

für ideal verdünnte Lösung

$$a \rightarrow x \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$$

$$\frac{\Delta_v H_m}{R} \left( \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s^*} \right) = \ln(1 - x_2)$$

$$\frac{\Delta_v H_m}{R} \left( \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s^*} \right) = -x_2$$

$$\frac{\Delta_v H_m}{R} \left( \frac{T_s^* - T_s}{T_s \cdot T_s^*} \right) = -x_2 \approx \frac{\Delta_v H_m}{R} \left( \frac{T_s^* - T_s}{T_s^{*2}} \right)$$

für  $x \ll 1$   
 $\rightarrow \ln(1-x) \sim -x$   
(Taylorentwicklung)

← Unterschied klein

$$T_s - T_s^* = \frac{R T_s^{*2}}{\Delta_v H} \cdot x_2$$

Siedepunkterhöhung ist nur von Material Eigenschaften des Lösl. und vom Molbruch des Stoffes abhängig

→ kolligative Eigenschaft

ideal verdünnt:

$$n_2 \ll n_1 :$$

$$\Rightarrow T_s - T_s^* = \frac{R T_s^{*2}}{\Delta_v H} \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{R T_s^{*2}}{\Delta_v H} \cdot \frac{M_1 n_2}{n_1 M_2}$$

$$K_{eb} \cdot \frac{n_2}{n_1 M_2}$$

↑  
ebullioskopische  
Konstante

$$\begin{array}{l} \text{Stoffmenge} \\ \searrow \\ n = \frac{m}{M} \end{array} \begin{array}{l} \leftarrow \text{Masse} \\ \leftarrow \text{Molmasse} \end{array}$$

# Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie)

analog zur Siedepunktserhöhung

Unterschied: reine Phase  $\beta$  ist Festphase des Lösmi

$\Rightarrow$  statt  $\Delta_v H$  ist hier  $\Delta_m H$  relevant

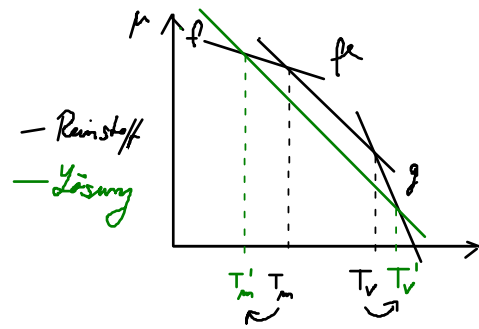
Verdampfungs  
enthalpie

Schmelz  
enthalpie

$\rightarrow H_1^{\beta} - H_1^{\alpha}$

$$T_m - T_m^* = - \frac{R T_m^{*2}}{\Delta_m H} \cdot x_2$$

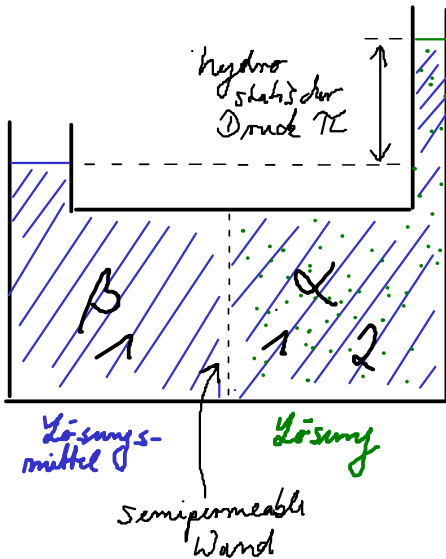
kolligative  
Eigenschaft



$$T_m - T_m^* = K_{kr} \cdot \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

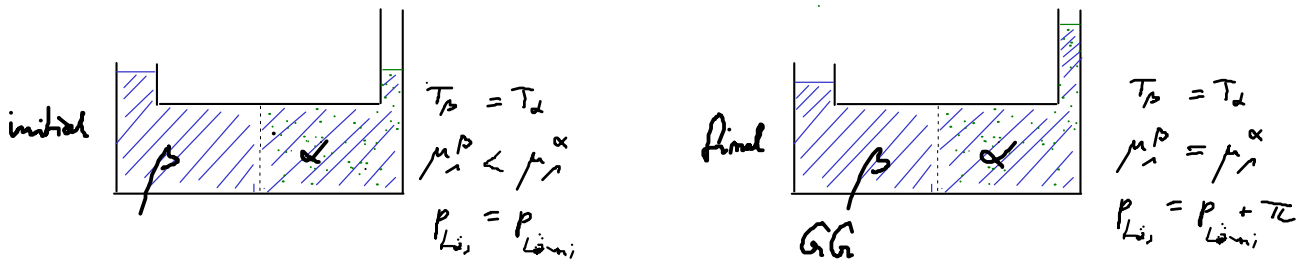
kryoskopische  
Konstante

# Osmose:



Pfeffer'sche Zelle

Warum steigt der Druck in der Lösung?



im GG

$$\Rightarrow \mu_1^{\beta}(p, a_1=1) = \mu_1^{\alpha}(p+\pi, a_1)$$

$$\mu_1^{\beta*}(p, a_1=1) = \mu_1^{\alpha*}(p+\pi) + RT \ln a_1(p+\pi)$$

Druckabhängigkeit von  $\mu$  und  $a_1$ :

$$\mu_1^{\beta*}(p) = \mu_1^{\alpha*}(p) + \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha*}}{\partial p} \right)_T dp + RT \ln a_1 + RT \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial p} \right)_T dp$$

beide: dem Pot von reinem Lömi bei Druck p  
 $\Rightarrow \mu_1^{\beta*}(p) = \mu_1^{\alpha*}(p)$

$$\Rightarrow -RT \ln a_1 = \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha*}}{\partial p} \right)_T dp + RT \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\Rightarrow -RT \ln a_1 = \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha*}}{\partial p} \right)_T dp + \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial p} \right)_T dp - \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha*}}{\partial p} \right)_T dp$$

$$-RT \ln a_1 = \int_p^{p+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial p} \right)_T dp$$

$V_{m,1}^{\alpha}$  (partielles molares Volumen des Lömi in Lösung)

$$RT \ln a_1(p) = - \int_p^{p+\pi} V_{m,1}^{\alpha} dp$$

(aus  $dG_m = V_m dp - S_m dT$   
 $T = \text{const}$ )

für ideal verdünnte Lösung:

wie vorher:  $a_1 \rightarrow x_1$   $x_1 = 1 - x_2$  mit  $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$   
 (Reihenentwicklung)

$$RT \ln a_1(p) = - \int_p^{p+\pi} V_{m,1}^\alpha dp$$

$$RT \ln(1 - x_2) = - \int_p^{p+\pi} V_{m,1}^\alpha dp$$

$$\Rightarrow RT \cdot x_2 = - V_{m,1}^\alpha (p + \pi_{id} - p)$$

$$RT \cdot x_2 = - V_m^* \pi_{id}$$

$V_{m,1}^\alpha = V_m^*$   
 partielles molares Volumen des Lösmi in Lösung = molares Volumen des Lösmi (Reinstoff)

$$\pi_{id} = \frac{RT}{V_m^*} \cdot x_2$$

osmotischer Druck einer ideal verdünnten Lösung: kolligative Eigenschaft

$$\Rightarrow \pi_{id} V_{m,1} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} RT \approx \frac{n_2}{n_1} RT$$

$n_2 \ll n_1$

mit  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

und  $V \approx n_1 \cdot V_1$   
 Gesamt Volumen der Lösung  $\leftarrow$  Volumen des Lösmi

→ Formel wie id. Gasgleichung

$$\pi_{id} V = n_2 RT$$

van't Hoff Gesetz

oder  $\pi_{id} = \frac{n_2}{V} RT$

$$\Rightarrow \pi_{id} = \frac{n_2}{V} \frac{m_1}{m_1} RT = \frac{n_2}{V_1} \frac{m_1}{m_1} RT = \frac{n_2}{m_1} \rho_1 RT$$

$da V \approx V_1$

V: Volumen in dem sich  $n_2$  des gelösten Stoffes bewegt.

Stoffmenge  $n = \frac{m}{M}$   
 Masse  $m$   
 Molmasse  $M$

$$\Rightarrow \pi_{id} = b_2 \rho_1 RT$$

Molalität  $\leftarrow$  Dichte Lösungsmittel

Molalität  $b_2 = \frac{n_2}{m_1}$  im Mol gelöster Stoff / kg Lösmi

Beispiele:

- Dialyse, Pflanzenzellen
- Meerwasserentsalzung (Umkehrosmose)

$$33\% \hat{=} 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \rightarrow \pi \approx 27 \text{ bar}$$

- Konzentrations und daraus

Molekulmassenbestimmung über osm. Druck  $\rightarrow$  <sup>sehr</sup> genau  
 $\hookrightarrow$  von Makromolekülen (semipermeable Wand)  
mit entsprechender Durchlässigkeit

# Dampfdruck einer binären Flüssigkeit

id. Mischung von 2 chemisch ähnlichen Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Dampfdruck

- Zusammensetzung in Fl und Gas in GG unterschiedlich
- Konzentration der flüchtigen Komponente im Dampf höher

## Dampfdruck der binären Flüssigkeit

Result:

$$P_A = x_A \cdot P_A^*$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^*$$

Dalton:  $P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* \quad | \quad x_B = (1-x_A)$

$$= P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

⇒ Dampfdruck linear abh. v. Zusammensetzung  $x_A$

## Zusammensetzung in der Gasphase

Dalton:  $y_A = \frac{P_A}{P} \quad ; \quad y_B = \frac{P_B}{P}$

(zur Unterscheidung, Molenbrüche in Gasphase  $y_A/y_B$ )

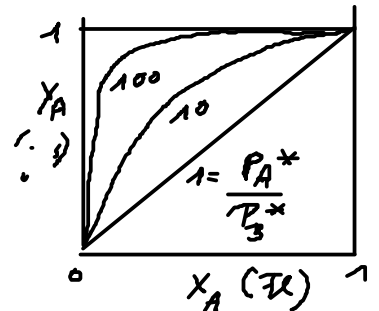
$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A} \quad \text{und} \quad y_B = 1 - y_A$$

auflösen nach  $x_A$

$$x_A = \frac{y_A P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$

und

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$



⇒ Dampfdruck nicht mehr linear abh. v. Zusammensetzung  $y_A$