

4 Mehrkomponentensysteme

4.1 Partielle molare Größen

Zur Behandlung von Systemen mit mehreren Komponenten (z.B. das Cytoplasma der Zelle mit einer Vielzahl verschiedener gelöster Substanzen) benutzt man die „partiellen molaren Größen“, welche die thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten in der Mischung beschreiben. Die Eigenschaften einer Mischung setzen sich hierbei nur in Ausnahmefällen in einfacher, additiver Weise aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten zusammen. Diese Ausnahmen betreffen die idealen Mischungen, die sich durch die Abwesenheit molekularer Wechselwirkungen der verschiedenen Komponenten auszeichnen. So ließ sich der Druck einer Mischung idealer Gase durch Addition der Partialdrucke ihrer Komponenten beschreiben (Gl. 1.33). Bereits bei realen Gasen versagt diese einfache Beschreibungsweise. Reale Mischungen zeichnen sich durch unterschiedliche Kräfte zwischen den Molekülen der einzelnen Komponenten aus. Deshalb hängen die Eigenschaften dieser Mischungen in nicht-additiver Weise von den Stoffmengen n_i der einzelnen Komponenten ab.

Wir betrachten im Folgenden *extensive Zustandsgrößen* wie das Volumen V , die Enthalpie H , die Entropie S oder die freie Enthalpie G als Funktion ihrer Zustandsvariablen. Hierzu zählen im Falle einer Mischung, neben den intensiven Zustandsvariablen T und P , die Stoffmengen n_i der verschiedenen Komponenten. Eine extensive Zustandsgröße A zeichnet sich nach Abschn. 1.1.1.2 dadurch aus, dass sich (bei konstanten T und P) ihr Wert um den Faktor a vervielfacht, wenn man das System entsprechend vervielfacht, d.h. wenn alle Stoffmengen n_i ($i = 1 \dots k$) mit demselben Faktor a multipliziert werden. Es gilt also:

$$A(a n_1, a n_2, \dots a n_k) = a A(n_1, n_2, \dots n_k). \quad (4.1)$$

Funktionen dieser Art werden in der Mathematik als *homogen* (vom Grade 1) bezeichnet. Für sie

gilt der **Satz von Euler**:

$$n_1 \frac{\partial A}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial A}{\partial n_2} + \dots + n_k \frac{\partial A}{\partial n_k} = A(n_1, n_2, \dots n_k) \quad (4.2)$$

Der (durch Differentiation von Gl. 4.1 nach dem Faktor a) vergleichsweise einfach zu beweisende Satz von Euler besagt, dass sich extensive Zustandsgrößen durch ihre partiellen Ableitungen nach den Stoffmengen ausdrücken lassen. Letz-

tere stellen die nachfolgend definierten partiellen molaren Größen dar, die ihrerseits wieder Funktionen der Stoffmengen n_i sind.

4.1.1 Partielles Molvolumen

Gegeben sei eine homogene Mischung von k Komponenten mit den Stoffmengen n_1, n_2, \dots, n_k . Die Molvolumina der *reinen* Komponenten seien $\bar{V}_1^0, \bar{V}_2^0, \dots, \bar{V}_k^0$. Wie setzt sich das Gesamtvolumen V der Mischung aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten zusammen?

Empirisch stellt man zunächst fest, dass V sich keineswegs additiv aus den \bar{V}_i^0 ergibt.

Beispiel: Beim Auflösen von 1 mol NaCl (Molvolumen von NaCl: $\bar{V}_{\text{NaCl}}^0 = 26,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) in 1 l Wasser ist die Volumenänderung $\Delta V = 16,3 \text{ cm}^3$. Es ist also gewissermaßen Volumen „verschwunden“. Dieses nicht-additive Verhalten ergibt sich im Wesentlichen daraus, dass Wassermoleküle in der Umgebung der Ionen Na^+ und Cl^- dichter gepackt sind als in reinem Wasser (Elektrostriktion).

Zur allgemeinen Beschreibung der Volumeneffekte in Lösungen betrachtet man das Gesamtvolumen V der Lösung als Funktion der Variablen n_i :

$$V = V(n_1, n_2, \dots, n_k).$$

Druck und Temperatur sollen im Folgenden als konstant angenommen werden. Fügt man dem Volumen V , das die Substanzmengen n_1, n_2, \dots, n_k enthält, dn_1 Mole der Substanz 1, dn_2 Mole der Substanz 2 usw. zu, so ändert sich das Volumen um den Betrag dV . dV ist gegeben durch das totale Differential der Funktion $V(n_1, n_2, \dots, n_k)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right) dn_k. \quad (4.3)$$

Bei der Bildung der partiellen Ableitung des Volumens nach der Stoffmenge n_i sind Druck, Temperatur sowie alle übrigen Stoffmengen $n_j \neq n_i$ konstant zu halten. Die Ableitung $\partial V / \partial n_i$ wird als **partielles Molvolumen** \bar{V}_i der Substanz i bezeichnet:

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \bar{V}_i. \quad (4.4)$$

Die anschauliche Bedeutung des partiellen Molvolumens ergibt sich aus der Definitionsgleichung (4.4): Fügt man der Mischung 1 mol der Komponente i zu, so ist die Volumenänderung ΔV gerade gleich \bar{V}_i . Das Ausgangsvolumen V muss dabei so groß sein, dass die Molenbrüche in der Mischung bei der Zugabe der Komponente i sich nicht wesentlich ändern. Diese Bedingung ist deshalb wichtig, weil die partiellen Molvolumina \bar{V}_i von der Zusammensetzung der Mischung abhängen. Man findet z.B., dass bei Zugabe von 1 mol KCl zu einer großen Menge von

reinem Wasser die Volumenänderung $\Delta V = 26,7 \text{ cm}^3$ beträgt, während man bei Zugabe von 1 mol KCl zu einer nahezu gesättigten Lösung von KCl in Wasser $\Delta V = 31,3 \text{ cm}^3$ erhält.

Unter Einführung der durch Gl. (4.4) definierten Größen \bar{V}_i lässt sich Gl. (4.3) in folgender Form schreiben:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots + \bar{V}_k dn_k. \quad (4.5)$$

Wir machen nun von der Tatsache Gebrauch, dass das Volumen V eine extensive Größe ist, d.h. dass sich V bei Verdoppelung aller Stoffmengen ebenfalls verdoppelt. Mit anderen Worten, das Volumen des Systems ist eine *homogene* Funktion der Stoffmengen n_i :

$$V(an_1, an_2, \dots, an_k) = aV(n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (4.6)$$

Anwendung des Satzes von Euler (Gl. 4.2) ergibt dann:

$$V = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) + \dots + n_k \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right) \quad \text{oder} \quad (4.7)$$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots + n_k \bar{V}_k.$$

Diese Gleichung beschreibt, wie das Gesamtvolumen einer Mischung von den Stoffmengen der einzelnen Komponenten abhängt; bei ihrer Anwendung ist zu beachten, dass die partiellen Molvolumina \bar{V}_i (wie oben erwähnt) selbst wieder Funktionen der Stoffmengen sind.

Betrachtet man in Gl. (4.7) n_1, n_2, \dots, n_k und $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots, \bar{V}_k$ als Variable, bildet das totale Differential dV und vergleicht das Resultat mit Gl. (4.5) (s. Übungsaufgabe 4.3), so erhält man

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots + n_k d\bar{V}_k = 0. \quad (4.8)$$

Dieser Ausdruck – in der Literatur als **Gibbs-Duhem-Gleichung** bezeichnet – zeigt, dass man die partiellen Molvolumina der Komponenten einer Lösung nicht unabhängig voneinander variieren kann. In einer (binären) Mischung zweier Stoffe 1 und 2 ist mit einer Zunahme des partiellen Molvolumens eines Stoffes eine Abnahme des partiellen Molvolumens des zweiten Stoffes verbunden, d.h.

$$d\bar{V}_1 = -(n_2 / n_2) d\bar{V}_2.$$

Alle diese Aussagen gelten, wie bereits oben erwähnt, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

4.1.2 Weitere partielle molare Größen

In völlig analoger Weise, wie oben für das partielle Molvolumen gezeigt, lassen sich für eine Mischung weitere partielle molare Größen definieren, wie z.B. die partielle molare Enthalpie der Komponente i :

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (4.9)$$

oder die partielle molare Entropie:

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} . \quad (4.10)$$

Bei der Bildung der partiellen Ableitung nach n_i sind wieder alle übrigen Stoffmengen $n_j \neq n_i$ konstant zu halten.

4.1.3 Chemisches Potential μ_i

Die wichtigste partielle molare Größe ist das chemische Potential μ . Im Falle einer reinen Substanz ist μ einfach die auf 1 mol bezogene Freie Enthalpie:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (4.11)$$

(G ist die gesamte Freie Enthalpie und n die Stoffmenge).

Bei einer Mischung ist das chemische Potential der Komponente i definiert als partielle Ableitung von G nach der Stoffmenge n_i bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanten übrigen Stoffmengen $n_j \neq n_i$:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} . \quad (4.12)$$

Mit (4. 12) folgt (bei konstantem P und T) in Analogie zur Gl. (4.5) die Beziehung:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k. \quad (4.13)$$

In Anbetracht des extensiven Charakters von G gilt analog Gl. (4.7)

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_k \mu_k \quad (4.14)$$

und analog Gl.(4.8) eine Gibbs-Duhem-Gleichung der Form

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_k d\mu_k = 0 . \quad (4.15)$$

Die Ableitung der Gln. (4.13) bis (4.15) ist Wort für Wort identisch mit der Ableitung der Gln. (4.5) bis (4.8), wenn dort „Volumen“ durch „Freie Enthalpie“ und „partielles Molvolumen“ durch „chemisches Potential“ ersetzt wird.

Das chemische Potential ist eine der wichtigsten Größen der Thermodynamik. Seine Bedeutung ergibt sich aus den in späteren Abschnitten zu besprechenden Anwendungen. Dabei wird sich zeigen, dass das chemische Potential μ_i ein Maß für die Fähigkeit der Substanz i darstellt, chemische Reaktionen einzugehen oder elektrische, mechanische und osmotische Arbeit zu leisten.

Wie aus den Gln. (4.11) und (4.12) ersichtlich ist, besitzt das chemische Potential die Dimension einer Energie/mol. Wie jede thermodynamische Energiegröße ist das chemische Potential einer gegebenen Substanz nur bis auf eine willkürliche, additive Konstante bestimmt. Da bei allen Anwendungen nur Differenzen chemischer Potentiale vorkommen, ist die Natur dieser additiven Konstanten belanglos.

4.2 Erweiterung der Hauptsätze der Thermodynamik

In den Kap. 2 und 3 wurden die Änderungen der Inneren Energie U und der Freien Enthalpie G eines Systems in folgender Form angegeben:

$$dU = TdS - PdV \quad (4.16)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (4.17)$$

Es ist wichtig, sich vor Augen zu halten, dass diese beiden Gleichungen nur für **geschlossene** (mit der Umgebung nicht in Substanztausch stehende) **Systeme** und nur für **Systeme ohne chemische Reaktionen** gelten. Dies lässt sich an folgendem Beispiel zeigen. Ein System, in dem eine chemische Reaktion spontan abläuft, sei nach dem Start der Reaktion von der Umgebung isoliert worden. Da für ein isoliertes System $dU = 0$ und $dV = 0$ gelten, würde man nach Gl. (4.16) $dS = 0$ erwarten; dies stände aber im Widerspruch zum II. Hauptsatz, welcher fordert, dass in einem isolierten System ein spontan ablaufender Prozess mit einer Entropievermehrung verbunden ist.

Eine Beziehung, welche die Änderung dG der Freien Enthalpie für offene Systeme mit oder ohne chemische Reaktionen beschreibt, wird durch folgende Überlegung erhalten. Gl. (4.17) gibt dG an für den Fall, dass sich der Druck P und die Temperatur T ändern, aber sämtliche Stoffmengen n_i im System konstant bleiben. Andererseits beschreibt Gl. (4.13) die Änderung von G bei konstantem P und T , aber variablen Stoffmengen n_i . Dementsprechend wird dG im allgemeinen Fall ($dT \neq 0$, $dP \neq 0$, $dn_i \neq 0$) erhalten, indem man die rechten Seiten der Gln. (4.13) und (4.17) addiert:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (4.18)$$

Die hiermit erhaltene **Gibbs'sche Fundamentalgleichung** (s. Gl. 3.4 in Abschn. 3.1.1) fasst die Aussagen des I. und II. Hauptsatzes **für homogene offene Systeme mit und ohne chemische Reaktionen** zusammen. Sie bildet den Ausgangspunkt für viele Anwendungen der Thermodynamik.

Aus Gl. (4.18) lässt sich auch eine allgemeine Beziehung für dU ableiten. Aus der für beliebige Systeme gültigen Definitionsgleichung für G (Gl. 3.1), d.h. $G = H - TS = U + PV - TS$, folgt:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (4.19)$$

Einsetzen von Gl. (4.18) für dG liefert dann die Beziehung:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4.20)$$

welche eine Verallgemeinerung der Gl. (4.16) darstellt. In analoger Weise werden Beziehungen für dH und dF für den Fall variabler Stoffmengen erhalten. Die Fundamentalgleichungen für die vier Energiefunktionen U , H , F , und G wurden bereits in Abschn. 3.1.4 zusammengestellt (s. Gln. (3.41) bis (3.44)).

4.3 Chemisches Potential eines idealen Gases

Wir betrachten n Mole eines idealen Gases, das in einem Thermostaten der Temperatur T eingeschlossen ist (Abb. 4.1).

Um die Abhängigkeit des chemischen Potentials μ vom Druck zu berechnen, gehen wir von der bei konstanter Stoffmenge n gültigen Gl. (4.17) aus, welche unter der Bedingung $dT = 0$ die Form

$$dG = VdP \quad (4.21)$$

annimmt. Aus der Definitionsgleichung (4.11) für das chemische Potential einer reinen Substanz folgt dann:

$$d\mu = \frac{dG}{n} = \frac{V}{n} dP. \quad (4.22)$$

Für ein ideales Gas gilt $VP = nRT$ oder $V/n = RT/P$. Damit erhält man aus Gl. (4.22):

$$d\mu = RT \frac{dP}{P}. \quad (4.23)$$

Um die Abhängigkeit des chemischen Potentials vom Druck zu erhalten, integrieren wir diese Gleichung zwischen dem Anfangsdruck P_0 und dem Enddruck P , wobei wir den Wert des chemischen Potentials beim Druck P mit μ und beim Druck P_0 mit μ_0^* bezeichnen:

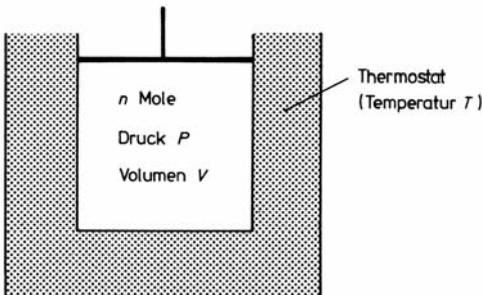


Abb. 4.1. Ideales Gas bei der Temperatur T und dem Druck P

$$\int_{\mu_0^*}^{\mu} d\mu = RT \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}; \quad \mu - \mu_0^* = RT(\ln P - \ln P_0)$$

Wir erhalten somit:

$$\mu = \mu_0^* + RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (4.24)$$

Meist wird P_0 gleich 1 bar gesetzt, sodass Gl. (4.24) die folgende Form annimmt:

$$\mu = \mu_0^* + RT \ln P. \quad (4.25)$$

In dieser Gleichung ist P eine reine Zahl, nämlich die Maßzahl des in bar angegebenen Druckes. Von jetzt an soll die Vereinbarung gelten, dass immer dann, wenn nach dem Logarithmus das Symbol einer physikalischen Größe steht, die Maßzahl dieser Größe zu nehmen ist; dabei muss natürlich die betreffende Einheit vorher festgelegt werden.

Gleichung (4.25) zeigt, dass das chemische Potential eines Gases mit steigendem Druck P zunimmt. Dies bedeutet: Ein hochkomprimiertes, zu großer Arbeitsleistung befähigtes Gas besitzt ein hohes chemisches Potential. Aus Gl. (4.25) ist ferner ersichtlich, dass das chemische Potential (wie bereits erwähnt) nur bis auf eine Konstante μ_0^* festgelegt ist. μ_0^* hängt vom Referenzdruck P_0 sowie von der Temperatur T und von der chemischen Natur des Gases ab.

4.4 Eigenschaften von Lösungen

4.4.1 Chemisches Potential einer ideal verdünnten Lösung

In einer Lösung, z.B. einer Aminosäure in Wasser, stehen die gelösten Moleküle im Allgemeinen in Wechselwirkung miteinander (Anziehungs- und Abstoßungskräfte). Ist die Lösung sehr verdünnt, wird diese Wechselwirkung vernachlässigbar klein. Man spricht dann von einer ideal verdünnten Lösung. Diese verhält sich in vielen Eigenschaften analog den idealen Gasen, bei denen ebenfalls, wie früher dargelegt wurde, keine Wechselwirkung der Moleküle untereinander besteht.

Um das chemische Potential der ideal verdünnten Lösung zu berechnen, betrachten wir noch einmal Gl. (4.25) für das ideale Gas, die wir mit Hilfe der Beziehung $P = (n/V) RT = c RT$ etwas umformen ($n/V = c$ ist die molare Konzentration des idealen Gases). Damit erhalten wir:

$$\mu = \mu_0^* + RT \ln (RT) + RT \ln c. \quad (4.26)$$

Die beiden von c unabhängigen Terme μ_0^* und $RT \ln RT$ fassen wir zu einer neuen Konstanten μ_0 zusammen, die dann nicht nur vom Referenzdruck, sondern auch von der Temperatur abhängt:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c. \quad (4.27)$$

Wegen der oben erwähnten Analogie gilt diese Gleichung auch für eine ideal verdünnte Lösung.

Experimentell findet man, dass Gl. (4.27) stets gültig ist, sofern die Konzentration c genügend klein ist. Wie klein man c wählen muss, um innerhalb der Messgenauigkeit Übereinstimmung mit Gl. (4.27) zu erhalten, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Lösung ab.

4.4.2 Aktivität, Aktivitätskoeffizient

Bei konzentrierteren Lösungen kann man die Wechselwirkung der gelösten Moleküle nicht mehr vernachlässigen. Deshalb weicht die Funktion $\mu(c)$ von der durch Gl. (4.27) gegebenen Form ab. Um den Anschluss an die Grenzgesetze verdünnter Lösungen zu erleichtern, behält man die Form der Gl. (4.27) bei und schreibt:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln [f(c)c]. \quad (4.28)$$

Die Größe f , die man als **Aktivitätskoeffizient** der gelösten Substanz bezeichnet, ist eine Funktion der Konzentration c . Man schreibt weiter:

$$f(c) c = a \quad (4.29)$$

und bezeichnet a als **Aktivität** der gelösten Substanz. a hat die Dimension einer Konzentration, während f eine reine Zahl ist. Da in der Grenze $c \rightarrow 0$ Gl. (4.28) in Gl. (4.27) übergehen muss, gilt:

$$f \rightarrow 1, \text{ wenn } c \rightarrow 0. \quad (4.30)$$

Die Aktivitätskoeffizienten vieler Substanzen sind als Funktion der Konzentration (vor allem von wässrigen Lösungen) Tabellenwerken zu entnehmen. Ihre Bestimmung erfolgt über eine Vielzahl verschiedener Methoden, die auf experimentell beobachteten Abweichungen vom theoretisch erwarteten idealen Verhalten (ohne molekulare Wechselwirkungen) beruhen. Hierzu gehört das Raoult'sche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung (s. Abschn. 4.4.5). Für Ionen werden elektrochemische Verfahren (s. Kap. 6) eingesetzt.

Wir müssen uns hier auf die Darstellung einiger wesentlicher Ergebnisse beschränken (s. Abb. 4.2). Die Aktivitätskoeffizienten aller geladenen Teilchen (Elektrolyte) fallen mit zunehmender Konzentration zunächst ab. Die Ursache hierfür besteht in der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen, die zu einer Verringerung des chemischen Potentials führt. Der Abfall von f wird durch die Debye-Hückel'sche Theorie der starken Elektrolyte (zumindest bei kleinen Konzentrationen) quantitativ beschrieben (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Bei Lösungen ungeladener Substanzen ohne elektrostatische Wechselwirkung (z.B. Saccharose) fehlt die Abnahme von f bei kleinen Konzentrationen. Hier fin-

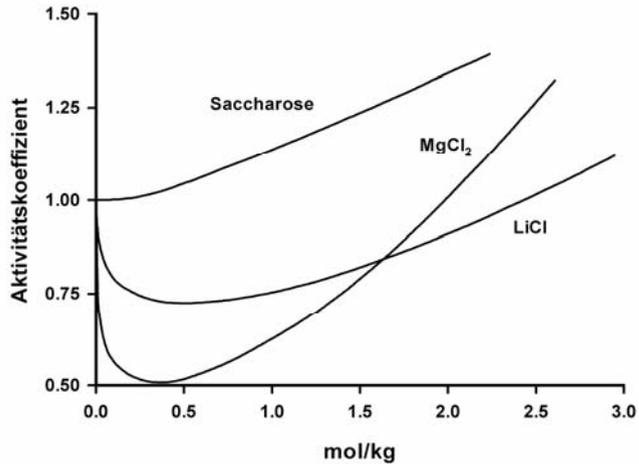


Abb. 4.2. Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von LiCl, MgCl₂ und Saccharose von der jeweiligen Konzentration in Wasser. Letztere ist in mol/kg Gesamtmasse angegeben. Hierfür hat sich die Bezeichnung *Molalität* eingebürgert, auf die im Rahmen des vorliegenden Buches ansonsten verzichtet wird. Im Falle vollständig dissoziierter Salze (wie LiCl und MgCl₂) kann nur ein mittlerer Aktivitätskoeffizient für beide Ionen angegeben werden, da Einzelionenaktivitäten experimentell nicht bestimmt werden können (nach Moore 1990)

det man bei höheren Konzentrationen eine Zunahme von f . Dieses Phänomen macht sich häufig auch bei größeren Konzentrationen geladener Teilchen in Form eines Wiederanstiegs von f nach Durchlaufen eines Minimums bemerkbar.

Die Zunahme von f resultiert aus der Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen (Wasser). Im Falle geladener Partikel ist dies die elektrostatische Wechselwirkung mit den Dipolen der Wassermoleküle, die zur Bildung der Hydrathülle der Ionen Anlass gibt. Bei hohen Konzentrationen gelöster Stoffe führt die Bindung von Wasser in der Hydrathülle des Stoffes zu einer merklichen Reduktion der Konzentration freier Wassermoleküle und damit zu einer Abnahme des chemischen Potentials des Wassers und der Wasseraktivität. Wie man mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung (4.15) zeigen kann (s. auch Text zu Gl. 4.8), folgt hieraus unmittelbar eine Zunahme der Aktivität des gelösten Stoffes.

4.4.3 Verteilungsgleichgewicht

Gewisse Lösungsmittel bilden nicht-mischbare Zweiphasensysteme. Überschichtet man z.B. Wasser mit Benzol, so löst sich etwas Benzol in der wässrigen Phase und umgekehrt etwas Wasser in der Benzolphase, doch bleiben nach Einstellen des Gleichgewichtes zwei getrennte Phasen bestehen. Bringt man eine weitere, in beiden Lösungsmitteln lösliche Substanz A in das System, so verteilt sich A zwischen

beiden Phasen, wobei nach Gleichgewichtseinstellung die Konzentrationen c' und c'' von A in den beiden Phasen ' und '' i. A. **verschieden** sind (Abb. 4.3).

Wie sind die beiden Gleichgewichtskonzentrationen c' und c'' miteinander verknüpft? Dieses Problem führt auf eine weitere Anwendung des chemischen Potentials.

Wir betrachten ein Gedankenexperiment, bei dem dn Mole der Substanz A von der Phase ' in die Phase '' überführt werden. Die gesamte Änderung dG der Freien Enthalpie bei diesem Prozess ist die Summe der entsprechenden Änderungen in den beiden Phasen:

$$dG = dG' + dG'' \quad (4.31)$$

Nach Gl. (4.18) gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$dG' = \mu' dn', \text{ sowie } dG'' = \mu'' dn'' \quad (4.32)$$

μ' und μ'' sind die chemischen Potentiale von A in den beiden Phasen; $dn'' = dn$ ist die Änderung der Stoffmenge von A in Phase ''; entsprechend gilt $dn' = -dn$. Damit erhält man aus Gl. (4.31):

$$dG = \mu' dn' + \mu'' dn'' = (\mu'' - \mu') dn \quad (4.33)$$

Ein Kriterium dafür, ob das System im Gleichgewicht ist, liefert die Größe von dG . In Abschn. 3.2.1 wurde folgendes für geschlossene Systeme bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gültige Kriterium aufgestellt:

$$dG < 0 \quad \text{bei spontanem Ablauf des Prozesses} \quad (3.60)$$

$$dG = 0 \quad \text{im Gleichgewicht.} \quad (3.59)$$

Aus dem Vergleich der Gln. (4.33) und (3.60) ergibt sich sofort (da dn eine positive Größe ist), dass ein spontaner Übertritt von A aus Phase ' in Phase '' dann erfolgt, wenn $\mu' > \mu''$ ist. Mit anderen Worten: Die gelöste Substanz wandert spontan von der einen in die andere Phase, wenn sie dabei von einem höheren auf ein niedrigeres chemisches Potential übergehen kann (Abb. 4.4).

Bei diesem Vorgang (Übertritt von A aus Phase ' in Phase '') nimmt c' ab und c'' zu; entsprechend Gl. (4.27) nimmt dabei μ' ebenfalls ab und μ'' zu. Aus den Gln. (4.33) und (3.59) lässt sich entnehmen, dass das Gleichgewicht dann erreicht ist, wenn

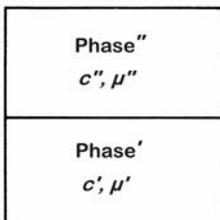
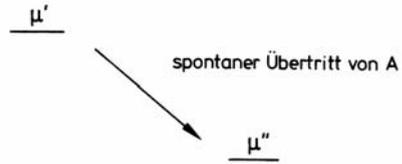


Abb. 4.3. Verteilungsgleichgewicht einer Substanz A zwischen zwei Phasen. c' , c'' Konzentrationen von A; μ' , μ'' chemische Potentiale von A in den Phasen ' und '' (T, P konstant)

Abb. 4.4. Spontaner Übertritt einer Substanz A von großem auf kleineres chemisches Potential



$$\mu' = \mu'' \quad (4.34)$$

gilt. Das soeben Gesagte unterstreicht die große Bedeutung des chemischen Potentials. Das chemische Potential bestimmt die Richtung spontan ablaufender Transportvorgänge (Abb. 4.4); es liefert ferner ein Kriterium für das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen.

Die Gleichgewichtsbedingung (4.34) gestattet die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen c' und c'' . Entsprechend Gl. (4.27) gilt für hinreichend verdünnte Lösungen:

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln c' \quad \text{und} \quad \mu'' = \mu''_0 + RT \ln c''. \quad (4.35)$$

Die Standardwerte μ'_0 und μ''_0 des chemischen Potentials sind im Allgemeinen verschieden, da sich die Moleküle der Substanz A in beiden Phasen in einer unterschiedlichen Umgebung befinden. Gleichsetzen von μ' und μ'' liefert:

$$(\mu'_0 - \mu''_0)/RT = \ln c'' - \ln c' = \ln (c''/c') \quad \text{oder:}$$

$$\frac{c''}{c'} = e^{(\mu'_0 - \mu''_0)/RT}. \quad (4.36)$$

Die rechts stehende Größe ist zwar eine Funktion der Temperatur, hängt aber nicht von den Konzentrationen c' und c'' ab; man bezeichnet sie als **Verteilungskoeffizient** γ :

$$\gamma = e^{(\mu'_0 - \mu''_0)/RT} = e^{-\Delta G_0/RT}. \quad (4.37)$$

Unter Einführung von γ lässt sich Gl. (4.36) in der folgenden einfachen Form schreiben:

$$\frac{c''}{c'} = \gamma. \quad (4.38)$$

Es ergibt sich also, dass im Verteilungsgleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen der gelösten Substanz in den beiden Phasen eine (temperaturabhängige) Konstante ist. (Dagegen können natürlich die Absolutwerte der Konzentrationen je nach der im System vorhandenen Gesamtmenge von A in einem weiten Bereich variieren.)

Transferiert man eine Stoffmenge von 1 mol von Phase ' nach Phase '', so ist dies mit einer Änderung der Freien Enthalpie ΔG verknüpft, die durch Integration von Gl. (4.33) erhalten wird. Nimmt man an, dass sich die Konzentrationen c' und c'' hierbei nur unwesentlich ändern (die Stoffmengen n' und n'' der Substanz A in

den Phasen ' und '' also hinreichend groß sind), so bleiben die chemischen Potentiale μ' und μ'' praktisch konstant und man erhält unter Beachtung von Gl. (4.35):

$$\Delta G = \mu'' - \mu' = (\mu_0'' - \mu_0') + RT \ln \left(\frac{c''}{c'} \right). \quad (4.39)$$

Für $c' = c''$ verschwindet der konzentrationsabhängige Anteil von ΔG . Die Differenz $(\mu_0'' - \mu_0') = \Delta G^0$ in Gl. (4.37) stellt somit die Änderung der Freien Enthalpie beim Transfer von 1 mol der Substanz A unter der Bedingung $c' = c''$ dar. Bei positivem ΔG^0 , d.h. $\mu_0'' > \mu_0'$, ist der Verteilungskoeffizient $\gamma < 0$, d.h. die Substanz reichert sich in der Phase ' an.

Anwendungsbeispiele für das Verteilungsgleichgewicht

a) Durchtritt lipidlösllicher Substanzen durch die Zellmembran

Die Lipidbezirke der Zellmembran haben im Inneren die Eigenschaft einer Kohlenwasserstoffphase (s. Abb. 4.5 sowie Abschn. 9.1.1).

Eine Substanz (z.B. ein Arzneistoff) tritt dann leicht aus dem extrazellulären wässrigen Medium durch die Zellmembran hindurch ins Cytoplasma, wenn ihr Verteilungskoeffizient

$$\gamma = \frac{c_{\text{Kohlenwasserstoff}}}{c_{\text{Wasser}}}$$

genügend groß ist (s. Abschn. 9.3.2). Überlegungen dieser Art sind für die gezielte Synthese pharmakologisch aktiver Substanzen wichtig.

b) Analytische und präparative Stofftrennungen

Ein Gemisch zweier Substanzen, die sich in ihren Verteilungskoeffizienten, z.B. für das Zweiphasensystem Wasser/n-Hexan, unterscheiden, kann durch „Aus-schütteln“ getrennt werden: Die eine Substanz reichert sich in der Hexanphase, die andere in der Wasserphase an. Zur weitgehenden Trennung ist oft eine mehrfache Wiederholung des Verteilungsprozesses notwendig.

Bei den **chromatographischen Verfahren** laufen kontinuierlich eine Vielzahl von Verteilungsschritten hintereinander ab. *Beispiel:* Gaschromatographie (Abb. 4.6). Ein Substanzgemisch wird verdampft und dem Trägergas (Phase ') zugege-

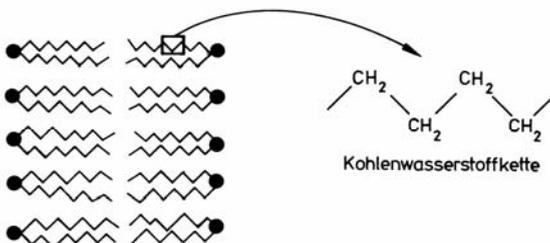


Abb. 4.5. Lipidbezirk einer Zellmembran

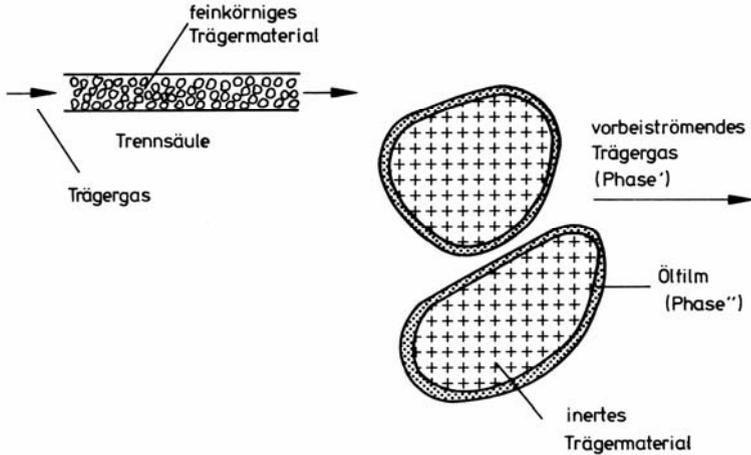


Abb. 4.6. Gaschromatische Trennung eines Substanzgemisches

ben. Eine Substanz, die einen hohen Verteilungskoeffizienten zugunsten der Ölphase (Phase II) besitzt, hält sich vorwiegend in der Ölphase auf und wandert langsamer durch die Trennsäule als eine Substanz mit einem kleineren Verteilungskoeffizienten.

4.4.4 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

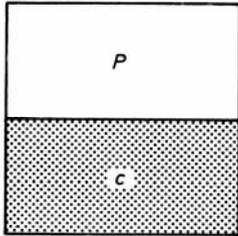
Bringt man eine Flüssigkeit mit einem Gasmisch in Gleichgewicht, so lösen sich die einzelnen Komponenten der Gasmischung in unterschiedlichem Maß in der Flüssigkeit auf. Hier stellt sich die Frage, in welcher Beziehung die Konzentration c der in der Flüssigkeit gelösten gasförmigen Komponente A zum Partialdruck P von A in der Gasphase steht (Abb. 4.7). Die Gasphase könnte z.B. Luft, die flüssige Phase Wasser und die gasförmige Komponente A Sauerstoff sein. Für die Komponente A gilt im Verteilungsgleichgewicht nach Gl. (4.38):

$$\frac{c''}{c'} = \gamma,$$

wobei $c' = c$ zu setzen ist. Die Konzentration c'' des Gases A im Gasraum (Volumen V) lässt sich leicht berechnen, wenn man die Gültigkeit der idealen Gasgleichung voraussetzt. Mit der Stoffmenge n von A im Gasraum gilt:

$$PV = nRT; \quad c'' = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}.$$

Somit erhält man aus $\gamma = c''/c$:



Gasgemisch (Phase'')

Flüssigkeit (Phase')

Abb. 4.7. Verteilungsgleichgewicht zwischen Gasraum und Flüssigkeit

$$c = \frac{c''}{\gamma} = \frac{P}{\gamma RT} \quad (4.40)$$

Für die vom Partialdruck P unabhängige Größe $1/\gamma RT$ führen wir die Abkürzung K ein und erhalten:

$$c = K P \quad (\text{Henry'sches Gesetz}). \quad (4.41)$$

Das von Henry 1803 empirisch gefundene Gesetz besagt, dass die Löslichkeit eines Gases seinem Partialdruck über der Flüssigkeit proportional ist. Der Koeffizient K gibt die Konzentration c beim Partialdruck $P = 1$ bar an. Zahlenbeispiele für K sind in Tabelle 4.1. aufgeführt.

Anwendungen des Henry'schen Gesetzes

a) Ein Taucher, der mit einem Pressluftgerät auf 20 m Tiefe hinabtaucht, atmet dort Luft von etwa dreifachem Atmosphärendruck ein. Entsprechend ist in seinem Blut das dreifache der normalen Menge an Stickstoff gelöst. Bei raschem Auftauchen besteht die Gefahr der Luftembolie (Bildung von Gasblasen im Blut). Nach dem Henry'schen Gesetz steigt die im menschlichen Gewebe gelöste Luft mit zunehmender Tiefe (\equiv Druck). In großen Tiefen (> 40 m) kann es zu narkotischen Erscheinungen infolge eines merklichen Volumenanteils der Stickstoffmoleküle im Inneren von Nervenmembranen kommen (Inertgasnarkose).

b) Der Partialdruck von O_2 in Luft beträgt etwa 0,20 bar; mit Hilfe der idealen Gasgleichung berechnet sich hieraus die O_2 -Konzentration in Luft zu 8,3 mM. Andererseits ergibt sich nach dem Henry'schen Gesetz die O_2 -Konzentration in luftgesättigtem Wasser bei 25 °C zu 0,25 mM. Ein mit Lungen atmendes Tier hat also im gleichen Volumen eine etwa 30-mal größere Sauerstoffmenge zur Verfügung als ein mit Kiemen atmendes Tier.

Tabelle 4.1. Zahlenwerte des Henry'schen Koeffizienten K für Wasser bei 25°C

Gas	$K/\text{mM bar}^{-1}$
O_2	1,25
N_2	0,65
CH_4	1,32

Der O_2 -Gehalt von 0,25 mM in luftgesättigtem Wasser ist recht gering. Durch die Gegenwart des O_2 -bindenden Hämoglobins wird im Innern von Erythrocyten die O_2 -Konzentration auf ein Vielfaches erhöht.

4.4.5 Dampfdruckerniedrigung

Wir betrachten die Lösung einer nicht-flüchtigen Substanz A in einem Lösungsmittel L (Abb. 4.8). Über der Lösung soll sich eine Gasphase befinden, die mit dem Dampf des Lösungsmittels erfüllt ist (z.B. Wasserdampf über einer wässrigen Rohrzuckerlösung). Die Erfahrung lehrt, dass der Partialdruck P des Lösungsmitteldampfes stets *kleiner* ist als der Dampfdruck P_0 des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur. Empirisch konnte Raoult (1890) zeigen, dass P bei verdünnten Lösungen dem Molenbruch x_L des Lösungsmittels proportional ist, der mit zunehmender Konzentration der Substanz A abnimmt:

$$P = x_L P_0. \quad (4.42)$$

Das *Raoult'sche Gesetz* ist ein Grenzesetz, das in der Nähe von $x_L \approx 1$ gilt (Abb. 4.9); bei konzentrierteren Lösungen (x_L wesentlich kleiner als 1) ergeben sich Abweichungen von Gl. (4.42).

Unter Einführung des Molenbruchs $x_A = 1 - x_L$ der gelösten Substanz lässt sich Gl. (4.42) umschreiben:

$$P = (1 - x_A)P_0 \text{ oder}$$

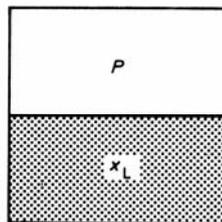
$$x_A = 1 - \frac{P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}.$$

$\Delta P = P_0 - P$ ist die Dampfdruckerniedrigung durch die gelöste Substanz A. Man erhält daher:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = x_A. \quad (4.43)$$

Das *Raoult'sche Gesetz* lässt sich also so formulieren:

Die relative Dampfdruckerniedrigung $\Delta P/P_0$ ist gleich dem Molenbruch der gelösten Substanz.



Gasraum mit Dampf
des Lösungsmittels
(Partialdruck P)

Lösung einer Substanz A
(x_L = Molenbruch des
Lösungsmittels)

Abb. 4.8. Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Lösungsmitteldampf

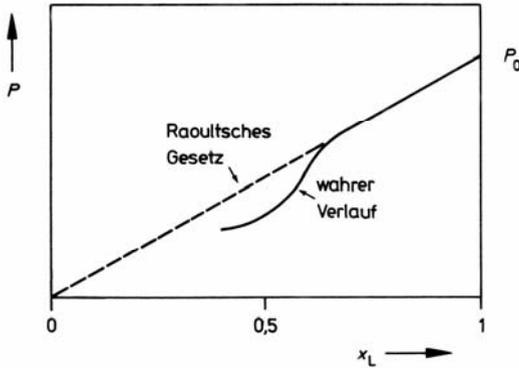


Abb. 4.9. Dampfdruck P des Lösungsmittels L (Molenbruch x_L) über einer Lösung. P_0 ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels

Die Gln. (4.42) und (4.43), welche gleichberechtigte Formen des Raoult'schen Gesetzes darstellen, besitzen eine bemerkenswerte Eigenschaft: Sie enthalten keinerlei spezifische Stoffgrößen, sind also von der Natur des Lösungsmittels und der gelösten Substanz unabhängig. Die Tatsache, dass man aus der experimentell zugänglichen Größe $\Delta P/P_0$ direkt den Molenbruch erhält, kann man zur **Bestimmung der Molmasse** einer Substanz ausnützen: Löst man m_A Gramm einer Substanz A der (unbekannten) Molmasse M_A in der Stoffmenge n_L des Lösungsmittels L auf, so ist der Molenbruch von A gegeben durch:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_L} \approx \frac{n_A}{n_L} = \frac{m_A / M_A}{n_L}$$

(in verdünnten Lösungen ist $n_A \ll n_L$). Somit gilt:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \approx \frac{m_A}{n_L M_A}. \quad (4.44)$$

In dieser Gleichung sind $\Delta P/P_0$, m_A sowie n_L direkt aus dem Experiment erhältlich, so dass M_A durch Dampfdruckmessungen bestimmt werden kann. Die Werte von $\Delta P/P_0$ sind jedoch in den meisten Fällen sehr klein.

Beispiel: In einer 0,1-molaren wässrigen Lösung ist $x_A \approx n_A/n_L \approx 0,1/55 \approx 2 \cdot 10^{-3}$; die relative Dampfdruckerniedrigung $\Delta P/P_0$ beträgt also nur etwa 0,2%.

Daher verwendet man in der Praxis indirekte Verfahren, wie z.B. die **Dampfdruckosmometrie** (Abb. 4.10). Diese Methode basiert auf einer hochempfindlichen Messung von Temperaturdifferenzen mit Hilfe eines Paares von Thermistoren (temperaturabhängigen Widerstandselementen). An den Thermistor 1 bringt man einen Tropfen der Lösung der unbekannt Substanz, an den Thermistor 2 einen Tropfen des reinen Lösungsmittels. Da der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels größer ist als der Dampfdruck der Lösung, verdunstet Lösungsmittel vom einen Tropfen und kondensiert am anderen. Dadurch kühlt Thermistor 2 sich ab, während Thermistor 1 sich erwärmt. Nach Einstellung eines Quasi-

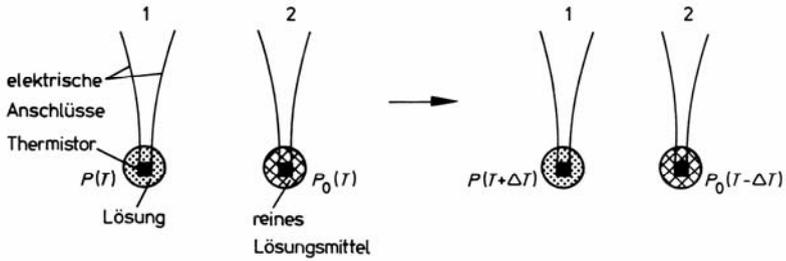


Abb. 4.10. Prinzip der Dampfdruckosmometrie

Gleichgewichtes ist $P(T + \Delta T) \approx P_0(T - \Delta T)$. Um aus der gemessenen Temperaturdifferenz $2 \Delta T$ die Molmasse zu erhalten, muss das Gerät mit einer Substanz bekannter Molmasse geeicht werden.

4.4.6 Chemisches Potential des Lösungsmittels in der Lösung

Wir betrachten noch einmal das in Abb. 4.8 dargestellte System. Um das chemische Potential μ_L des Lösungsmittels L in der Lösung zu berechnen, nützen wir die Gleichgewichtsbedingung (4.34) aus, welche in diesem Fall besagt, dass das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung und in der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Gasphase gleich groß sein muss. Bezeichnen wir das chemische Potential von L im Dampf mit μ_D , so gilt also:

$$\mu_L = \mu_D. \quad (4.45)$$

μ_D lässt sich unter der Annahme, dass sich der Lösungsmitteldampf (Druck P) annähernd wie ein ideales Gas verhält, sofort mit Hilfe von Gl. (4.25) angeben:

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln P.$$

Unter Einführung der Raoult'schen Beziehung $P = x_L P_0$ (Gl. 4.42) für verdünnte Lösungen ergibt sich:

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln P_0 + RT \ln x_L = \mu_L.$$

Die Größe $\mu_D^0 + RT \ln P_0$, die vom Molenbruch x_L unabhängig ist, kann zu einer neuen Konstanten μ_L^0 zusammengefasst werden. Somit erhält man:

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln x_L = \mu_L^0 + RT \ln (P/P_0). \quad (4.46)$$

Die Bedeutung der Größe μ_L^0 ergibt sich folgendermaßen. Für das reine Lösungsmittel gilt $x_L = 1$, $\ln x_L = 0$ und daher $\mu_L = \mu_L^0$. μ_L^0 ist also das chemische Potential des reinen Lösungsmittels. Nach Gl. (4.46) ist das chemische Potential μ_L des Lösungsmittels in der Lösung kleiner als μ_L^0 , da in einer Lösung $x_L < 1$ gilt. Durch das Auflösen einer Substanz in Wasser wird das chemische Potential des Wassers herabgesetzt.

4.4.7 Osmotische Erscheinungen

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine bestimmte Klasse von Transporterscheinungen an Membranen zusammen. Zum Beispiel wird das Volumen von Zellen durch den osmotischen Transport von Wasser durch die Zellmembran hindurch geregelt. Unter einer **Membran** wollen wir hier ganz allgemein eine Trennwand zwischen zwei Phasen verstehen. Befinden sich beidseits einer Membran Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung, so wird es entsprechend der Durchlässigkeit (Permeabilität) der Membran für die einzelnen Komponenten zu einem Stofftransport von der einen in die andere Lösung kommen. Betrachtet man z.B. eine wässrige Glucoselösung, so kann die Membran, je nach ihrer Struktur, für Glucose und für Wasser stark verschiedene Durchlässigkeiten besitzen. Ein Grenzfall ist dann erreicht, wenn die Membran für die eine Komponente (hier: das Lösungsmittel Wasser) durchlässig, für die andere Komponente (den gelösten Stoff) undurchlässig ist. Eine derartige Membran bezeichnet man als **semipermeable** (teildurchlässige) **Membran**. Einige in der Praxis verwendete Membrantypen kommen dem idealen Grenzfall einer semipermeablen Membran ziemlich nahe. So verwendet man heute zur Entsalzung von Meerwasser Membranen, die für Wasser durchlässig, für die gelösten Salze aber undurchlässig sind. Es handelt sich dabei um Kunststoff-Folien, in die kleine Nicht-Elektrolytmoleküle wie H_2O leicht eindringen können, nicht aber geladene Teilchen wie Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- .

Der Grundversuch zur Beschreibung der osmotischen Erscheinungen ist in Abb. 4.11 dargestellt. Eine starre semipermeable Membran trennt ein Gefäß in zwei Kammern. In der einen Kammer befindet sich Lösungsmittel L (Phase '), in der anderen Kammer Lösungsmittel und ein gelöster Stoff A (Phase "). Die Membran ist definitionsgemäß für L durchlässig, für A undurchlässig. Die Enden des Gefäßes sind durch verschiebbare Stempel abgeschlossen.

Hält man in den beiden Kammern denselben Druck $P' = P''$ aufrecht, so beobachtet man, dass durch die Membran hindurch Lösungsmittel aus der Phase ' (reines Lösungsmittel) in Phase '' (Lösung) eintritt, d.h. das Volumen der Phase '' vergrößert sich auf Kosten des Volumens der Phase '. Dieser Vorgang, den man als **Osmose** bezeichnet, ist aufgrund früherer Betrachtungen (Abschn. 4.4.3 und 4.4.6)

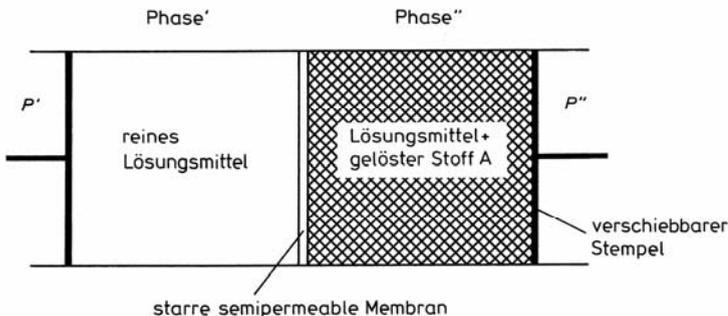


Abb. 4.11. Anordnung zur Untersuchung osmotischer Erscheinungen

sofort verständlich: Das Lösungsmittel besitzt in der Lösung ein kleineres chemisches Potential als in der reinen Lösungsmittelphase; der Übertritt von Lösungsmittel vom höheren auf ein niedrigeres chemisches Potential ist ein spontan ablaufender Prozess, bei dem die Freie Enthalpie des Systems abnimmt.

Man kann diesen osmotischen Lösungsmitteltransport dadurch unterbinden, dass man auf der Seite der Lösung einen äußeren Überdruck anlegt ($P'' > P'$). Diesen Überdruck $P'' - P'$, bei dem der osmotische Lösungsmitteltransport gerade verschwindet, bezeichnet man als **osmotischen Druck π der Lösung**:

$$\pi = (P'' - P'). \quad (4.47)$$

Um einen Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration der Lösung zu finden, gehen wir von der Tatsache aus, dass sich das System nach Anlegen des Überdruckes π im **Gleichgewicht** befindet. Daher muss das chemische Potential des Lösungsmittels L in beiden Phasen gleich groß sein (s. Abschn. 4.4.3):

$$\mu'_L = \mu''_L. \quad (4.48)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung gilt natürlich nur für die permeable Komponente L, nicht aber für die nicht durchtrittsfähige Komponente A. Bezeichnen wir den Molenbruch x'_L des Lösungsmittels in der Lösung mit x_L , so gilt wegen $x'_L = 1$ entsprechend Gl. (4.46):

$$\mu'_L = \mu_L^0(P') + RT \ln x'_L = \mu_L^0(P') \quad (4.49)$$

$$\mu''_L = \mu_L^0(P'') + RT \ln x_L. \quad (4.50)$$

μ_L^0 ist wie früher das chemische Potential des reinen Lösungsmittels; hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass μ_L^0 vom Druck abhängt und daher in Phase ' und Phase '' verschiedene Werte $\mu_L^0(P')$ und $\mu_L^0(P'')$ besitzt. Es gilt also nach Gln. (4.48) und (4.50):

$$-RT \ln x_L = \mu_L^0(P'') - \mu_L^0(P'). \quad (4.51)$$

Die rechts in Gl. (4.51) stehende Differenz kann in folgender Weise berechnet werden: Für n Mole der reinen Komponente L gilt entsprechend Gl. (4.11) bei konstanter Temperatur ($dT = 0$):

$$d\mu_L^0 = \frac{dG}{n} = \frac{1}{n}(-SdT + VdP) = \frac{V}{n}dP.$$

V/n ist das Molvolumen \bar{V}_L^0 des reinen Lösungsmittels:

$$d\mu_L^0 = \bar{V}_L^0 dP. \quad (4.52)$$

Diese Beziehung ist zu integrieren zwischen dem Anfangsdruck P' und dem Enddruck P'' . \bar{V}_L^0 ist im Allgemeinen eine Funktion des Druckes P ; da jedoch die Kompressibilität einer kondensierten Phase sehr gering ist (es ändert sich z.B. das

Molvolumen von Wasser bei 25 °C zwischen 1 und 10 bar nur um etwa 0,05%), können wir \bar{V}_L^0 näherungsweise als Konstante betrachten:

$$\int_{\mu_L^0(P')}^{\mu_L^0(P'')} d\mu_L^0 = \int_{P'}^{P''} \bar{V}_L^0 dP \approx \bar{V}_L^0 \int_{P'}^{P''} dP$$

$$\mu_L^0(P'') - \mu_L^0(P') = \bar{V}_L^0 (P'' - P') = \bar{V}_L^0 \pi \quad (4.53)$$

Einsetzen in Gl. (4.51) liefert:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_L^0} \ln x_L. \quad (4.54)$$

Diese Gleichung stellt eine sehr allgemein gültige Beziehung für den osmotischen Druck π einer Lösung dar. Für verdünnte Lösungen kann man Gl. (4.54) vereinfachen: Unter Einführung des Molenbruchs x_A des gelösten Stoffes gilt zunächst $\ln x_L = \ln(1 - x_A)$. Da x_A für verdünnte Lösungen klein gegen 1 ist, erhält man unter Verwendung der bekannten Näherung für die Logarithmusfunktion:

$$\ln x_L = \ln(1 - x_A) \approx -x_A$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_L^0} x_A = \frac{RT}{\bar{V}_L^0} \frac{n_A}{n_A + n_L} \approx \frac{RT}{\bar{V}_L^0} \frac{n_A}{n_L}. \quad (4.55)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass in verdünnten Lösungen die Stoffmenge n_A des gelösten Stoffes viel kleiner ist als die Stoffmenge n_L des Lösungsmittels. $\bar{V}_L^0 n_L$ ist näherungsweise gleich dem Gesamtvolumen V der Lösung; ferner ist n_A/V die Konzentration c des gelösten Stoffes:

$$\frac{n_A}{\bar{V}_L^0 n_L} \approx \frac{n_A}{V} = c.$$

Einsetzen in Gl. (4.55) liefert schließlich:

$$\pi = cRT. \quad (4.56)$$

Das ist die von Van't Hoff (1886) angegebene Beziehung für den osmotischen Druck einer verdünnten Lösung.

Die **Van't Hoff'sche Gleichung** ist formal analog zur idealen Gasgleichung $P = (n/V)RT = cRT$. Hierbei handelt es sich jedoch um eine **rein formale** Analogie, die, wie die obenstehende Ableitung gezeigt hat, nichts mit den physikalischen Ursachen des osmotischen Druckes zu tun hat. Die osmotischen Erscheinungen basieren auf der Tatsache, dass das chemische Potential des Lösungsmittels in einer Lösung kleiner ist als in der reinen Lösungsmittelphase, und auf der daraus resultierenden Tendenz des Lösungsmittels, durch die Membran hindurch in die Lösung einzudringen. Wird dieser Lösungsmitteltransport dadurch unterbunden, dass das Volumen der Lösung konstant gehalten wird, so baut sich ein kompensierender Gegendruck auf, der „osmotische Druck“.

Für eine 0,1M Lösung folgt aus Gl. (4.56) bei 25 °C ($T = 298 \text{ K}$) $\pi = 2,48 \text{ bar}$. Dies bedeutet, dass der osmotische Druck bereits bei geringen Konzentrationen beträchtliche Werte annimmt.

Nichtideales Verhalten konzentrierter Lösungen

Bei konzentrierten Lösungen ergeben sich Abweichungen von der Van't Hoff'schen Gleichung. Diese kann man durch Einführung eines Korrekturfaktors, des *osmotischen Koeffizienten* f_0 , berücksichtigen, wobei Gl. (4.56) die folgende Form annimmt:

$$\pi = f_0 cRT. \quad (4.57)$$

f_0 ist eine Funktion der Konzentration c , die im Grenzfall $c \rightarrow 0$ den Wert 1 annimmt. Eine Alternative zur Einführung von f_0 stellt die Reihenentwicklung von π nach Potenzen von c dar:

$$\frac{\pi}{cRT} = (1 + Bc + Cc^2 + \dots) \quad (4.58)$$

Diese auch als *Virialentwicklung* bezeichnete Vorgehensweise haben wir bereits bei der Beschreibung der Zustandsgleichung realer Gase (s. Abschn. 1.2.2.4) kennen gelernt. Für $c \rightarrow 0$ geht Gl. (4.58) in die Van't Hoff'sche Gleichung (4.56) über.

Osmolarität

Wir kehren zu verdünnten Lösungen zurück, die jedoch mehrere impermeable Komponenten (d.h. Komponenten, für welche die Membran undurchlässig ist) in den Konzentrationen c_1, c_2, \dots, c_k enthalten. In diesem Falle gilt in offensichtlicher Erweiterung von Gl. (4.56):

$$\pi = RT \sum_{i=1}^k c_i. \quad (4.59)$$

Die Größe $\sum c_i$ wird als *Osmolarität* der Lösung bezeichnet.

Bei der Berechnung der Osmolarität kommt es, wie aus der Ableitung von Gl. (4.56) hervorgeht, auf die *gesamte Teilchenzahl* in der Lösung an. Stellt man z.B. eine wässrige Lösung (Konzentration c) des Salzes Na_2SO_4 her, das in Wasser völlig in die Ionen Na^+ und SO_4 dissoziiert, so ist die Osmolarität dieser Lösung dreimal so groß wie ihre Konzentration:

$$\sum c_i = c_{\text{Na}^+} + c_{\text{SO}_4^{2-}} = 2c + c = 3c.$$

Trennt eine semipermeable Membran eine Lösung' (Osmolarität $\sum c_i'$) von einer Lösung'' (Osmolarität $\sum c_i''$), so tritt bei verschwindendem Lösungsmitteltransport wiederum eine Druckdifferenz auf. Bezeichnet man den Überdruck von Lösung' gegenüber von Lösung'' als $\Delta\pi$, so gilt:

$$\Delta\pi = \left(\sum c_i'' - \sum c_i' \right) RT. \quad (4.60)$$

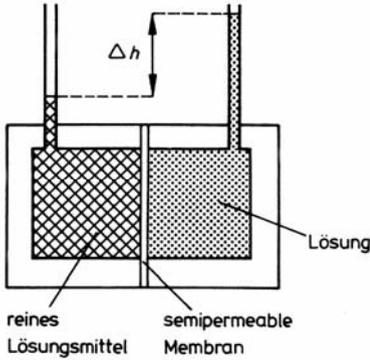


Abb. 4.12. Osmometer zur Messung des osmotischen Druckes einer Lösung

Messung des osmotischen Druckes

Ein einfaches Verfahren zur Messung des osmotischen Druckes ist in Abb. 4.12 dargestellt (*Osmometer*). Man misst nach Gleichgewichtseinstellung die Höhendifferenz Δh zwischen dem Flüssigkeitsstand auf der Seite der Lösung und der Seite des reinen Lösungsmittels. Ist ρ die Dichte der Lösung und g die Erdbeschleunigung, so ist der osmotische Druck π gegeben durch:

$$\pi = \rho g \Delta h. \quad (4.61)$$

Bei einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ und einer Dichte von $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ würde die Steighöhe $\Delta h \approx 25 \text{ cm}$ betragen; Messungen des osmotischen Druckes lassen sich also noch bei recht kleinen Konzentrationen empfindlich durchführen. Meerwasser besitzt eine Osmolarität von etwa 1 M und würde eine Steighöhe von etwa 250 m ergeben.

Ultrafiltration

Legt man auf der Seite der Lösung einen äußeren Überdruck ΔP an, der größer als der osmotische Druck π der Lösung ist, so wird durch die semipermeable Membran hindurch reines Lösungsmittel ausgepresst (Abb. 4.13). Diesen Vorgang bezeichnet man als *Ultrafiltration* oder als *umgekehrte Osmose* (Anwendung: Meerwasserentsalzung).

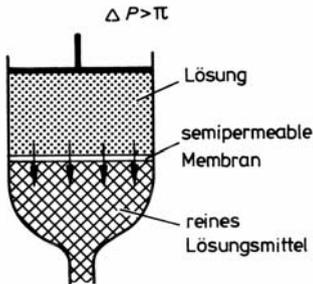
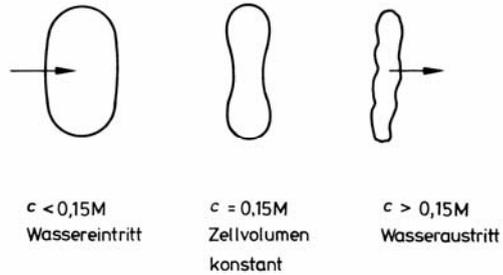


Abb. 4.13. Ultrafiltration

Abb. 4.14. Osmotisches Verhalten von Erythrocyten in wässrigen NaCl-Lösungen der Konzentration c



Biologische Bedeutung osmotischer Erscheinungen

Die Membranen der meisten Zellen sind für Wasser verhältnismäßig gut permeabel und für viele gelöste Stoffe nahezu impermeabel. In vielen Fällen verhält sich daher eine Zelle wie ein (fast) ideales Osmometer. Die Osmolarität des Cytoplasmas menschlicher Erythrocyten beträgt etwa 0,30 M. Bringt man einen Erythrocyten in eine wässrige NaCl-Lösung der Konzentration 0,15 M (Osmolarität etwa 0,30 M), so behält die Zelle ihre Gestalt bei (die Erythrocytenmembran ist für NaCl nahezu impermeabel); in einer konzentrierteren Lösung schrumpft die Zelle, in einer verdünnteren Lösung schwillt sie an bis zur Hämolyse (Abb. 4.14). Eine Lösung, in welcher der Wassergehalt der Zelle konstant bleibt, nennt man **isotonisch**. Die Tatsache, dass die Osmolarität isotonischer Salzlösungen meist von der Osmolarität des Cytoplasmas etwas abweicht, hängt mit sekundären Effekten zusammen, die hier ohne Belang sind.

Die Wasserpermeabilität der Zellmembran stellt Süßwasser-Organismen vor erhebliche Probleme. Pflanzenzellen und Bakterien besitzen außerhalb der eigentlichen Zellmembran eine weitmaschige, mechanisch sehr stabile Stützmembran, welche Druckdifferenzen von mehreren bar standhalten kann (Turgor). Manche Süßwasser-Protozoen (z.B. Amöben) scheiden unter Aufwand von Stoffwechselenergie das ins Cytoplasma eingedrungene Wasser mit Hilfe von Flüssigkeitsvakuolen wieder ins Medium aus.

Höhere Organismen besitzen komplizierte osmotische Regelsysteme (Konstanthaltung des Blutvolumens und des Wassergehaltes von Geweben, Konzentrationsvorgänge in der Niere usw.). So enthält die Plasmamembran der Sammelrohrzellen in der Niere eine variable Anzahl von speziellen Proteinen, die als Wasserkanäle (Aquaporine) die Durchlässigkeit der Membran für Wasser (Wasserpermeabilität) erhöhen. Die Konzentration dieser Kanäle wird durch das im Hypothalamus gebildete antidiuretische Hormon ADH gesteuert (s. Lehrbücher der Physiologie).

4.4.8 Wasserpotential Ψ und Wasserhaushalt von Pflanzen

Das chemische Potential μ_w des Wassers spielt beim Wasserhaushalt der Pflanzen eine wichtige Rolle (vgl. Schopfer u. Brennicke 1999). Bei den folgenden Erörterungen gehen wir von den Abschn. 4.4.6 und 4.4.7 aus und schreiben sinngemäß $\mu_L = \mu_w$. Entsprechend Gl. (4.46) ist das chemische Potential des Wassers in einer verdünnten Lösung gegeben durch:

$$\mu_w \equiv \mu_w^0 + RT \ln(P_w / P_w^0) = \mu_w^0 + RT \ln x_w. \quad (4.62)$$

μ_w^0 ist das chemische Potential von reinem Wasser, P_w der Wasserdampfdruck über der Lösung, P_w^0 der Wasserdampfdruck über reinem Wasser und x_w der Molbruch von Wasser in der Lösung.

Das **Wasserpotential** Ψ ist definiert als das auf den Referenzwert μ_w^0 (bei 1 bar und 298 K) bezogene chemische Potential μ_w des Wassers, dividiert durch das Molvolumen \bar{V}_w^0 von reinem Wasser:

$$\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mu_w - \mu_w^0}{\bar{V}_w^0}. \quad (4.63)$$

Ψ hat, wie man sich leicht überlegt, die Dimension eines Druckes. Entsprechend der Definition von μ_w^0 ist der Nullpunkt der Ψ -Skala durch reines Wasser bei 25 °C und 1 bar gegeben. Ersetzt man in Gl. (4.63) die Differenz $(\mu_w - \mu_w^0)$ der chemischen Potentiale unter Verwendung von Gl. (4.62) durch $RT \ln x_w$ sowie $\ln x_w$ gemäß Gl. (4.54) durch $-\bar{V}_L^0 \pi / RT$, so folgt:

$$\Psi = -\pi. \quad (4.64)$$

Für eine unter Atmosphärendruck ($P = 1$ bar) stehende Lösung entspricht das Wasserpotential Ψ somit dem negativen osmotischen Druck π der Lösung.

Steht die Lösung nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter dem Überdruck ΔP , so folgt aus Gl. (4.63) der allgemeinere Zusammenhang:

$$\Psi = -\pi + \Delta P. \quad (4.65)$$

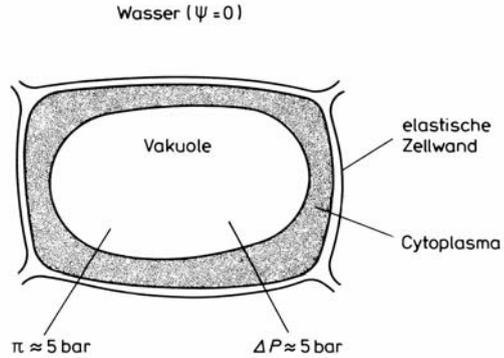
Die Ableitung dieser Gleichung erfolgt analog zu jener von Gl. (4.64), wobei zu beachten ist, dass für die Differenz der chemischen Potentiale des reinen Lösungsmittels beim Überdruck ΔP bzw. bei 1 bar:

$$[\mu_w^0(\Delta P) - \mu_w^0(1 \text{ bar})] = \bar{V}_w^0 \Delta P$$

gilt (s. Gl. 4.53).

Ist (bei $T = 298$ K) der Überdruck gleich dem osmotischen Druck ($\Delta P = \pi$), so besitzt das Wasserpotential nach Gl. (4.65) den Wert null. Hieraus folgt nach Gl. (4.63) $\mu_w = \mu_w^0$, d.h. die Lösung steht im Gleichgewicht mit reinem Wasser. Dies ist in Abb. 4.11 dann der Fall, wenn die Lösung rechts unter dem Überdruck $P'' - P' = \pi$ steht (wobei $P = 1$ bar). $\Psi = 0$ charakterisiert somit den Gleichgewichtszustand der Lösung in Kontakt mit reinem Wasser unter Standardbedingungen.

Abb. 4.15. Pflanzenzelle im Gleichgewicht mit Wasser. Der osmotische Druck π des Zellsaftes wird kompensiert durch den Turgordruck ΔP , so dass das Wasserpotential im Zellinneren in der Nähe von 0 liegt. Vakuole und Cytoplasma besitzen denselben osmotischen Druck



Steht die Lösung unter Atmosphärendruck ($\Delta P = 0$), so ist das Wasserpotential negativ, und zwar umso stärker, je konzentrierter die Lösung ist. Dies folgt direkt aus Gl. (4.64) in Verbindung mit Gl. (4.56). Danach hat eine Lösung der Osmolarität 1 M bei 25 °C ein Wasserpotential von $\Psi = -24,8 \text{ bar}$.

Der Zellsaft der Süßwasseralge *Nitella* besitzt einen osmotischen Druck von $\pi \approx 5,1 \text{ bar}$. Dieser osmotische Druck wird durch einen Turgordruck (so wird der in der Vakuole herrschende Überdruck bezeichnet) von $\Delta P \approx 5,1 \text{ bar}$ kompensiert, sodass der Zellsaft gemäß Gl. (4.65) ein Wasserpotential in der Nähe von 0 bar besitzt und somit im Gleichgewicht mit dem Außenmedium steht (vgl. Abb. 4.15).

Bedingt durch Kapillarkräfte und durch das Quellverhalten von Bodenkolloiden (Ton) liegt Wasser im Boden zum Teil in gebundener Form vor. Es besitzt daher ein kleineres chemisches Potential μ_w und (nach Gl. 4.63) einen stärker negativen Ψ -Wert, als man aufgrund der Konzentration gelöster Stoffe erwarten würde. Man berücksichtigt dies durch Einführung eines *Matrixpotentials* $-\tau$ und schreibt:

$$\Psi = -\pi + \Delta P - \tau. \quad (4.66)$$

Das Matrixpotential $-\tau$ kann (wenigstens im Prinzip) durch Messung des Gleichgewichts-Dampfdruckes P_w über der betreffenden Bodenprobe bestimmt werden (s. unten, Gl. 4.67).

Stark negative Werte des Matrixpotentials können vorliegen, wenn ein Wasserbindendes Material wesentlich weniger als die maximal mögliche Menge an Wasser enthält. So kann das Restwasser in einem fast trockenen Samen ein Wasserpotential von $\Psi \leq -1000 \text{ bar}$ besitzen. In Kontakt mit Wasser gebracht, quillt der Samen unter Wasseraufnahme stark auf.

Die Bedeutung des Wasserpotentials bei der Beschreibung des Wasserhaushaltes von Pflanzen ergibt sich daraus, dass im System Boden/Pflanze/Atmosphäre das Wasser sich stets in Richtung abnehmender Ψ -Werte bewegt (Abb. 4.16). Gut durchfeuchteter Boden besitzt ein Wasserpotential in der Gegend von -1 bar . Bei Austrocknung des Bodens sinkt Ψ ab. Unterhalb von etwa -15 bar können Wurzeln kein Wasser mehr aufnehmen; die Blätter welken dann selbst bei feuchter Atmo-

sphäre. Dies deutet darauf hin, dass das Wasserpotential in den Blattzellen etwa -15 bar beträgt. (Die Blätter von Wüstenpflanzen können Wasserpotentiale bis herab zu -100 bar aufweisen.) Bei einem Wasserpotential von -15 bar enthält ein Tonboden immer noch etwa 20 Gewichtsprozent an Wasser, ein Sandboden 2-3%. Ein großer Sprung des Wasserpotentials tritt meist beim Übergang von den Parenchymzellen des Blattes zur Atmosphäre auf. Für Luft von 50% relativer Feuchtigkeit ($P_w / P_w^0 = 0,5$) erhält man $\Psi \approx -940$ bar (vgl. Abb. 4.16). Dies folgt unmittelbar unter Anwendung der nachfolgenden Gl. (4.67), die aus den Gln. (4.62) und (4.63) hervorgeht:

$$\Psi = \frac{RT}{V_w^0} \ln \frac{P_w^0}{P_w}, \quad (4.67)$$

d.h. für $T = 298$ K: $\Psi = -(1370 \text{ bar}) \ln(P_w / P_w^0)$.

Die **Messung** des Wasserpotentials eines pflanzlichen oder tierischen Gewebes kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Das genaueste Verfahren (das aber einen hohen Messaufwand erfordert) besteht in der Anwendung von Gl. (4.67), d.h. in der Bestimmung des Wasserdampf-Partialdrucks P_w über dem Gewebe. Hierzu wird die Gewebeprobe in einen auf mindestens $0,01$ °C genau thermostatierten Metallblock eingeschlossen und P_w in der mit der Probe im Gleichgewicht stehenden Gasphase gemessen (durch Bestimmung der Kondensationstemperatur mit Hilfe eines Mikro-Thermoelements).

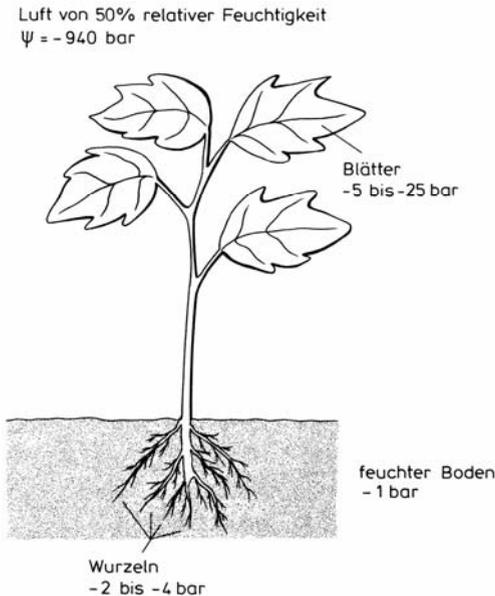


Abb. 4.16. Typische Werte des Wasserpotentials Ψ im System Boden/Pflanze/Luft. (Nach Schopfer u. Brennicke 1999)

4.4.9 Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

Dampfdruckerhöhung ΔP und osmotischer Druck π sind Eigenschaften von Lösungen, die nur von der Teilchenzahl des gelösten Stoffes abhängen (*kolligative Eigenschaften*). Weitere kolligative Eigenschaften von Lösungen sind die **Gefrierpunktserniedrigung** ΔT_F und die **Siedepunktserhöhung** ΔT_B . Der Zusammenhang zwischen ΔP , ΔT_F und ΔT_B wird ersichtlich anhand der Dampfdruckkurven des Lösungsmittels. In Abb. 4.17 ist als Beispiel der Dampfdruck über Eis, Wasser und wässriger Lösung schematisch als Funktion der Temperatur dargestellt. Am Schnittpunkt der Dampfdruckkurve $P_s(T)$ von Eis mit der Dampfdruckkurve $P_0(T)$ von Wasser befinden sich Eis und Wasser im Gleichgewicht; die entsprechende Temperatur ist der Gefrierpunkt T_F von reinem Wasser. Wie sich allgemein zeigen lässt, verläuft in der Nähe von T_F die Dampfdruckkurve des Festkörpers (Eis) steiler als die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit (Wasser). Ferner ist, wie wir früher (s. 4.4.5) gesehen hatten, der Dampfdruck $P(T)$ über der Lösung um den Betrag der Dampfdruckerniedrigung (ΔP) kleiner als $P_0(T)$. Dementsprechend schneidet $P(T)$ die Kurve $P_0(T)$ bei einer Temperatur, die unterhalb von T_F liegt; anders ausgedrückt: **der Gefrierpunkt** einer Lösung ist um einen Betrag ΔT_F gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels **erniedrigt**.

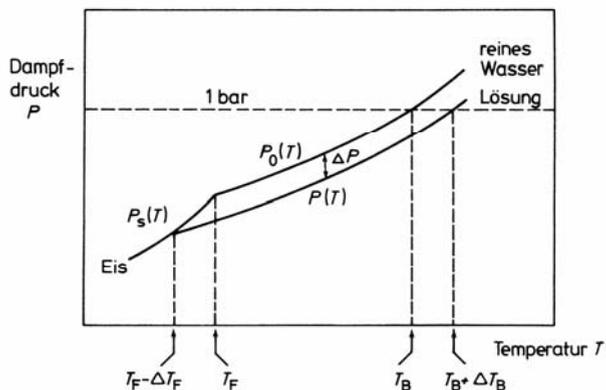
Der **Siedepunkt** T_B des reinen Lösungsmittels ist die Temperatur, bei der $P_0(T)$ den Wert des Atmosphärendrucks (1 bar) erreicht. Wegen $P(T) < P_0(T)$ ist der Siedepunkt der Lösung um einen Betrag ΔT_B gegenüber T_B **erhöht** (Abb. 4.17). ΔT_B hängt vom Molenbruch x_A der gelösten Substanz sowie von der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_v \bar{H}$ des Lösungsmittels ab. Es gilt:

$$\Delta T_B = x_A \frac{RT_B^2}{\Delta_v \bar{H}}. \quad (4.68)$$

(Für den Beweis dieser Beziehung s. Lehrbücher der Thermodynamik.)

Ganz entsprechend kann die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_F mit Hilfe der molaren Schmelzenthalpie $\Delta_v \bar{H}$ berechnet werden:

Abb. 4.17. Dampfdruck von Eis $P_s(T)$, von Wasser $P_0(T)$ und von wässriger Lösung $P(T)$ als Funktion der Temperatur T (schematisch)



$$\Delta T_F = x_A \frac{RT_F^2}{\Delta_S \bar{H}}. \quad (4.69)$$

Gefrierpunktniedrigung ΔT_F , Siedepunktserhöhung ΔT_B , Dampfdruckerniedrigung ΔP und osmotischer Druck π sind Eigenschaften von Lösungen, die in einem engem, inneren Zusammenhang stehen. Um dies zu verdeutlichen, vergleichen wir die Beziehung (4.68) und (4.69) noch einmal mit den früher hergeleiteten Ausdrücken für ΔP und π [Gln. (4.43) und (4.55)]:

$$\Delta P = x_A P_0, \quad \pi = x_A \frac{RT}{\bar{V}_L^0}$$

Alle vier Größen ΔT_F , ΔT_B , ΔP und π sind dem Molenbruch x_A des gelösten Stoffes proportional. In ähnlicher Weise, wie eine Messung von $\Delta P/P_0$ zur Bestimmung der Molmasse M_A der gelösten Substanz herangezogen werden kann, lässt sich M_A auch durch Messung einer der anderen Größen ΔT_F , ΔT_B oder π bestimmen. Zum Vergleich geben wir die Größen der einzelnen Effekte für 1-molare wässrige Lösungen bei 25 °C an (unter der Annahme idealen Verhaltens):

$\Delta P/P_0$	π	ΔT_F	ΔT_B
$2 \cdot 10^{-2}$	25 bar	1,9 °C	0,51 °C.

Wie man sieht, sind $\Delta P/P_0$, ΔT_F und ΔT_B bei verdünnten Lösungen sehr klein, während sich der osmotische Druck π mit wesentlich höherer Empfindlichkeit messen lässt.

4.5 Phasengleichgewichte von Mehrstoffsystemen

Wir haben in Abschn. 3.2 Phasengleichgewichte von Einstoffsystemen betrachtet wie z.B. das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. In den folgenden Abschnitten sollen diese Erkenntnisse, dem Thema des vorliegenden Kapitels entsprechend, auf Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen erweitert werden.

4.5.1 Phasenregel

Wir betrachten im Folgenden heterogene Systeme, die aus mehreren homogenen Bereichen, den Phasen, bestehen. Ein Stoff, dessen Menge im System unabhängig von der Menge anderer Stoffe variiert werden kann, nennt man **Komponente**. Eine wässrige NaCl-Lösung enthält demnach die beiden Komponenten H_2O und NaCl. Na^+ und Cl^- sind keine getrennten Komponenten, weil ihre Mengen wegen der Elektroneutralitätsforderung nicht unabhängig eingestellt werden können. Das in

Abb. 4.18. Gleichgewicht eines Systems aus 2 Komponenten (Wasser und Benzol) und 4 Phasen (Feststoff Eis, Flüssigkeiten Benzol und Wasser, sowie Gasphase aus Wasserdampf u. Benzoldampf)

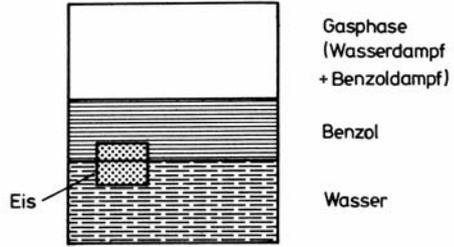


Abb. 4.18 dargestellte System enthält vier Phasen (eine feste, zwei flüssige und eine gasförmige Phase) und zwei Komponenten (Wasser und Benzol).

Zur Beschreibung derartiger Mehrphasensysteme wählt man die folgenden intensiven Zustandsvariablen: Druck P , Temperatur T und die Molenbrüche x_i der einzelnen Komponenten in jeder Phase. Unter der Zahl der Freiheitsgrade versteht man die Zahl der Zustandsvariablen, die man unabhängig voneinander variieren kann, ohne dass eine der Phasen verschwindet.

Beispiel: Bei dem in Abb. 4.19 dargestellten Einkomponentensystem kann man die Temperatur T frei wählen, wobei aber dann der Druck P festgelegt ist (würde man versuchen, bei festem T den Druck zu variieren, so würde entweder die flüssige oder die gasförmige Phase verschwinden); das System hat also *einen* Freiheitsgrad. Fordert man, dass das System zusätzlich noch Eis enthalten soll, so sind T und P festgelegt (Tripelpunkt des Wassers), das System hat *keinen* Freiheitsgrad.

Während in diesen einfachen Fällen das Verhalten des Systems leicht überschaubar ist, werden bei Systemen mit mehreren Phasen und Komponenten die Verhältnisse oft recht unübersichtlich. Kann man z.B. ein System aufbauen, in welchem Eis, festes NaCl, gesättigte wässrige NaCl-Lösung und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht stehen? Hier hilft die von **J. W Gibbs** hergeleitete allgemeingültige **Phasenregel**:

$$v = N - \alpha + 2; \quad (4.70)$$

v : Zahl der Freiheitsgrade,
 N : Zahl der Komponenten,
 α : Zahl der Phasen.

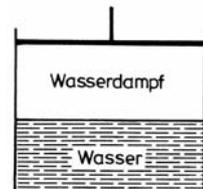


Abb. 4.19. Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf

Beispiele:

a) Bei der Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel auf das in Abb. 4.19 skizzierte System wäre $N = 1$ und $\alpha = 2$ zu setzen, sodass die Zahl der Freiheitsgrade sich zu $\nu = 1 - 2 + 2 = 1$ ergibt, wie zu erwarten war. Verlangt man, dass Eis als weitere Phase im System vorkommt, so ist $\nu = 1 - 3 + 2 = 0$.

b) Bei der oben gestellten Frage (Gleichgewicht zwischen Eis, festem NaCl, gesättigter NaCl-Lösung, Wasserdampf) wäre $N = 2$ (H_2O , NaCl) und $\alpha = 4$ (Eis, festes NaCl, gesättigte Lösung, Dampf), sodass $\nu = 2 - 4 + 2 = 0$. Das System ist also existenzfähig, allerdings nur bei einem einzigen Wertepaar von P und T .

Die thermodynamische Begründung der Gibbs'schen Phasenregel soll hier nur kurz skizziert werden:

Die Gesamtzahl Z der Variablen des Systems entspricht $2 + N\alpha$. Sie setzt sich aus Temperatur, Druck sowie den Molenbrüchen x_i^k der N Komponenten ($i = 1 - N$) in den α Phasen ($k = 1 - \alpha$) zusammen. Die Zahl der **unabhängigen** Zustandsvariablen (d.h. die Zahl der Freiheitsgrade ν) ergibt sich aus der Gesamtzahl Z der Variablen minus der Zahl an Beziehungen zwischen den Variablen des Systems. Hierzu zählen α Gleichungen vom Typ der Gl. (1.13) (Summe der Molenbrüche aller Komponenten in einer Phase gleich 1) sowie $N(\alpha-1)$ Gleichgewichtsbedingungen vom Typ der Gl. (4.34). Diese Gleichung muss für jede der N Komponenten und für jedes Paar i und k der α Phasen gelten. Insgesamt hat man somit $\alpha + N(\alpha-1)$ Gleichungen zwischen den Variablen, sodass sich die Zahl der Freiheitsgrade zu $\nu = (2 + N\alpha) - (\alpha + N(\alpha-1)) = N - \alpha + 2$ ergibt (s. Gl. 4.70).

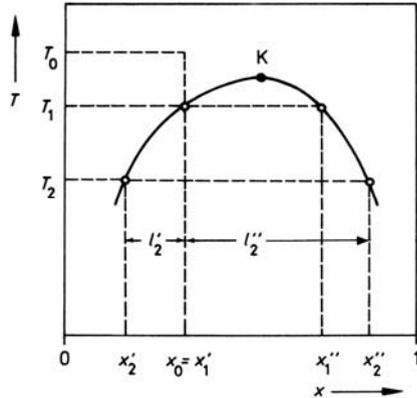
4.5.2 Phasengleichgewichte einfacher Zweikomponentensysteme

Selbst bei Systemen aus nur zwei Komponenten können die Phasengleichgewichte recht kompliziert werden. Wir beschränken uns im Folgenden auf drei einfache Fälle.

Zwei flüssige Phasen

Methanol und n-Hexan sind zwei Flüssigkeiten, die oberhalb von 32 °C in jedem Verhältnis mischbar sind. Kühlt man eine Mischung der beiden Komponenten ab, so beobachtet man bei einer bestimmten Temperatur eine Entmischung in eine methanolreiche und in eine hexanreiche Phase. Die Zusammensetzung der beiden Phasen ist allein durch die Temperatur gegeben, doch hängt das **Volumenverhältnis** der Phasen von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung ab. Diese Verhältnisse gibt man im **Phasendiagramm** wieder (Abb. 4.20), welches das Verhalten des Systems bei konstantem Druck mit Hilfe zweier Variablen, der Temperatur T und des Molenbruches $x = x_B$ der einen Komponente (B) beschreibt (der Molenbruch der zweiten Komponente A ist natürlich durch $x_A = 1 - x_B$ festgelegt).

Abb. 4.20. Isobares Entmischungsdia-
gramm eines flüssigen Zweikomponenten-
systems ($x = x_B$ ist der Molenbruch der
Komponente B)



Kühlt man, ausgehend von der Temperatur T_0 , eine Mischung der Zusammensetzung x_0 ab, so trennt sich bei der Temperatur T_1 das System in zwei Phasen. Die eine Phase ($''$), die zunächst (bei T_1) nur als Spur vorhanden ist, hat die Zusammensetzung x_1'' , die andere Phase ($'$) ist in Zusammensetzung und Volumen praktisch noch mit der Ausgangsmischung identisch ($x_1' = x_0$). Kühlt man weiter ab auf T_2 , so wächst die Phase $''$ auf Kosten der Phase $'$, wobei die Zusammensetzung der beiden Phasen durch x_2' und x_2'' gegeben ist. Im Laufe weiterer Abkühlung wird Phase $'$ immer reicher an A, Phase $''$ immer reicher an B. Die Abszisse des Phasendiagramms dient also gleichzeitig zur Angabe des mittleren Molenbruches x des Gesamtsystems wie auch zur Angabe der Molenbrüche x' und x'' der beiden koexistierenden Phasen. Den Punkt K im Phasendiagramm, in dem die beiden Äste der Entmischungskurve zusammenstoßen, nennt man den **kritischen Entmischungspunkt**. In der Nähe dieses Punktes unterscheiden sich die beiden koexistierenden Phasen nur minimal in ihrer Zusammensetzung.

Die **Mengen** der beiden Phasen beschreibt man zweckmäßigerweise durch Einführung der Stoffmengen n' (Phase $'$) und n'' (Phase $''$):

$$n' = n'_A + n'_B; \quad n'' = n''_A + n''_B.$$

Wie man zeigen kann, ist das Mengenverhältnis der Phasen gegeben durch das „**Hebelarmprinzip**“ (Abb. 4.20; Temperatur T_2): $n'_2 / n''_2 = l''_2 / l'_2$. Bei einer beliebigen Temperatur T gilt entsprechend:

$$\frac{n'}{n''} = \frac{l''}{l'} \tag{4.71}$$

Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit in beiden Phasen

Hier betrachten wir ein Zweikomponentensystem, das sowohl in flüssigem wie in festem Zustand in allen Verhältnissen mischbar ist. Ein derartiger Fall ist z.B. durch das System Silber/Gold gegeben. Das entsprechende Phasendiagramm ist in Abb. 4.21 dargestellt.

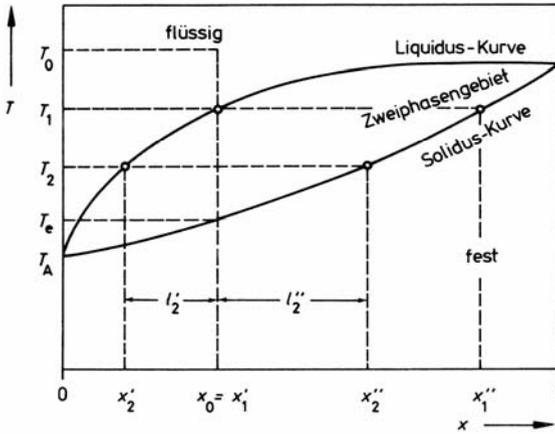


Abb. 4.21. Isobares Schmelzdiagramm eines Zweikomponentensystems bei völliger Mischbarkeit in beiden Phasen (T_A , T_B = Schmelzpunkte der reinen Komponenten A und B; x = Molenbruch der Komponente B)

Wir nehmen an, dass bei der Temperatur T_0 eine flüssige Mischung von A und B der Zusammensetzung x_0 vorliegt. Kühlt man die Mischung ab, so scheidet sich bei T_1 die erste Spur einer festen Phase ab; diese hat die Zusammensetzung x_1'' . Bei weiterer Abkühlung auf T_2 nimmt die Menge der festen Phase zu; sie hat jetzt die Zusammensetzung x_2'' , während die verbleibende flüssige Phase die Zusammensetzung x_2' aufweist, usw. Die Temperatur T_e markiert das Ende des Erstarrungsvorgangs; dort liegt nämlich die feste Phase wieder in der Ausgangszusammensetzung x_0 vor. Man nennt die obere Kurve, welche die Zusammensetzung der koexistierenden Flüssigkeit angibt, die **Liquidus-Kurve**; die untere Kurve beschreibt die Zusammensetzung der koexistierenden Festkörper und heißt **Solidus-Kurve**. Die Stoffmengen n' und n'' sind wieder durch das Hebelarmprinzip gegeben (Abb. 4.21): $n'/n'' = l''/l'$.

Entmischungsvorgänge der hier geschilderten Art wurden für Lipide nachgewiesen, die im Aufbau biologischer Membranen beteiligt sind.

Schmelzgleichgewicht bei vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und völliger Entmischung in der festen Phase

Das Schmelzdiagramm für diesen Fall, der z.B. bei dem System Blei/Silber vorliegt, ist in Abb. 4.22 dargestellt.

Kühlt man, ausgehend von der Temperatur T_0 , eine flüssige Mischung der Zusammensetzung x_0 ab, so bilden sich bei der Temperatur T_1 die ersten Kristalle der Komponente A. Bei weiterem Abkühlen auf T_2 scheidet sich mehr festes A aus, wobei die verbleibende Flüssigkeit an A verarmt und die Zusammensetzung x_2' annimmt. Das Verhältnis der Stoffmenge n_A der festen Phase zur gesamten Stoffmenge $n' = n'_A + n'_B$ der flüssigen Phase ist wieder durch das Hebelarmprinzip gegeben (Abb. 4.22):

$$n_A / n' = l^A / l'.$$

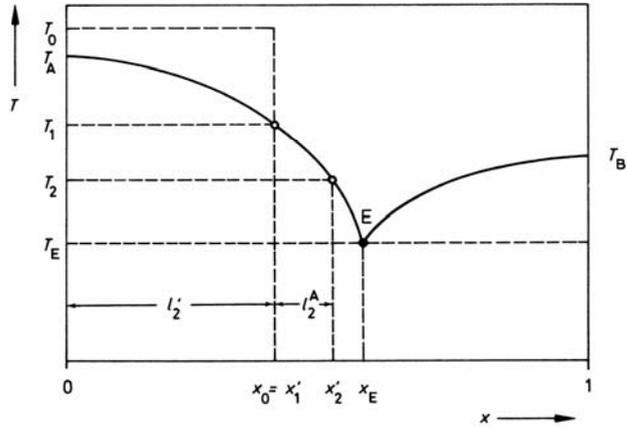


Abb. 4.22. Isobares Schmelzdiagramm eines Zweikomponentensystems bei völliger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und völliger Entmischung in der festen Phase (T_A , T_B = Schmelzpunkte der reinen Komponente A und B; x = Molenbruch der Komponente B). E ist der eutektische Punkt

Durch die Ausscheidung von festem A ist der Molenbruch von B in der Flüssigkeit so angestiegen, dass bei der „*eutektischen Temperatur*“ T_E nun auch B sich ausscheidet. Am eutektischen Punkt E stehen daher drei Phasen (festes A, festes B und eine flüssige Phase) miteinander im Gleichgewicht. Aus der Phasenregel ($N = 2$, $a = 3$) folgt, dass dort das System nur *einen* Freiheitsgrad hat, d.h. bei gegebenem Druck sind die Temperatur T_E und die eutektische Zusammensetzung x_E festgelegt. Weiterer Wärmeentzug führt dann dazu, dass sich aus der Flüssigkeit bei konstant bleibendem T_E und x_E festes A und festes B in konstantem Verhältnis abscheiden. Unterhalb von T_E liegt das System als Gemenge von A- und B-Kristallen vor. Für $x_0 > x_E$ erfolgt zuerst eine Ausscheidung von Kristallen der Komponente B, wobei die obige Überlegung analog anzuwenden ist.

Weiterführende Literatur zu „Mehrkomponentensystemen“

Florey E (1970) Lehrbuch der Tierphysiologie. Thieme, Stuttgart, Kap. 5 (Osmoregulation)

Haase R (1956) Thermodynamik der Mischphasen. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg

Klinke R, Silbernagl S (2000) Lehrbuch der Tierphysiologie. Thieme, Stuttgart, Kap. 13 (Osmoregulation.)

Moore WJ (1990) Grundlagen der Physikalischen Chemie. de Gruyter, Berlin 1990 (Aktivitätskoeffizient)

Schopfer P Brennicke A (1999) Pflanzenphysiologie, 5. Aufl. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg. Kap. 3 und 26 (Wasserpotential)

Wedler G (2004) Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley-VCH, Weinheim (Phasengleichgewichte)

Übungsaufgaben zu „Mehrkomponentensysteme“

4.1 Wie groß ist der Molenbruch x_g der Glucose in einer 10^{-3} -molaren wässrigen Glucoselösung? (In einer hochverdünnten Lösung ist die molare Konzentration des Lösungsmittels nahezu gleich wie im reinen Lösungsmittel.) Molmasse von Wasser: 18 g mol^{-1} ; Dichte von Wasser: $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.

4.2 Beim Auflösen von $0,1 \text{ mol NaCl}$ in 1 kg reinem Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhält man ein Endvolumen von $1003,9 \text{ cm}^3$. Wie groß ist das partielle Molvolumen \bar{V}_2 von NaCl in der Lösung? Das partielle Molvolumen des Wassers in der verdünnten Lösung kann näherungsweise dem partiellen Molvolumen \bar{V}_1^0 von reinem Wasser gleichgesetzt werden. Dichte von Wasser bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $\rho = 0,998 \text{ g cm}^{-3}$.

4.3 Bei einer Änderung der Zusammensetzung einer Lösung ändern sich die partiellen Molvolumina \bar{V}_i . Zeigen Sie, dass für eine infinitesimalen Änderung ($n_1 \rightarrow n_1 + dn_1, n_2 \rightarrow n_2 + dn_2, \dots, n_k \rightarrow n_k + dn_k$) folgende Beziehung gilt:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + \dots + n_k d\bar{V}_k = 0.$$

4.4 Man leite mit Hilfe der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für Systeme mit variablen Stoffmengen eine Beziehung für die Änderung dH der Enthalpie des Systems ab.

4.5 Wie groß ist die Änderung (in J mol^{-1}) des chemischen Potentials von reinem Wasser bei isothermer Kompression von 1 auf 2 bar? (Wasser kann hier als inkompressibel angenommen werden.) Molvolumen von Wasser: $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

4.6 Eine wässrige Saccharoselösung der Konzentration 1 M wird auf die Endkonzentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ verdünnt. Um welchen Betrag ändert sich dabei das chemische Potential der Saccharose? Der Aktivitätskoeffizient der Saccharose bei der Konzentration 1 M beträgt 1,25; bei der Endkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ kann die Lösung als ideal verdünnt angenommen werden ($T = 300 \text{ K}$).

4.7 In ein flüssiges Zweiphasensystem, das aus 1000 cm^3 Wasser und 100 cm^3 Benzol besteht, wird 1 g Phenol gebracht. Der Verteilungskoeffizient von Phenol beträgt $\gamma = c_{\text{Benzol}}/c_{\text{Wasser}} = 2,0$. Wie viel Gramm Phenol befinden sich nach Gleichgewichtseinstellung in der Benzolphase? Volumenänderungen durch die Zugabe und Verteilung des Phenols sind vernachlässigbar.

4.8 Bei der Überführung von 1 mol n-Butan [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$] von einer Kohlenwasserstoff-Phase in eine wässrige Phase muss dem Zweiphasensystem unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}, P = 1 \text{ bar}$) eine freie Enthalpie von $\Delta G_0 = 25,2 \text{ kJ/mol}$ zugeführt werden. Für jede weitere CH_2 -Gruppe des n-Alkans steigt ΔG_0 um etwa $3,7 \text{ kJ/mol}$ an. Stellen Sie den Verteilungskoeffizienten $\gamma = c_{\text{Wasser}}/c_{\text{Kohlenstoff}}$ für die

Reihe der n-Alkane als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans graphisch dar.

Hinweis: Es ist günstig, für γ eine logarithmische Ordinaten-Skala zu wählen.

4.9 Blutplasma besitzt gegenüber reinem Wasser einen osmotischen Druck von etwa 7,7 bar. Wie viel Gramm NaCl muss man (unter der Annahme idealen Verhaltens) in 1 l Wasser auflösen, um eine mit Blutserum isoosmolare Lösung zu erhalten? (Molmasse von NaCl: $58,4 \text{ g mol}^{-1}$; $T = 300 \text{ K}$).

4.10 Eine wässrige Lösung, welche 5 g/l eines Polysaccharids gelöst enthält, besitzt bei 278 K einen osmotischen Druck von $3,24 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Man berechne unter der Annahme idealen Verhaltens die Molmasse M des Polysaccharids. Um wie viel Prozent ist der Dampfdruck der Lösung gegenüber dem Dampfdruck von reinem Wasser erniedrigt?

4.11 Man wende die Gibbs'sche Phasenregel auf folgende Systeme an und bestimme die Zahl der unabhängig variierbaren intensiven Zustandsvariablen des Systems:

- a) eine gasförmige Mischung von Wasser und Ethanol;
- b) Eis in einer Lösung von Ethanol und Wasser;
- c) Eis und festes NaCl in Kontakt mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung.