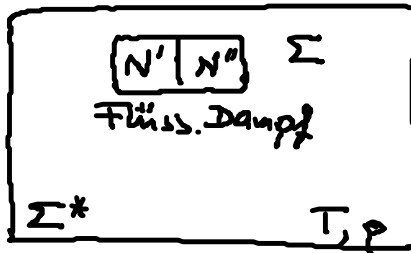


Anwendungsbeispiele

a) Dampfdruck



Gleichgewicht:

$$G(T, p) \stackrel{!}{=} \text{Min.}$$

$$\text{geg. } T \Rightarrow \text{Dampfdruck } p = P(T)$$

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

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

zulässige Variationen aus dem Gleichgewicht:

$$\Delta N' + \Delta N'' = 0$$

durch Verdampfen bei konst. Dampfdruck

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad \text{molare Entropie}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad \text{Molvolumen}$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \\ \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \end{array} \right\} dg = -s dT + v dp$$

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

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

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

mit der molekularen
Verdampfungswärme

$$q := (s'' - s')T$$

Anwendung auf ideales Gas
(weit weg vom krit. Pkt.)

$$v'' = \frac{RT}{P(T)} \gg v' \text{ (Flüss.)}$$

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

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

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

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 dw :

$$\delta W = \sigma dw$$

(σ Oberflächenspann.)

kugelförmiges Tröpfchen:

$$dw = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$$

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

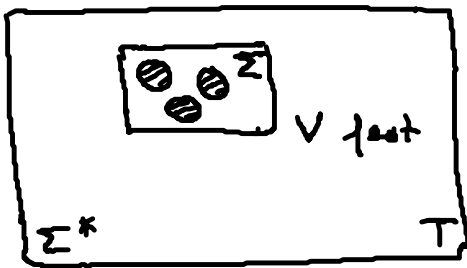
$$\left. \begin{array}{l} dw = 8\pi r dr \\ dV' = 4\pi r^2 dr \end{array} \right\} dw = \frac{2}{r} dV'$$

geleistete Arbeit bei Vol. Änderung von Flüss. (dV')

und Dampf (dV''):

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

$-dV'$



Σ (Dampf + Tröpfchen) : festes Volumen

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

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

$$dF = d(U - TS) = dU - Tds \stackrel{\text{Gibbs'}}{=} \delta W = (p'' - p' + \frac{2\sigma}{r}) dV''$$

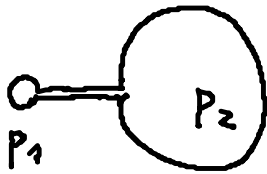
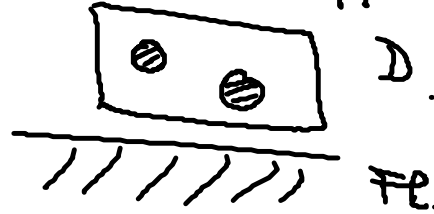
Fund. gl.

$$\stackrel{!}{=} 0 \quad (F = \text{Min.}!)$$

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

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 r, T vorgeg. (statt V, T),

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

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

Diff. nach r bei festem T :

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

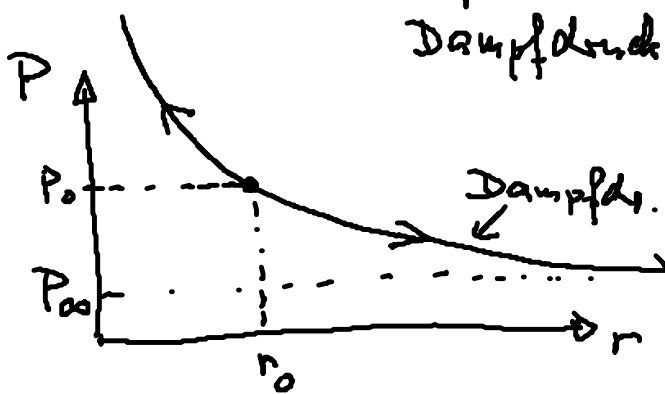
Dampf

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

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

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

Dampfdruck eines
Flüssigkeits-Tröpfchens
($\hat{=}$ Gleichgewicht)



Dampfdruck für $r \rightarrow \infty$ (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
kritische Tröpfchenradius \Rightarrow instabil

Ostwald-Reifung: stabiles Tröpfchen durch globale

Einschränkung (Gesamtzahl der Moleküle)

Bei Konkurrenz vieler verschiedener Größen
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)

↓

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

$$\Lambda = kT^0 K(p, p^0) = kT^0 [\underline{I} - I^0 + \lambda_v^0 (\langle M^v \rangle - \langle M^v \rangle^0)]$$

$$K(p, p^0) = \underbrace{K(p^0, p^0)}_0 + \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial \langle M^v \rangle} + \lambda_v^0 \right)}_{-\lambda_v} \delta \langle M^v \rangle + \dots$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^v \rangle \partial \langle M^v \rangle} \delta \langle M^v \rangle \delta \langle M^v \rangle + \dots$$

1. Ordn.: gleiches. $\lambda_v = \lambda_v^0$

$$\underline{\text{2. Ordn.}}: \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^v \rangle \partial \langle M^v \rangle} = - \frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^v \rangle} = - \frac{\partial \lambda_\mu}{\partial \langle M^v \rangle} \quad (\S 1.3)$$

$$\Rightarrow \Lambda = kT^0 K(p, p^0) = - \frac{kT^0}{2} \underbrace{\frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^v \rangle}}_{\substack{\text{Suszeptibil. matrix} \\ \tilde{\chi}_{\nu\mu}}} \delta \langle M^v \rangle \delta \langle M^v \rangle \geq 0$$

Konvex

$$\Leftrightarrow - \delta \lambda_v \delta \langle M^v \rangle \geq 0$$

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

Le Chatelier - Braun - Prinzip

äußerer Zwang auf Gleichgewichtszust.

=> Gleichgew. verschiebt sich so, dass der äußere Zwang geschwächt wird

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

Stab. bed. an die Suszept. matrix

$\tilde{\chi}^{vp} = \frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^p \rangle}$ und $\chi^{vp} = \frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_p}$ sind
negativ-semidefinite Matrizen :

notwendige Bed. :

$$\frac{\partial \lambda_v}{\partial \langle M^v \rangle} \leq 0$$

$$\boxed{\frac{\partial \langle M^v \rangle}{\partial \lambda_v} \leq 0}$$

Diagonalelemente der Matrix