Anwendungsbeispiele

a) Dampfdruck

Gleichgewicht:

$G(T,p) \overset{!}{=} \text{Min.}$ geg. T $\Longrightarrow$ Dampfdruck $p = P(T)$

gesamte Gibbs'sche freie Energie: $G = N'g' + N''g''$

g', g'' molare Gibbs'sche freie Energie = chem. Pot.

zulässige Variationen aus dem Gleichgewicht:

$\boxed{\Delta N' + \Delta N'' = 0}$ durch Verdampfen bei konst. Dampfdruck

$$\Delta G = g'\Delta N' + g''\Delta N'' = (g' - g'')\Delta N' \overset{!}{=} 0 \quad (\text{da } G = \text{Min.})$$

$$\Rightarrow \quad g'(T, P(T)) \overset{!}{=} g''(T, P(T))$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p &= -s \quad \text{molare Entropie} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T &= v \quad \text{Molvolumen} \end{aligned}\right\} \; dg = -s\,dT + v\,dp$$

$g' = g'' \Rightarrow -(s''-s')\,dT + (v''-v')\,dp = 0$

$p = P(T)$: $\boxed{\dfrac{dP}{dT} = \dfrac{s''-s'}{v''-v'}}$ Clausius-Clapeyron-Gl.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{(v''-v')T}$$

mit der molaren Verdampfungswärme $q := (s''-s')T$

Anwendung auf idealen Gas (weit weg vom krit. Pkt.) $v'' = \dfrac{RT}{P(T)} \gg v'$ (Flüss.)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{RT^2}P$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{q}{RT^2}\,dT \Rightarrow \boxed{P(T) = C e^{-\frac{q}{RT}}}$$

Dampfdruck eines idealen Gases ($q>0$, falls Wärme dem System zur Verdampfung zugeführt)

b) Dampfdruck von Tröpfchen

Bisher: ebene Phasengrenzfläche
jetzt: gekrümmte " $\Rightarrow$ zusätzl. Arbeit bei Vergrößerung der Oberfläche $d\omega$:
$\delta W = \sigma\, d\omega$
(σ Oberflächenspann.)

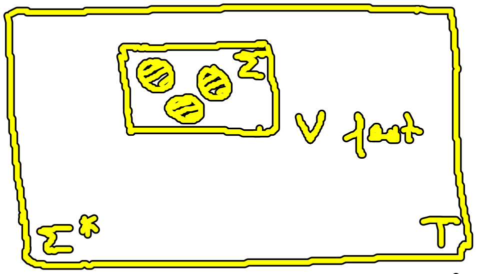
kugelförmiges Tröpfchen:

$$\left.\begin{aligned} d\omega &= d(4\pi r^2) = 8\pi r\,dr \\ dV' &= 4\pi r^2\,dr \end{aligned}\right\} d\omega = \frac{2}{r}dV'$$

geleistete Arbeit bei Vol.änderung von Flüss. (dV') und Dampf (dV''):

V' V''

$$\delta W = -p'dV' - p''\underbrace{dV''}_{= -dV'} + \underline{\frac{2\sigma}{r}dV'}$$



Σ (Dampf + Tröpfchen) : festes Volumen

Gleichgew. $F(T,V) \overset{!}{=} \text{Min.}$

zuläss. Var. aus dem Gleichgewicht: $dV' + dV'' = 0$

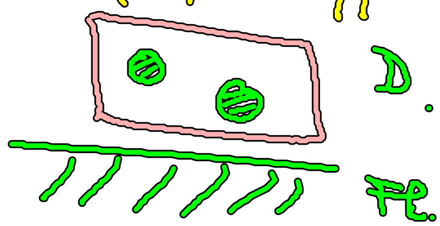
$$dF = d(U-TS) = dU - TdS \underset{\text{Fund.gl.}}{\overset{\text{Gibbs'}}{=}} \delta W = \left(p'' - p' + \frac{2\sigma}{r}\right) dV' \overset{!}{=} 0 \quad (F = \text{Min!})$$

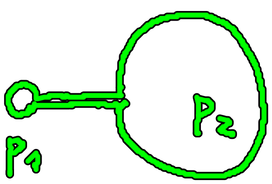
$$\Rightarrow \boxed{p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}}$$

Druck im Innern des Tröpfchens p' ist höher als außen im Dampf

$p'' = P(T)$ Dampfdruck

Kleinere Tröpfchen haben höheren Druck





(kleiner Luftballon bläst großen auf)
$p_1 > p_2$

NB: Der intensive Par. p ist im Gleichgewicht zwischen Tröpfchen u. Dampf nicht gleich, da p und σ nicht unabhängig!

Berechnung des Dampfdrucks $P(T, r)$

Jetzt p, T vorgeg. (statt V, T)

$$dG = (g' - g'')\, dN' \overset{!}{=} 0 \quad (G = \text{Min.})$$

$\Rightarrow \quad g'(T,p') = g''(T,p'')$ mit $p' = P(T,r) + \frac{2\sigma}{r}$

Diff. nach r bei festem T:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g'}{\partial p'}\right)_T}_{v'} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T - \frac{2\sigma}{r^2}\right] = \underbrace{\left(\frac{\partial g''}{\partial p''}\right)_T}_{v''} \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T$$

Fl. Dampf

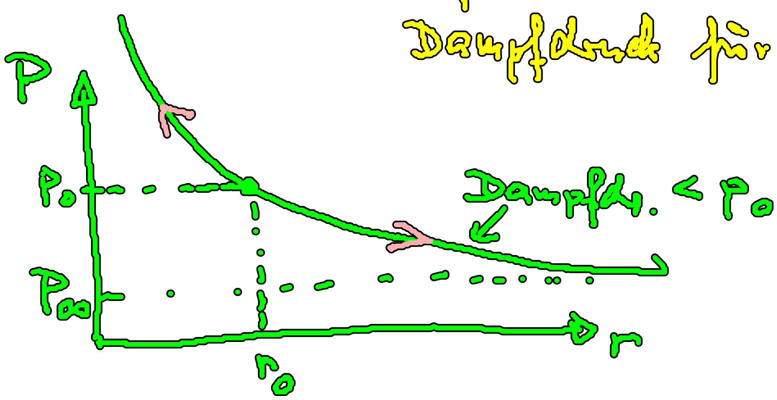
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T = -\frac{2\sigma}{r^2}\,\frac{v'}{v''-v'} \approx -\frac{2\sigma}{r^2}\,\frac{v'}{v''} \overset{\text{ideales Gas}}{=} -\frac{2\sigma v'}{RT r^2}P$$

$$\ln\frac{P}{P_\infty} = \frac{2\sigma v'}{RT\,r}$$

$$\Rightarrow \boxed{P(T,r) = P_\infty(T)\exp\left(\frac{2\sigma v'}{RT\,r}\right)}$$

Dampfdruck eines Flüss.tröpfchens (≙ Gleichgewicht)

Dampfdruck für $r \to \infty$ (ebene Phasengrenzfläche



Für vorgeg. Außendruck p_0 gibt es einen Radius r_0, so dass für
$r > r_0$ das Tröpfchen anwächst (Kondensation)
$r < r_0$ kleiner wird (Evaporation)

$$r_0 = \frac{2\sigma v'}{RT\ln\frac{p_0}{P_\infty}}$$

ist der zum Außendruck p_0 gehörige <u>kritische Tröpfchenradius</u> $\Rightarrow$ instabil

<u>Ostwald-Reifung</u>: <u>stabiles</u> Tröpfchen durch globale Einschränkung (Gesamtzahl der Moleküle)

Bei Konkurrenz vieler verschieden großer Tröpfchen überlebt nur das anfänglich größte ("winner takes all")

3,6 Thermodyn. Stabilität

bisher nur $\Lambda = 0$, $\Delta F = 0$, $\Delta G = 0$ extremal

jetzt $\Lambda \geq 0$ (Minimum, d.h. Λ konvex)

$\Downarrow$

thermodyn. Gleichgewicht ist stabil, d.h. kleine Abweich. von Gleichgew. werden wieder ausgedämpft

$$\Lambda = kT^0 K(\rho,\rho^0) = kT^0 \left[I - I^0 + \lambda_\nu^0 \left(\langle M^\nu \rangle - \langle M^\nu \rangle^0 \right) \right]$$

$$K(\rho,\rho^0) = \underbrace{K(\rho^0,\rho^0)}_{0} + \left(\underbrace{\frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle}}_{-\lambda_\nu} + \lambda_\nu^0 \right) \delta\langle M^\nu \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^\nu \rangle \partial \langle M^\mu \rangle} \delta\langle M^\mu \rangle \delta\langle M^\nu \rangle + \ldots$$

1. Ordn.: gleichgew. $\lambda_\nu = \lambda_\nu^0$

2. Ordn.: $\frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^\nu \rangle \partial \langle M^\mu \rangle} = - \frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\mu \rangle} = - \frac{\partial \lambda_\mu}{\partial \langle M^\nu \rangle}$ (§ 1.3)

$$\Rightarrow \boxed{\Lambda = k\dot{T}^0 K(\rho,\rho^0) = - \frac{kT^0}{2} \underbrace{\frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\mu \rangle}}_{\substack{\text{Suszeptibil. matrix} \\ \tilde{\chi}_{\nu\mu}}} \delta\langle M^\mu \rangle \delta\langle M^\nu \rangle \overset{!}{\geq} 0}$$

Konvex

$$\Leftrightarrow \quad - \delta\lambda_\nu \, \delta\langle M^\nu \rangle \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \quad - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \delta\lambda_\mu \delta\lambda_\nu \geq 0$$

Le Chatelier – Braun – Prinzip

äußerer Zwang auf Gleichgewichtszust.

$\Rightarrow$ Gleichgew. verschiebt sich so, dass der äußere Zwang geschwächt wird

$$\delta \langle M^\nu \rangle < 0 \quad \Rightarrow \quad \delta \lambda > 0$$

Stab. bed. an die Suszept. matrix

$$\tilde{\chi}^{\nu\mu} = \frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\mu \rangle} \quad \text{und} \quad \chi^{\nu\mu} = \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} \quad \text{sind}$$

negativ-semidefinite Matrizen!

notwendige Bed.: $\dfrac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\nu \rangle} \leq 0 \qquad \boxed{\dfrac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\nu} \leq 0}$

Diagonalterme der Matrix