_1} \right)$$

$$= kT \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right) + kT \ln \left(N_0 \frac{z_0}{z_1} \right)$$

$$\mu_1 = kT \ln (c_1) + kT f(T, V)$$

Chemisches Potential des gelösten Stoffes

$c_1 \hat{=}$ Konzentration des gelösten Stoffes

$c_1 \rightarrow 0$ soll klein werden

in diesem Grenzfall wird der zweite Term vernachlässigt.

$$\rightarrow \mu_1 = \mu_1(T, c_1) \text{ gegeben}$$

$$(ii) \underline{\mu_0 = ?}$$

Maxwell-Relationen verwenden

$$J(T, V, \mu_1, \mu_0) \rightarrow dJ \approx \dots N_1 d\mu_1 \dots N_0 d\mu_0$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_0} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \mu_1} \right)_{T, V}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_0} &= \frac{\partial}{\partial \mu_0} (kT \ln c_1) = kT \frac{1}{c_1} \frac{\partial}{\partial \mu_0} \left(\frac{N_1}{N_0} \right) \\ &= -kT \frac{N_0}{N_1} \frac{N_1}{N_0^2} = -\frac{kT}{N_0} \end{aligned}$$

aus $\mu_1 \rightarrow \mu_0$ bekommt man

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial \mu_1} = -\frac{kT}{N_0}$$

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

(nicht von N_1 abhängig)

$$\mu_0 = \underbrace{\mu_0 (c_1=0)} - kT c_1$$

Potential d. freien Lösungsmittels

chemisches Potential d. Lösungsmittels

mit dem 2. Term als Korrektur durch

gelöst Stoff.

führt zurück zu Koexistenz der Phase a, b

$\left| \begin{array}{c} c_a \quad a \\ \hline c_b \quad b \end{array} \right|$ in jed a, b gab es Lösungsmittel + gelöst Stoff

a, b sind 2 Phase des Lösungsmittels (μ_0 's)

$$\mu_a = \mu_a (c_a=0) - kT c_a$$

$$\mu_b = \mu_b (c_b=0) - kT c_b$$

einsetzen in die Dgl. von Beginn der VL:

$$(v_a - v_b) dp - (s_a - s_b) dT =$$

$$- kT d(c_a - c_b)$$

gilt ein Dgl die $\frac{dp}{dT}$ mit $\frac{dc}{dT}$ verknüpft.

kann man machen, besser: Spezialfälle zu diskutieren,

in dem man die Differential als kleine Änderungen interpretiert:

$$g_{ab} \frac{\Delta T}{T} + (v_a - v_b) / \Delta p = (c_a - c_b) / K T$$

ist die Raoult'sche Gleichung aus der die Raoult'sche Gesetz folgen:

kurze Bsp.:

1. Beispiel: a) Wasser mit Salz, $c_a \neq 0$, b) Eis, $c_b = 0$

a
b

+ studiere dieses feldgewicht mit Raoult'sche Gleichung:

Umgebungsdampf konstant $\Delta p = 0$

$$\rightarrow \Delta T = \frac{K T^2}{g_{ab}} c_a$$

Temperaturänderung wenn

Salz zugefügt, also $c_a \neq 0$, und $c_b = 0$

um $\Delta T \leq 0$ festlegen muß man das Vorzeichen von g_{ab} kennen

$$\text{wisse } g_{ab} = T (s_b - s_a)$$

↑ ↑

Eis \leftrightarrow flüssig

das eine höhere Ordnung im Festkörper (Eis) vorlässt

Und wir s als Ordnungsverhältnis interpretieren

$$\text{ist } f_{ab} \approx s_b - s_a < 0$$

$\rightarrow \Delta T < 0$ und man erhält eine

Gefrierpunktsenkung bei Zugabe

von gelöstem Stoff ca.

$$\Delta T = - \frac{k (273 \text{ K})^2}{6000 \text{ J/mol}} \cdot 10\% \approx - 10 \text{ K} \quad (\text{Beispiel - redung.})$$

\uparrow Satz \uparrow Satz

\rightarrow Umgekehrt gibt es eine Siedepunkterhöhung

im Vergleich zu reinen Lösungsmittel,

wenn gelöster Stoff zugegeben wird.