

3.4 Die Prinzipien von Le Chatelier und Braun

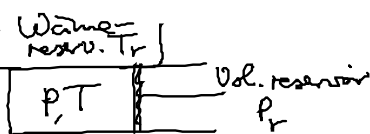
- Phänomenologische Sätze: Wie reagiert TD-System im GG auf Störungen (chemisch, zufälliger Natur, gezielt).
 → Folge der Stabilitätskriterien

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: $\Delta P = -\frac{1}{V_{xT}} (\Delta U) = P - P_r < 0$ (9.24)

↑
isotherme Kompress.

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

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

b) Le Chatelier - Braun

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

Beispiel: primär: wieder, aber adiabatische Expansion

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

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

→ Wärmefluss von Reserv.: $(\Delta Q)_V$ mit $\text{sign}(\Delta Q)_V = \text{sign} \alpha$

→ Erhöhung des Kolbendrucks

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

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

• 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. Ordng in einl. Systemen

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

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

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

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

Bemerkung:

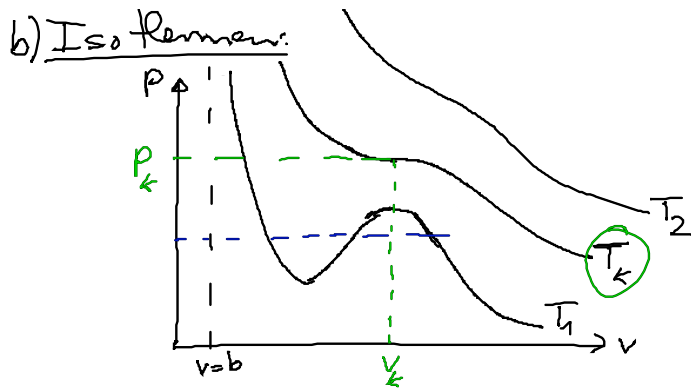
(i) historisch: ausgearbeitet in Dissertation „Die Kontinuität des gasf. und flüssigen Zustandes“ (Leiden, 1873)
Van der Waals: 1910 Physik Nobelpreis

(ii) empirisch: aus Hoch-T- (gasf.) und Tief-T (flüssig)-Messunge
& analytische Fortsetzung im Zwischenbereich-/Siedebereich

aber: $P = P(T, V)$ instabil am Siedepkt.

\rightarrow Behauptung/Folge 3

(iii) herleitbar in Stat. Mechanik! Virialentwicklung



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. $\{T_k, p_k, v_k\} \triangleq \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$

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

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

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

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

c) Stabilität und Phasentrennung

• 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.

→ Phasentrennung:
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 $dT=0$:

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

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

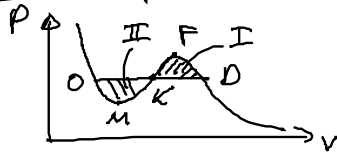
(iv) $P_E = P_J = P_Q$: $\mu(Q) < \mu(E)$

→ Q... realis. Zustand

E... metastabil

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

f) Koexistenzpkt.



$$\text{Lage von O, D} \Leftrightarrow \mu(O) = \mu(D)$$

$$\rightarrow \mu(O) - \mu(D) = \int_O^D v(P) dP \stackrel{!}{=} 0$$

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

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

Fläche I = Fläche II
 \triangleq Maxwell-Konstruktion (10.11)

... bestimmt Koexistenz!