

### 3.4 Die Prinzipien von Le Chatelier und Braun

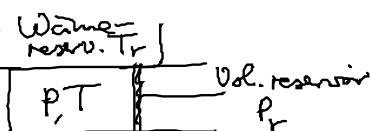
- Phänomenologische Sätze: Wie reagiert TD-System im GG auf Störungen (chemisch, zufälliger Natur, gezielt).  
 → Folge der Stabilitätskriterien

#### a) Le Chatelier:

Jede Flukt. oder (lokale) Auslenkung aus dem GG führt zu einem spontanen Prozess, der dieses GG wieder herstellt.

... „Inhibition“

#### Beispiel:



(i) Flukt. von  $P, T$  um  $T_r, P_r$

→ Bsp: spont. isotherme Expansion des Kolbens um  $\Delta V > 0$

→ Druckabfall:  $\Delta P = -\frac{1}{V_{x_T}} \frac{(\Delta U)}{\Delta V} = P - P_r < 0$  (9.21)

↑  
isotherme Kompress.

(ii) von neuem Zustand:  $F(\text{System, Vol. res.})$  steht Minimum zu?

also:  $\Delta F = -\underbrace{(P - P_r)}_{< 0} \Delta U_{\text{neu}} < 0 \rightarrow \boxed{\Delta U_{\text{neu}} < 0}$

#### b) Le Chatelier - Braun

Durch eine Fluktuation ausgelöste Sekundärprozesse stellen ebenfalls das GG wieder her.

Beispiel: primär: wieder, aber adiabatische Expansion

→  $\Delta P = -\frac{1}{V_{x_T}} \frac{(\Delta U)}{\Delta V} = P - P_r < 0$  (9.22)

sekundär:  $\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V \stackrel{\text{a.B.}}{=} -\frac{T\alpha}{Nc_V x_T} \Delta V$  (9.23)

→ Wärmefluss vom Reservoir:  $(\Delta Q)_V$  mit  $\text{sign}(\Delta Q)_V = \text{sign} \alpha$

→ Erhöhung des Kolbendrucks

$\Delta P_Q = \left(\frac{\partial P}{\partial Q}\right)_V (\Delta Q)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V (\Delta Q)_V = \frac{\alpha}{Nc_V x_T} (\Delta Q)_V > 0!!$

↑  
1/2T

c) Prinzip vom kleinsten Zwang  $(1888)$   $= -(\frac{v}{\partial v})_s$  (Le Chatelier & Braun)

- statt Reakt. äußere Kräfte:

Übt man auf ein System im GG einen Zwang aus, so verschiebt sich das GG dorthin, daß es dem Zwang ausweicht.

- Bsp: (i) mechan. Druck auf Eis  $\rightarrow$  oberflächl. Schmelzen  
Grnd: Vol. reduktion
- (ii) chem. Reakt.:  $A + B \rightleftharpoons C + D + \text{Wärme}$   
Temp. erhöhen  $\rightarrow$  Rückreaktion

## 10. Phasenübergänge (PÜ)

- P-T-Phasendiagramm von Reinstoffen &  $H_2O$ : zur Illustration
- i.f. Verständnis dieser Diagramme

### 10.1 Übergänge 1. Ordg in ein-komp. Systemen

- PÜ 1. Ordg  $\hat{=}$  Unstetigkeiten in Dichte, Molvolumen, latente Wärme, ...
- exemplarische Diskussion anhand

#### a) Van-der-Waals-Zustandsgleichung qualitative Begründg in Kap. 3.2:

$$(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT \quad (10.1)$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{NRT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \quad (10.2)$$

#### Bemerkung:

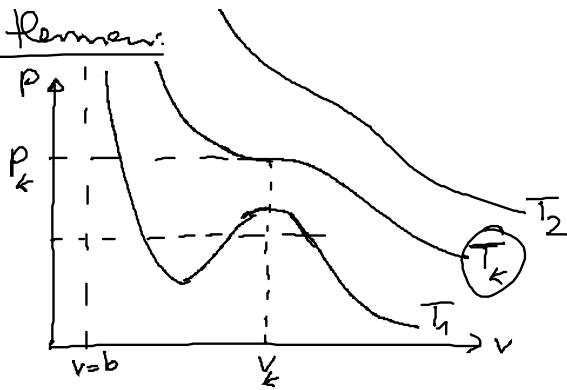
(i) historisch: ausgearbeitet in Dissertation „Die Kontinuität des gasf. und flüssigen Zustandes“ (Leiden, 1873)  
Van der Waals: 1910 Physik Nobelpreis

(ii) empirisch: aus Hoch-T- (gasf.) und Tief-T (flüssig)-Messunge  
& analytische Fortsetzung im Zwischenbereich-/Siedebereich  
aber:  $P = P(T, V)$  instabil an Siedepkt.

$\rightarrow$  Behauptung/Folge 3

(iii) herleitbar in Stat. Mechanik! Virialentwicklung

b) Isothermen:



reale Kurve: s. Folie

• Diskussion:

(i)  $p, T = \text{konst.}$  (10.1)  $\rightarrow v^3 - (b + \frac{RT}{p})v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$

$\rightarrow$  3 bzw. 1 Nullstelle in  $v$   
Bedeutung?

(ii) kritischer Pkt.  $\{T_k, p_k, v_k\} \triangleq \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$

$$\Leftrightarrow \boxed{T_k = \frac{8a}{27Rb}, p_k = \frac{a}{27b^2}, v_k = 3b} \quad (10.3)$$

• in reduzierten Größen:  $p = \frac{p}{p_k}, t = \frac{T}{T_k}, \tilde{v} = \frac{v}{v_k}$

(10.1)  $\boxed{(p + \frac{3}{\tilde{v}^2})(3\tilde{v} - 1) = 8t} \quad (10.5)$

... universelle Gl.  $\equiv$  Gesetz der korrespond. Zustände  
 = Ähnlichkeitsgesetz  
 = empirisch semi-quantitativ bestätigt

c) Stabilität und Phasenübergang

• einzelne Isotherme:  $T < T_k$

•  $v(p)$  nicht eindeutig im Bereich B...R: korrekte Werte?

• Bereich M K F: Stab. beding.  $\kappa_T = -\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial p})_T > 0 \Leftrightarrow (\frac{\partial p}{\partial v})_T < 0$   
 verletzt!  
 $\rightarrow$  Teil der Isotherme unphysikal.

→ Phasenzug:  
in 2 Zustände links/rechts von MKF!

→ d) chem. Potential

• Gibbs-Duhem (2.50):  $d\mu = -s dT + v dP = \frac{1}{N} dG$

→ Integration entlang  $dT=0$ :

$$\boxed{\mu(T=\text{konst}, P) = \int v dP + \psi(T)} \quad (10.8)$$

→ qualitatives Bild: s folie

⋮

GG bestimmt durch Minimum von  $\mu = \frac{G}{N}$  !!

→ Knick bei  $\mu(D) = \mu(O)$ !

• in 3 Dimensionen:

e) Phasenverhalten

• Kopple System an Wärme-, Vol. reservoir:  $T = \text{konst}$ ,  $P \uparrow$  quasi stat.

(i)  $P < P_B$ : v einseitig

(ii)  $P_B < P < P_D$ :  $v(C) > v(L) > v(N)$

(1) Zustand L instabil,  $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right) > 0 \searrow$

(2)  $\mu(C) < \mu(N)$

→ C... realisierter Zustand

N... metastabiler "

(iii)  $P_D = P_C = P_O$ :  $\mu(O) = \mu(O)$

→ Wechsel des Zweiges

→ Phasen koexistenz von  $v(O)$  &  $v(D)$

Bsp:  $\begin{matrix} \uparrow & & \uparrow \\ \text{flüssig} & & \text{gasf.} \end{matrix}$

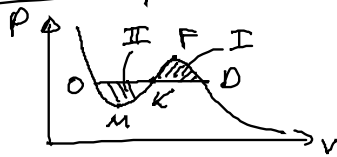
(iv)  $P_E = P_J = P_Q$ :  $\mu(Q) < \mu(E)$

→ Q... realis. Zustand

E... metastabil

→ physikal. Isotherme: grün in (10.6) (10.7)

f) Koexistenzpkt.



Lage von O, D  $\Leftrightarrow \mu(O) = \mu(D)$   
 $\rightarrow \mu(O) - \mu(D) = \int_O^D v(p) dp \stackrel{!}{=} 0$

$$= \int_D^F v dp + \int_F^K v dp + \int_K^M v dp + \int_M^O v dp = 0$$

$$\rightarrow \underbrace{\int_D^F v dp - \int_K^F v dp}_{\text{Fläche I}} = \int_M^K v dp - \int_M^O v dp$$

$\text{Fläche I} = \text{Fläche II}$ $\triangleq \text{Maxwell-Konstruktion}$	(10.16)
--	---------

... bestimmt Koexistenz!