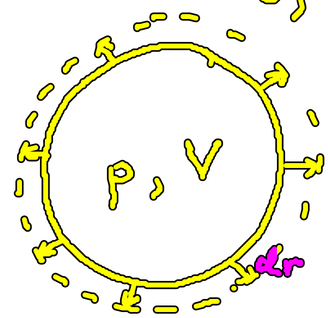
b) Dampfdruck von Tröpfchen

gekrümmte Phasengrenzfläche $\sigma, \ \omega = 4\pi r^2$

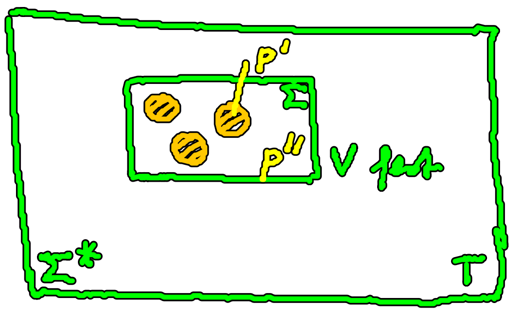
zusätzliche Arbeit $\delta W = \sigma \, d\omega$
(σ Oberflächenspannung)

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



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

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



Σ (Dampf + Tröpfchen): V fest

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

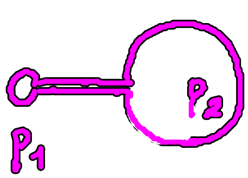
$dV' + dV'' = 0$ zulässige Abweichungen vom Gleichgew.

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

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

Tröpfchen > Dampf $p'' = P(T)$

Kleinere Tröpfchen haben einen **höheren** Druck als größere!



(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 unabh. sind!

Berechnung des Dampfdrucks $P(T, r)$

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

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

$$\Rightarrow \quad \underline{g'(T, p') = g''(T, p'')} \quad \text{mit } \underset{\text{Flüss.}}{p'} = \underset{\text{Dampf}}{\overset{p''}{P(T,r)}} + \frac{2\sigma}{r}$$

Differenzieren nach r bei festem T:

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

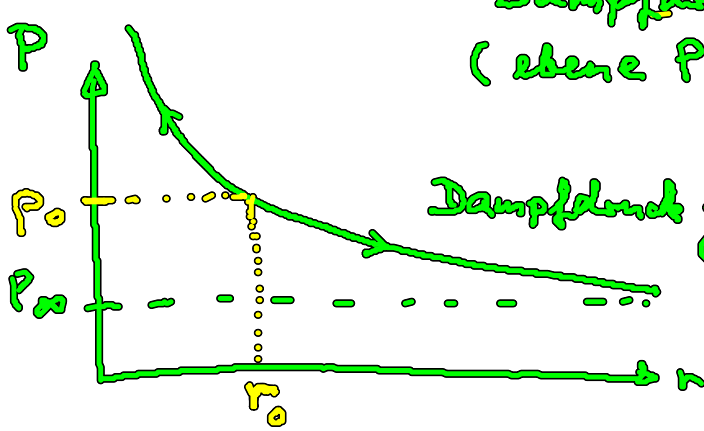
$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T = -\frac{2\sigma}{r^2}\,\frac{v'}{v''-v'} \approx -\frac{2\sigma}{r^2}\,\frac{v'}{v''} \overset{\text{ideales Gas}}{=} -\frac{2\sigma v'}{RT r^2}\, P$$

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

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

Dampfdruck des Tröpfchens (Gleichgewichts-) bed.

P_∞: Dampfdruck für $r \to \infty$ (ebene Phasengrenzfläche)



Außendruck geg. $\Rightarrow \exists r_0$ so dass für $r > r_0$ das Tröpfchen anwächst (Kondensation),
für $r < r_0$ kleiner wird (Evaporation)

$r_0 = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}$ ist der zum Außendruck gehörige krit. Tröpfchenradius $\Rightarrow$ instabil

Ostwald-Reifung: stabiles Tröpfchen durch globale Einschränkung (Gesamtzahl der Moleküle)
das anfänglich größte Tröpfchen überlebt, kleinere verschwinden („winner takes all")
$\rightarrow$ auch im stationären Nichtgleichgewicht beobachtet
(z. B. Stromfilamente in Halbleitern)

c) Gibbs'sche Phasenregel

System aus Γ chem. Komponenten
in Φ Phasen zus. gesetzt

Komponenten $a = 1, \dots, \Gamma$
Phasen $b = 1, \dots, \Phi$ (z. B. fest, flüssig, gasförmig)

Annahme: keine chem. Reaktionen
T, p, N^a $(a = 1, \dots, \Gamma)$ fest

Gleichgew.: $dG = \sum_{a=1}^{\Gamma} \sum_{b=1}^{\Phi} \mu_b^a \, dN_b^a \overset{!}{=} 0$

Nebenbed. $dN^a = \sum_{b=1}^{\Phi} dN_b^a \overset{!}{=} 0$ mit Lagrange-Mult. τ^a

$\sum_{a,b} (\mu_b^a - \tau^a) \, dN_b^a = 0 \Rightarrow \mu_b^a = \tau^a$ in jeder Phase gleich

$\Leftrightarrow \underbrace{\mu_1^a = \mu_2^a = \dots = \mu_\Phi^a}$ ($\Phi - 1$ Gl. für jede Komp. a)

$\Gamma(\phi-1)$ Gln.

In 1 Phase: $\Gamma-1$ relative Konzentrationen der Komp.

insges.: $\phi(\Gamma-1)$ " " aller Phasen

Zahl der unabh. Var.: $\{T, p$, unabh. rel. Konz.$\}$

$$f = 2 + \phi(\Gamma-1) - \Gamma(\phi-1)$$

$$= \Gamma - \phi + 2$$ thermodyn. Freiheitsgrade

Gibbs'sche Phasenregel $\boxed{f = \Gamma - \phi + 2}$

Beispiel: (i) Gas einer reinen Substanz: $\Gamma = \phi = 1$

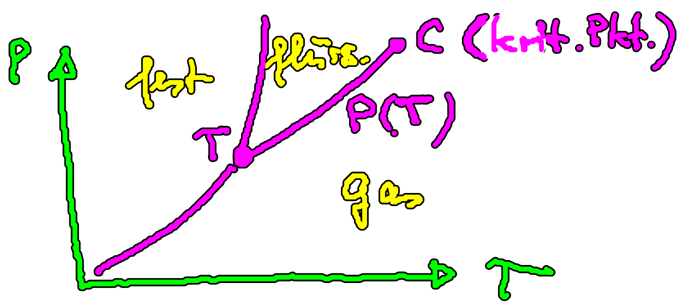
$\Rightarrow f = 2$ (T, p frei)

(ii) Gas u. Flüss. in Koexistenz: $\Gamma = 1, \phi = 2$

$\Rightarrow f = 1$ (T frei, $P(T)$ fest) Dampfdruckkurve

(iii) Gas, Flüss. u. feste Phase in Koex.: $\Gamma = 1, \phi = 3 \Rightarrow f = 0$

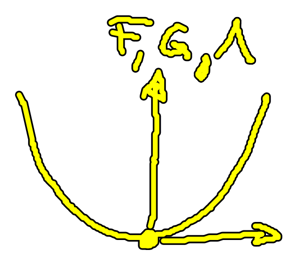
(T, P fest: Tripelpunkt)



3.6 Thermodyn. Stabilität

Bisher: nur Gleichgew. $\Delta\Lambda = 0$

$\Delta F = 0$, $\Delta G = 0$, usw.



Jetzt: $\Lambda \geq 0$ (Minimum im Gleichgew., d.h. Λ konvex)

$\Downarrow$

thermodyn. Gleichg. stabil

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

Entw. für kleine Abweichungen vom Gleichgew.

$$K(\rho,\rho^0) = \underbrace{K(\rho^0,\rho^0)}_{0} + \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial\langle M^\nu\rangle} + \lambda_\nu^0\right)}_{-\lambda_\nu^0 \ \text{(im Gleichgew.)}} \delta\langle M^\nu\rangle + \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 I}{\partial\langle M^\nu\rangle\,\partial\langle M^\mu\rangle}\,\delta\langle M^\mu\rangle\,\delta\langle M^\nu\rangle + \dots$$

2. Ordnung: $\dfrac{\partial^2 I}{\partial\langle M^\nu\rangle\,\partial\langle M^\mu\rangle} = -\dfrac{\partial\lambda_\nu}{\partial\langle M^\mu\rangle} = -\dfrac{\partial\lambda_\mu}{\partial\langle M^\nu\rangle}$ (§13)

$$\Rightarrow \boxed{\Lambda = kT^0 K(\rho,\rho^0) = -\frac{kT^0}{2}\underbrace{\frac{\partial\lambda_\nu}{\partial\langle M^\mu\rangle}}_{\text{Suszeptibilitätsmatrix}}\delta\langle M^\mu\rangle\,\delta\langle M^\nu\rangle \overset{!}{\geq} 0}$$

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

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

Le Chatelier-Braun-Prinzip

Wird auf den Gleichgewichtszustand ein äußerer Zwang ausgeübt, so verschiebt sich der Gleichgewichtszustand so, dass der äußere Zwang geschwächt wird.

$\delta\langle M^\nu\rangle < 0 \;\Rightarrow\; \delta\lambda_\nu > 0$ folgt aus Stab.bed.

$$\left.\begin{aligned}\chi^{\nu\mu} &= \frac{\partial\lambda_\nu}{\partial\langle M^\mu\rangle}\\ \tilde{\chi}^{\nu\mu} &= \frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\end{aligned}\right\}\ \text{negative-semidefinite Matrizen}$$

Stabilitätsbed. an die Suszeptibilitätsmatrix

$$\frac{\partial \lambda_\nu}{\partial \langle M^\nu \rangle} \leq 0 \,, \qquad \boxed{\frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\nu} \leq 0}$$ Diagonalterme der Terme

(notwendige Bed.)