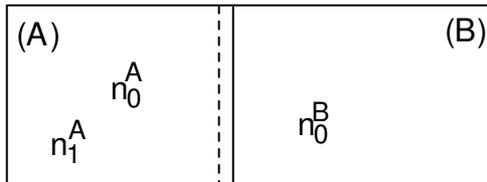


## 8. Der osmotische Druck

Ihnen bereits bekanntes Phänomen, hier dargestellt als spezieller Fall der Anwendung von Gleichgewichtsbeziehungen.

Wir betrachten folgende Anordnung:



$$V = V^{(1)} + V^{(2)} = \text{konst.}$$

semipermeable Wand (durchlässig für Lösungsmittel)

Lösungsmittel (0) kommt in beiden Kammern vor:  $n_0^A$  ;  $n_0^B$

gelöste Substanz (1): nur in der linken Kammer:  $n_1^A$

Wir wollen für dieses System die Gleichgewichtsbedingung betrachten.

Wegen  $T = \text{konst.}$  ,  $V = \text{konst.}$  ist im Gleichgewicht die Freie Energie  $F$  minimal.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad , \quad F = F(T, V, n_1, \dots, n_K)$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:  $(\delta F)_{T, V, M} = 0$  ,  $M$ : konstante Gesamtmenge;  $\delta F$

bezieht sich auf "erlaubte" Fluktuationen.

hier: Fluktuation des Lösungsmittels von einer Teilkammer in die andere.

$$F = F^A + F^B \quad ; \quad F^A = F^A(n_0^A, n_1^A) \quad ; \quad F^B = F^B(n_0^B)$$

$$\delta F = \delta F^A + \delta F^B = \left( \frac{\partial F^A}{\partial n_0^A} \right) \delta n_0^A + \left( \frac{\partial F^A}{\partial n_1^A} \right) \delta n_1^A + \left( \frac{\partial F^B}{\partial n_0^B} \right) \delta n_0^B$$

Erlaubte Fluktuation:

$$\left. \begin{array}{l} n_0^A + n_1^B = \text{konst.} \\ n_1^A = \text{konst.} \end{array} \right\} \Rightarrow \delta n_0^A = -\delta n_0^B \\ \left. \right\} \Rightarrow \delta n_1^A = 0$$

$$\delta F = \left[ \left( \frac{\partial F^A}{\partial n_0^A} \right) - \left( \frac{\partial F^B}{\partial n_0^B} \right) \right] \delta n_0^A = 0$$

$$\begin{array}{cc} \downarrow & \downarrow \\ \mu_0^A & \mu_0^B \end{array}$$

daraus folgt:  $\mu_0^A = \mu_0^B$

**Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des Lösungsmittels gleich sein.**

Nach unserer Ableitung gilt:

$$\mu_0^A = \mu_0^A(V^A, T; n_0^A, n_1^A) \quad , \quad \mu_0^B = \mu_0^B(V^B, T, n_0^B)$$

Wir ersetzen  $V^A$  und  $V^B$  durch die thermische Zustandsgleichung:

$$V^A = V^A(p^A, T), \quad V^B = V^B(p^B, T)$$

und erhalten

$$\mu_0^A = \mu_0^A(p^A, T, n_0^A, n_1^A) \quad , \quad \mu_0^B = \mu_0^B(p^B, T, n_0^B)$$

$$\mu_0^A = g_0(p^A, T) - RT \ln \frac{n_0^A + n_1^A}{n_0^A} = \mu_0^B = g_0(p^B, T)$$

Wir entwickeln den Logarithmus (nur bis linearen Term):

$$\ln \frac{n_0^A + n_1^A}{n_0^A} = \ln \left( 1 + \frac{n_1^A}{n_0^A} \right) \cong \frac{n_1^A}{n_0^A}$$

und erhalten

$$g_0(p^A, T) - RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = g_0(p^B, T)$$

Wir definieren:  $\pi = p^A - p^B$ , Druckdifferenz

$$p^B = p^A - \pi$$

$$g_0(p^A, T) - RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = g_0(p^A - \pi) = g_0(p^A, T) - \left. \frac{\partial g_0}{\partial p} \right|_{p=p^A} \pi$$

$\pi$  klein, verdünnte Lösung

$$-RT \frac{n_1^A}{n_0^A} = - \left( \frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{p=p^A} \pi, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\frac{\partial g_0}{\partial p} = v_0 \quad \text{molares Volumen des Lösungsmittels}$$

$$RT n_1^A = n_0^A \cdot v_0 \cdot \pi$$

In guter Näherung kann man für verdünnte Lösungen schreiben

$$n_0^A v_0 = V^A$$

$$RT n_1^A = V^A \pi$$

**Der osmotische Druck  $p^A - p^B = \pi$  von  $n$  Molen eines im Lösungsmittel mit dem Volumen  $V$  gelösten Stoffes ist gleich dem Druck von  $n$  Molen eines idealen Gases im Volumen  $V$ .**

$\pi$  hängt nicht ab von der Art des Lösungsmittels und dem gelösten Stoff.

$$\pi V = nRT.$$