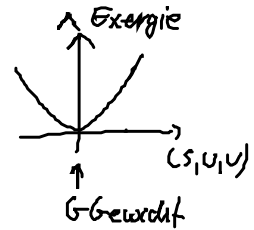


### 3.5. Gleichgewichtsbedingungen

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

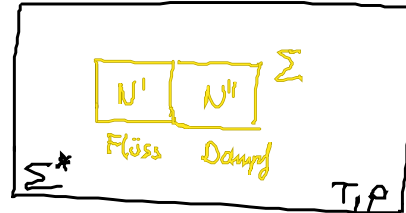


$$\begin{aligned} \text{allg.: } K(\beta, \beta^0) &= \text{tr}(\beta \ln \beta - \beta^0 \ln \beta - (\beta - \beta^0) \ln \beta^0) \\ &= I - I^0 + \lambda_V^0 (\langle M^V \rangle - \langle M^V \rangle^0) \geq 0 \end{aligned}$$

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

Beispiel: Dampfdruck

$N'$  Mol Flüssigkeit  
 $N''$  Mol Dampf



(Druckensonde)

Welches Potenzial wird minimal?

$$\Lambda = \underbrace{(U - TS + pV)}_{\text{Gibbsche Freie Energie}} - (U^0 - T^0 S^0 - p^0 V^0) - \underbrace{V(p - p^0)}_{\square} + \underbrace{S(T - T^0)}_{\square} - \mu_{\alpha}^0(N^{\alpha} - N^{\alpha 0}) \geq 0$$

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

→ Gibbsche Freie Energie minimal falls Teilchenzahl konstant.

Dampfdruck:

Gesamte Gibbsche 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  $p$

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

da  $G$  minimal

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

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

$\uparrow$  molare Entropie

$\uparrow$  Molvolumen

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

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

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

$\uparrow$  molare Verdampfungswärme

Anwendung auf ideales Gas

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

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

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

→

$$P(T) = C e^{-\frac{q}{RT}}$$

Dampfdruck  $P$  eines idealen Gases

( $q > 0$ , falls Wärme zur Verdampfung zugeführt wird)

## 2. Beispiel : Dampfdruck von Tröpfchen

Bisher : ebene Phasengrenze

jetzt : gekrümmte Phasengrenze

→ zusätzliche Arbeit  $\delta W = \sigma d\omega$  bei Vergrößerung der Oberfläche

$\sigma$ : Oberflächenspannung

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

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

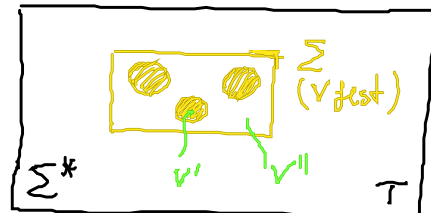
geleistete Arbeit bei Volumenänderung von Flüssigkeit ( $dV'$ )

und Dampf ( $dV''$ ):

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

$\Sigma$  (Dampf + Tröpfchen)

sei in einem Gefäß mit festem Volumen  $V$  eingeschlossen.



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

$$dV' + dV'' = 0 \quad \text{zugelassene Abweichung vom GG}$$

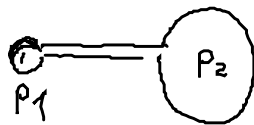
$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \stackrel{\text{Gibbs.}}{=} \delta W$$

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

(F minimal)

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

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



$$p_1 > p_2$$

(kleiner Luftballon bläst größeren auf)

Kleinere Tröpfchen haben höheren Druck als größere!

NB: Der intensive Parameter  $p$  ist im GG zwischen Tröpfchen und Gas nicht gleich, da  $p$  und  $\sigma$  nicht unabhängig sind!

Berechnung des Dampfdrucks  $p(T, r)$

Jetzt  $p, T$  vorgegeben (statt  $V, T$ )

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

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

Differenzialtion nach  $r$  bei festem  $T$

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

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial r} \right)_T = - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{v'}{v'' - v'} \approx - \frac{2\sigma}{r^2} \frac{v'}{v''} = - \frac{2\sigma v'}{RT r^2} p$$

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

$$P(T, r) = P_\infty(T) e^{\frac{2\sigma v'}{RT r}}$$

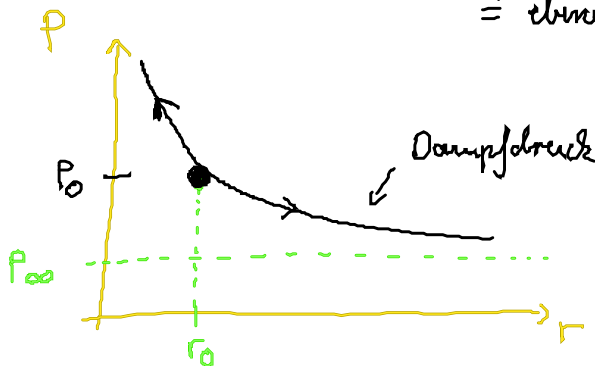
Dampfdruck des  
Tröpfchens

$\hat{=}$  Gleichgewichts-  
bedingung

$$r \rightarrow \infty$$

$$P(T, \infty) = P_\infty(T) \cdot e^0$$

$\hat{=}$  ebener 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

Oswald Reifung : Bei Konkurrenz verschiedener Tröpfchengrößen bleibt im Laufe der Zeit nur eine übrig.  
 "the winner takes it all"

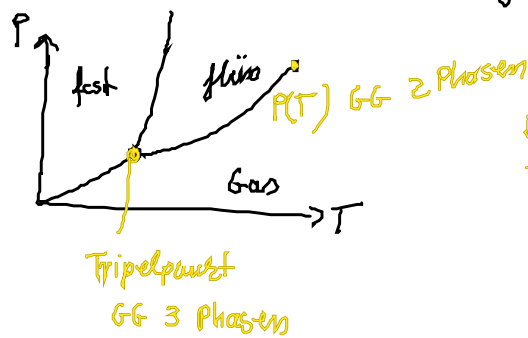
• weiteres Beispiel:

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

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



$r=1$   
 $\phi=2$

Dampfdruckkurve hat  $f=1$ .

Tripelpunkt  $f=0$ .