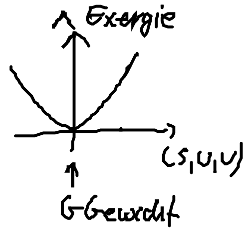
3.5. Gleichgewichtsbedingungen



Aus $\Lambda \geq 0$ folgen Bedingungen für das thermodynamische GG $(\Lambda = 0)$ unter verschiedenen Prozessführungen.

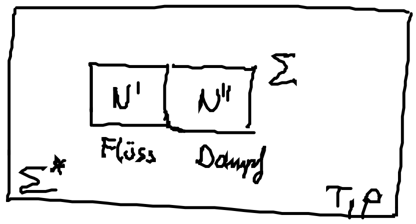
allg.: $K(\rho,\rho^\circ) = \mathrm{tr}\left(\rho \ln \rho - \rho^\circ \ln \rho - (\rho - \rho^\circ) \ln \rho\right)$

$$= I - I^\circ + \lambda_\nu^\circ \left(\langle M^\nu \rangle - \langle M^\nu \rangle^\circ \right) \geq 0$$

$$\Lambda = kT^\circ K = U - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{GG}}}{U^\circ} + p^\circ (V - V^\circ) - \mu_\alpha^\circ (N^\alpha - N^{\alpha\circ}) - T^\circ (S - S^\circ) \geq 0$$

Beispiel: Dampfdruck

N' Mol Flüssigkeit
N'' Mol Dampf



(Druckensemble)

Welches Potenzial wird minimal?

$$\Lambda = \underbrace{(U - TS + pV)}_{\text{Gibb'sche Freie Energie}} - (U^\circ - T^\circ S^\circ - p^\circ V^\circ) - V\underbrace{(p - p^\circ)}_{0} + S\underbrace{(T - T^\circ)}_{0} - \mu_\alpha^\circ (N^\alpha - N^{\alpha\circ}) \geq 0$$

$$= \underbrace{G - G^\circ}_{\Delta G} - \mu_\alpha^\circ (\underbrace{N^\alpha - N^{\alpha\circ}}_{⊛}) \geq 0$$

→ Gibb'sche Freie Energie minimal falls Teilchenzahl konstant. ⊛

Dampfdruck:

Gesamte Gibb'sche Freie Energie: $G = N' g' + N'' g''$

g : Energie pro Mol

zulässige Abweichung vom GG: $\Delta N' + \Delta N'' = 0$

durch Verdampfen bei konstantem Dampfdruck p

$$\Delta G = g' \Delta N' + g'' \Delta N'' = (g' - g'') \Delta N' \overset{!}{=} 0$$

da G minimal

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

Mit $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$, $\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v$ $\rightarrow$ $dg = -s\,dT + v\,dp$

s: molare Entropie

v: Molvolumen

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

$p = p(T)$: $\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}}$ Clausius-Clapeyron-Gleichung

oder $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{(v'' - v')T}$ $q = (s'' - s')T$

q: molare Verdampfungswärme

Anwendung auf ideales Gas

$$v'' = \frac{RT}{p(T)} \gg v' \quad \text{(Flüss)}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{RT^2}\, p$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{q}{RT^2}\, dT \quad \longrightarrow \quad \boxed{p(T) = C\, e^{-\frac{q}{RT}}}$$

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

2. Beispiel: Dampfdruck von Tröpfchen

Bisher: ebene Phasengrenze
jetzt: gekrümmte Phasengrenze
$\rightarrow$ zusätzliche Arbeit $\delta W = \sigma\, d\omega$ bei Vergrößerung der Oberfläche

σ: Oberflächenspannung

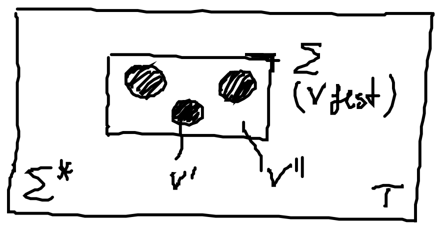
Kugelförmiger Tropfen: $d\omega = d(4\pi r^2) = 8\pi r\, dr$

$$dV = 4\pi r^2\, dr$$

geleistete Arbeit bei Volumenänderung von Flüss (dV') und Dampf (dV''):

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

Σ (Dampf + Tröpfchen) sei in einem Gefäß mit festem Volumen V eingeschlossen.



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

$$dV' + dV'' = 0$$ zugelassene Abweichung vom GG

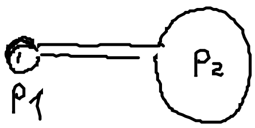
$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \overset{\text{Gibbs.}}{=} \delta W$$

$$= \delta W = \left(p'' - p' + \frac{2\sigma}{r}\right) dV' \overset{!}{=} 0$$

(F minimal)

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

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



(kleiner Luftballon bläst größeren auf)

$$p'_1 > p'_2$$

Kleinere Tröpfchen haben höheren Druck als größere!

<u>NB</u>: Der intensive Parameter p ist im GG zwischen Tröpfchen und Gas <u>nicht</u> gleich, da p und σ nicht unabhängig sind!

<u>Berechnung des Dampfdrucks $P(T,r)$</u>

Jetzt p, T vorgegeben (statt V, T)

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

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

Differentiation nach r bei festem T

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

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

$$\ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma v'}{RTr}$$

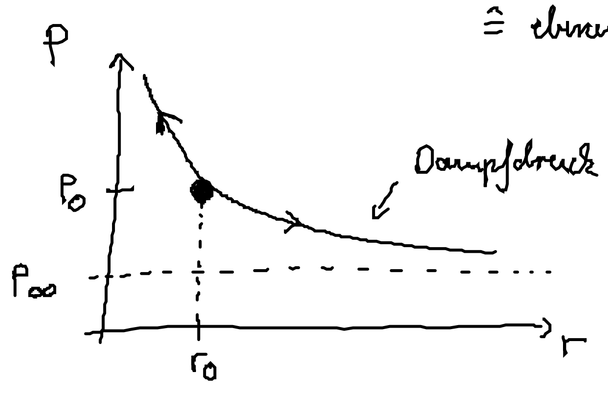
$$\boxed{p(T,r) = p_\infty(T)\, e^{\frac{2\sigma v'}{RTr}}}$$

Dampfdruck des Tröpfchens
$\hat{=}$ Gleichgewichtsbedingung

$r \to \infty$

$p(T,\infty) = p_\infty(T)\cdot e^0$

$\hat{=}$ ebenener Phasengrenze



Für vorgegebenen Außendruck p_0 gibt es die Fälle dass für

$r > r_0$ das Tröpfchen anwächst

$r < r_0$ kleiner wird (evaporiert)

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

kritischer Tröpfchenradius ist instabil

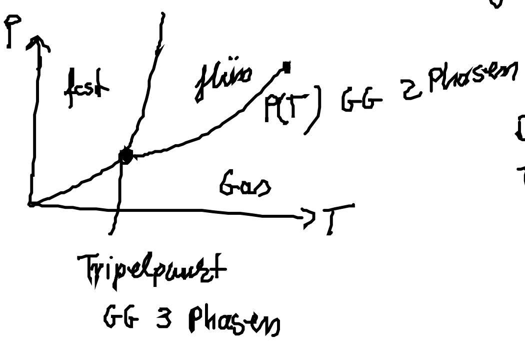
<u>Oswald Reifung</u>: Bei Konkurrenz verschiedener Tröpfchengrößen bleibt im Laufe der Zeit nur eins übrig.

"the winner takes it all"

- weiteres Beispiel:
  Mischung verschiedener Substanzen
  Gleichgewicht: $dG = \sum_{a=1}^{r} \sum_{b=1}^{\phi} \mu_b^a \, dN_b^a \stackrel{!}{=} 0$

$a = 1, \dots, r$ Komponenten
$b = 1, \dots, \phi$ Phasen

$\rightarrow$ Gibbs'sche Phasenregel $f = r - \phi + 2$



$r = 1$
$\phi = 2$

Dampfdruckkurve hat $f = 1$.
Tripelpunkt $f = 0$.