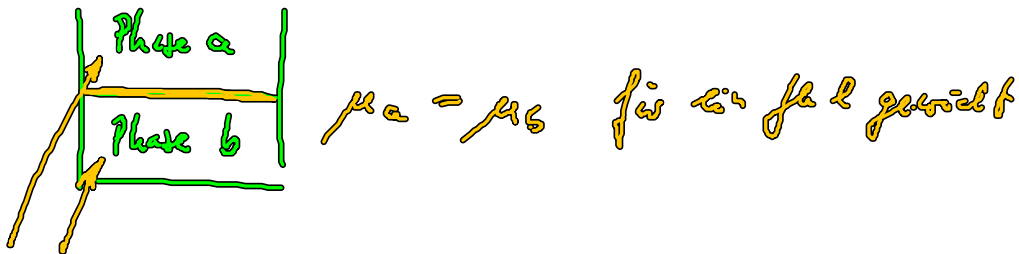


### 5.5.3 Lösungen: Koexistenz von Phase mit gelöstem Stoff

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:  $\frac{dp}{dT} = f(p, T, c_a, c_b)$

Zunächst gehen wir analog zum 5.5.1. vor:

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

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

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

um bestimmen!

Verwenden:

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

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

Scha gemacht

"latente Wärme"  $\hat{=}$  Schmelz- / Verdampfungswärme pro Teilchen  
 beim Übergang von Phase a  $\rightarrow$  Phase b

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

Wenn hat  $q_{ab}$  diese Interpretation:

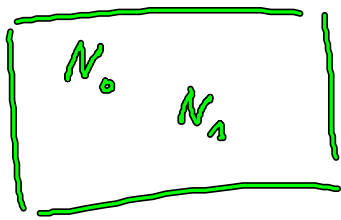
- nach 2. HS ist klar, daß  $q_{ab}$  die Dimension der Enthalpie hat

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

$\uparrow$   $\downarrow$   $\uparrow$   
 Änderung der alle Teilchen Gesamtzahl  
 gesamte Entropie  $s_b - s_a$  Teilchen

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

Um das  $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$  berechnen wir zunächst  $\mu_i(c_i)$



$i = a, b$

$N_0 \hat{=} \text{Lösungsmittel}$

$N_1 \hat{=} \text{gelöste Stoffe}$

$\uparrow$   
gilt für eine Phase jeweils

grandkanonisch:  $N_{i/1} = - \frac{\partial J}{\partial \mu_{i/1}}$   $J$ : grandkanonisch Potential

$\uparrow$   
dieses folgt unter, um  $\mu$  zu berechnen

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

wenn: 2 Teilchen (Lösungsmittel, 0; gelöste 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 des Zustands

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

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

$$= \sum_{\{N_1\}} \underbrace{Z(V, T, \mu_0, N_1)} e^{\beta \mu_0 N_0}$$

Zustandsraum d.

Lösung mittels der Ansatz mit

des gelist Teilchens  $N_1$

betrachten klassisch System mit

geringer Besetzungszahl  $\rightarrow$  Saure  $N_1$  nicht absetzen

das kleinste  $e^{\beta \mu_0 N_0}$ , denn  $\mu_0 \rightarrow -\infty$  f. klass. System

nehmen wir 1. Korrektur mit:

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

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

Potential:

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

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

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

freie Lösungsmittel

Korrektur durch gelöst Stoff wenn

ln nach Taylor entwickelt wird

gibt  $\mu_1, \mu_0$  an (i), (ii)

(i)  $\mu_1 = ?$

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

$$\mu_1 = kT \ln \left( \frac{N_1}{z_1} \frac{z_0}{N_0} \right)$$

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

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

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

Chemisches Potential des gelösten Stoffes

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

$c_1 \rightarrow 0$  soll klar werden

in diesem Grenzfall wird der  
Zweit Term vernachlässigt.

$\rightarrow \mu_1 = \mu_1(T, c_1)$  gegeben

(ii)  $\mu_0 = ?$

Maxwellrelationen verwenden

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

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

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

aus 4  $\rightarrow$  " bekommt man

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial N_1} = -\frac{kT}{N_0}$$

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

(nicht von  $N_1$  abhängig)

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

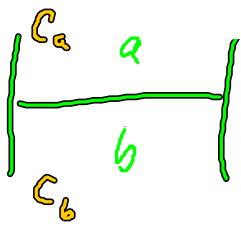
Potential d. freien Lösungsmittels

chemisches Potential d. Lösungsmittels

mit dem 2. Term als Korrektur durch

gelöst Stoff.

führt zurück zu Koexistenz der Phase a, b



in jeder a, b gibt es Lösungsmittel + gelöster Stoff

a, b sind 2 Phasen des Lösungsmittels ( $\mu_0$ 's)

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

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

siehe in die Dgl. von Beginn der VL:

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

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

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 folgt:

kurze Bsp.:

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

a
b

+ Studie dieses Gleichgewichts mit Raoult'sche Gesetz:

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

$$g_{ab} = T (v_b - v_a)$$

