A

Thermodynamik und Keimbildung

J. Schmelzer, F. Schweitzer
Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
DDR - 2500 Rostock, Universitätsplatz 3

Basing on the Gibbsian theory of surface tension conclusions are derived about the number and the possible types of equilibrium states of s droplets in a k-component system. The dependence of the thermodynamic constraints and the finiteness of the system are taken into account. The main results are:
- An exact thermodynamic description of a droplet demands the use of at least two state variables.
- The necessary equilibrium conditions admit the existence of several solutions. It means that in general several configurations of size and number of droplets satisfy these necessary conditions.
- Necessary and sufficient conditions for the stability of an equilibrium state of s droplets in a k-component system are formulated. It is shown that a stable coexistence of equilibrium droplets is possible; if the equilibrium state is not stable than it is an unstable state (saddle-point).

The derived general results are applied to simple examples.

Auf der Basis der Gibbsschen Theorie der Oberflächeneffekte werden Aussagen gewonnen über die Zahl und den Typ möglicher Gleichgewichtszustände von s Keimen in einem k-komponentigen System. Dabei wird die Endlichkeit des Mediums in Betracht gezogen und die Abhängigkeit von den thermodynamischen Randbedingungen diskutiert. Wesentliche Ergebnisse sind:
- Eine exakte thermodynamische Beschreibung eines Keims ist nur möglich bei Verwendung von mindestens zwei Zustandsvariablen.
- Die notwendigen Gleichgewichtsbedingungen lassen die Existenz mehrerer Lösungen zu. Das bedeutet, daß bei fixierten Randbedingungen i.a. mehrere Konfigurationen von Keimgröße und -zahl den notwendigen Gleichgewichtsbedingungen genügen.
- Notwendige und hinreichende Bedingungen für die Stabilität eines Gleichgewichtszustandes von s Keimen in einem k-komponentigen System werden formuliert. Es wird gezeigt, daß eine stabile Koexistenz von Gleichgewichtskeimen im Medium möglich ist. Ist dies nicht der Fall, so handelt es sich bei dem Gleichgewichtszustand stets um einen instabilen Zustand vom Satteltyp.

Die erhaltenen allgemeinen Resultate werden auf einfache Beispiele angewandt.

1. Einleitung

Zur theoretischen und experimentellen Untersuchung von metastabilen Zuständen ist bereits eine Reihe von Arbeiten erschienen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage nach den Ursachen und dem Verlauf von Phasenneubildungen innerhalb von metastabilen Phasen.

Als ein grundlegendes Modell zur Beschreibung dieses Prozesses kann die Keimbildung herangezogen werden. Erste theoretische Untersuchungen auf der Basis einer derartigen Modellvorstellung wurden von GIBBS /1/, FRENKEL /2/, VOLMER /3/, BECKER, DÖRING /4/, BIJL /5/, STRANSKIJ, KAISCHEW durchgeführt.

In neuerer Zeit gewinnt die Keimbildungstheorie zunehmend an Interesse bei der Lösung von Problemen der Festkörpertheorie (siehe z.B. ROLOV /6/).

Für die Erarbeitung einer Keimbildungstheorie können thermodynamische Betrachtungen wesentliche Grundlagen liefern (s. z.B. / 3/), insbesondere bezüglich der Beschreibung von Oberflächeneffekten, der Existenz kritischer Keimgrößen, der Möglichkeit der stabilen Koexistenz von Keimen im Medium. Ausgehend hiervon interessieren wir uns für folgende Fragestellungen:

- Wie kann ein System, in dem sich eine Reihe von Keimen herausgebildet hat, möglichst exakt thermodynamisch beschrieben werden?
- Können Keime im Medium stabil über einen längeren Zeitraum koexistieren?
- Wie hängt die Möglichkeit der stabilen Koexistenz von Keimen von den thermodynamischen Randbedingungen ab? Welchen Einfluß hat die Berücksichtigung der Endlichkeit des Mediums auf den Keimbildungsprozeß?

In diesem Beitrag sollen ausgehend von der Berechnung der Keimbildungsarbeit unter verschiedenen Randbedingungen die letztgenannten Problemkreise analysiert werden. Dazu wird ein geschlossenes System endlicher Ausdehnung betrachtet. Dieses zunächst homogene metastabile System wird im Verlaufe der Zeit in einen stabilen Zustand übergehen. Dabei kann es, zumindest auf Zwischenetappen, zur Ausbildung eines heterogenen Zustandes kommen, der durch die Koexistenz zweier Phasen charakterisiert ist.

Dieser Übergang kann über Keimbildung und Keimwachstum erfolgen, wobei wir uns in der weiteren Analyse auf homogene Keimbildungsprozesse beschränken.
Einen Keim wollen wir, FRENKEL folgend, als ein beliebiges, sich nicht unbedingt im Gleichgewicht mit der Umgebung befindendes Gebilde in Richtung der neuen Phase definieren. Wir setzen aber voraus, daß sich sowohl der Keim als auch das Medium in einem inneren Gleichgewicht befinden. Diese Voraussetzung sichert die Anwendbarkeit der Grundgleichungen der Thermodynamik. Die Keimphase wird im folgenden mit dem Index α, die umgebende Phase mit dem Index β charakterisiert, Größen ohne derartigen Index beziehen sich auf den metastabilen Ausgangszustand.

2. Die Berechnung der Keimbildungsarbeit in endlichen Systemen

Die Keimbildungsarbeit W nimmt eine zentrale Stellung bei der Beschreibung von Keimbildungsprozessen ein. Ihre Kenntnis ermöglicht Aussagen über einige den Keimbildungsprozeß charakterisierende Größen, unter anderem über

- die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung (LANDAU, LIFSCHITZ /7/)
- die statistische Größenverteilung der Keime
- die Geschwindigkeit der Phasenneubildung (RUSANOW /8/).

Von GIBBS /1/ wurde gezeigt, daß für unendlich große, einkomponentige isotrope Systeme sich die minimale Arbeit zur Herausbildung eines Keims nach (2.1) bestimmt

$$W = \frac{1}{3} \sigma O \qquad (2.1)$$

Hierbei ist σ die Oberflächenspannung und O die Oberfläche des Keims.
Im Gegensatz zu (2.1) ist die Keimbildungsarbeit in endlichen Systemen wesentlich von den äußeren Bedingungen abhängig. Betrachten wir die Bildung von s Keimen in einem k-komponentigen System, so kann allgemein die für die Herausbildung eines Keims zu leistende minimale Arbeit (vgl. /7/, /8/) als Differenz der thermodynamischen Potentiale des heterogenen Endzustandes und des homogenen metastabilen Ausgangszustandes aufgeschrieben werden.

$$\Delta\phi = \phi_{het} - \phi_{hom} = W \qquad (2.2)$$

Welches thermodynamische Potential hierbei zu wählen ist, wird durch die thermodynamischen Randbedingungen des Keimbildungsprozesses determiniert (s. Tabelle)

Art der Prozeßführung	isochor isotherm	isochor isoentrop	isobar isotherm	isobar isoentrop
Keimbildungsarbeit	$W = \Delta F$ F - freie Energie	$W = \Delta U$ U - innere Energie	$W = \Delta G$ G - freie Enthalpie	$W = \Delta H$ H - Enthalphie

Das thermodynamische Potential des heterogenen Zustandes kann nach GIBBS /1/ durch die Summe dreier Terme beschrieben werden

$$\phi_{het} = \phi_{\beta} + \sum_{l=1}^{s} \phi_{\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} \phi_{\sigma}^{(l)} \qquad (2.3)$$

s - Zahl der Keime im System

Die Terme ϕ_{β} und $\phi_{\alpha}^{(l)}$ sind die thermodynamischen Potentiale des Mediums und eines homogenen Keims, die Terme $\phi_{\sigma}^{(l)}$ sind Korrekturterme, die durch die Existenz einer Grenzfläche zwischen dem l-ten Keim und dem Medium bedingt sind.

Für nicht zu kleine Keime und bei im Verhältnis zur Keimgröße geringer Dicke der Zwischenschicht zwischen Keim und Medium gilt:

$$\phi_{\sigma}^{(l)} = \sigma^{(l)} O^{(l)} \qquad (2.3)$$

Unter den genannten Voraussetzungen ist σ im wesentlichen nur von der Temperatur abhängig.

Für die Differenzen der thermodynamischen Potentiale ergeben sich dann folgende Ausdrücke:

$$\Delta F = (P-P_\beta)V + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta}-\mu_i) n_i + \sum_{l=1}^{s} (P_\beta - P_\alpha^{(l)}) V_\alpha^{(l)}$$
$$+ \sum_{l=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} \sigma^{(l)} O^{(l)}$$

$$\Delta U = (P-P_\beta)V + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta}-\mu_i) n_i + (T_\beta - T)S + \sum_{l=1}^{s} (P_\beta - P_\alpha^{(l)}) V_\alpha^{(l)}$$
$$+ \sum_{l=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} (T_\alpha^{(l)} - T_\beta) S_\alpha^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} \sigma^{(l)} O^{(l)}$$

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta}-\mu_i) n_i + \sum_{l=1}^{s} (P_\beta - P_\alpha^{(l)}) V_\alpha^{(l)}$$
$$+ \sum_{l=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} \sigma^{(l)} O^{(l)}$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta}-\mu_i) n_i + (T_\beta - T)S + \sum_{l=1}^{s} (P_\beta - P_\alpha^{(l)}) V_\alpha^{(l)}$$
$$+ \sum_{l=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} (T_\alpha^{(l)} - T_\beta) S_\alpha^{(l)} + \sum_{l=1}^{s} \sigma^{(l)} O^{(l)}$$

(2.4)

Hierbei charakterisiert der Index l=1,2,...,s die verschiedenen Keime, der Index i=1,2,...,k die Zahl der Komponenten.

3. Notwendige Bedingungen für die stabile Existenz von Keimen im Medium

Von besonderem Interesse für die Untersuchung von Keimbildungsprozessen ist die Klärung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen Keime im Gleichgewicht mit dem Medium existieren können. Die notwendige Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$d(\Delta\phi) = d\phi = 0 \qquad (3.1)$$

Für dF können wir, GIBBS folgend, schreiben

$$dF = -P_\beta dV_\beta - \sum_{\ell=1}^{s} P_\alpha^{(\ell)} dV_\alpha^{(\ell)} + \sum_{\ell=1}^{s} \sigma^{(\ell)} O^{(\ell)} + \sum_{i=1}^{k} \mu_{i\beta} dn_{i\beta} + \sum_{\ell=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} \mu_{i\alpha}^{(\ell)} dn_{i\alpha}^{(\ell)} \qquad (3.2)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen

V = const $\quad V = \sum_{\ell=1}^{s} V_\alpha^{(\ell)} + V_\beta$

n_i = const $\quad i = 1, 2, \ldots, k$

ergibt sich:

$$dF = \sum_{\ell=1}^{s} (P_\beta - P_\alpha^{(\ell)}) dV_\alpha^{(\ell)} + \sum_{\ell=1}^{s} \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\alpha}^{(\ell)} - \mu_{i\beta}) dn_{i\alpha}^{(\ell)} + \sum_{\ell=1}^{s} \sigma^{(\ell)} dO^{(\ell)} \qquad (3.3)$$

Speziell für einen Keim im einkomponentigen System folgt aus (3.3), daß eine exakte Beschreibung des Keimwachstums mindestens zwei thermodynamische Parameter (z.B. n_α, V_α) erfordert.
Die in der Keimbildungstheorie häufig angewandte Beschreibung mit einem Parameter (z.B. V_α oder r_α) bedeutet eine Näherung; die thermodynamischen Eigenschaften des Keims werden mit den Eigenschaften der sich herausbildenden makroskopischen Phase identifiziert.
Unter der Annahme, daß die Keime sphärisch sind, erhalten wir aus (3.3) folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$P_\alpha^{(\ell)} - P_\beta = \frac{2\sigma^{(\ell)}}{r_\alpha^{(\ell)}} \; ; \quad \mu_{i\alpha}^{(\ell)} = \mu_{i\beta} \; ; \quad T_\alpha^{(\ell)} = T_\beta \qquad (3.4)$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen gelten unabhängig von den thermodynamischen Randbedingungen.
Die Keimbildungsarbeiten für die Herausbildung von Gleichgewichtskeimen bestimmen sich dann wie folgt:

$$\Delta F_0 = \sum_{\ell=1}^{s} \frac{1}{3} \sigma^{(\ell)} O^{(\ell)} + (P - P_\beta) V + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i$$

$$\Delta U_0 = \sum_{\ell=1}^{s} \frac{1}{3} \sigma^{(\ell)} O^{(\ell)} + (P - P_\beta) V + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i + (T_\beta - T) S$$

$$\Delta G_0 = \sum_{\ell=1}^{s} \frac{1}{3} \sigma^{(\ell)} O^{(\ell)} + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i$$

$$\Delta H_0 = \sum_{\ell=1}^{s} \frac{1}{3} \sigma^{(\ell)} O^{(\ell)} + \sum_{i=1}^{k} (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i + (T_\beta - T) S \qquad (3.5)$$

Die erhaltenen Extremwerte für die Keimbildungsarbeit unterscheiden sich von den Gibbsschen Resultaten durch das Auftreten zusätzlicher Terme, die die chemische, mechanische und thermische Zustandsänderung des endlichen Systems infolge der Keimbildung beschreiben. RUSANOW /8/ folgend, kann für die Keimbildungsarbeit folgender Ausdruck angegeben werden

$$W = W_{GIBBS} + \Delta W(V)$$
$$\lim_{V \to \infty} \Delta W(V) = 0 \qquad (3.6)$$

Hierbei ist W_{Gibbs} die GIBBSsche Keimbildungsarbeit für die Herausbildung von s Keimen (s. (2.1)), $\Delta W(V)$ dagegen ein Korrekturterm, der von den Abmessungen des Systems und den Bedingungen des Prozeßablaufes abhängig ist. Das Korrekturglied ist i.a. dem Betrag nach umso größer, je kleiner das Volumen des Systems ist.
Die minimal zu leistende Arbeit für die Herausbildung eines Gleichgewichtskeims von definierter Größe ist abhängig von den thermodynamischen Randbedingungen. Für einkomponentige Systeme gilt z.B. bei isothermer Prozeßführung /8/

$$\Delta G_0 \big|_{P=const.} - \Delta F_0 \big|_{V=const.} > 0 \qquad (3.7)$$

bei isobarer Prozeßführung

$$\Delta G_0 \big|_{T=const.} - \Delta H_0 \big|_{S=const.} > 0 \qquad (3.8)$$

4. Anzahl und Typen von Gleichgewichtszuständen der Keime im Medium

Die Bedingung (3.1) ist die notwendige Bedingung dafür, daß s Keime in einem k-komponentigen System im Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium existieren können. Die Zahl der unabhängigen Lösungen dieses nichtlinearen Gleichungssystems bestimmt die Anzahl der Gleichgewichtszustände, d.h. die Anzahl der Möglichkeiten, wie s Keime im Gleichgewicht mit dem Medium existieren können. Diese Zustände können prinzipiell sowohl stabile Gleichgewichtszustände (Minimum des thermodynamischen Potentials bzw. der Keimbildungsarbeit) als auch instabile Gleichgewichtszustände (Maximum oder Sattelpunkt des thermodynamischen Potentials bzw. der Keimbildungsarbeit) darstellen.

Der Typ des Gleichgewichtszustandes bestimmt sich aus dem Vorzeichen von $\delta^2\phi$, wobei $\delta^2\phi$ die Änderung des thermodynamischen Potentials ϕ bei beliebigen, mit den Nebenbedingungen verträglichen Abweichungen der Zustandsvariablen von den Gleichgewichtswerten beschreibt. Es gilt:

$\delta^2\phi > 0$ stabiler Gleichgewichtszustand

$\delta^2\phi < 0$ instabiler Gleichgewichtszustand (Maximum)

$\delta^2\phi$ indefinit instabiler Gleichgewichtszustand vom Satteltyp (4.1)

Bei der Bestimmung des Typs der Gleichgewichtszustände wollen wir uns hier auf die praktisch interessantesten Fälle isochor-isothermer und isobar-isothermer Keimbildung beschränken.

Für den Fall eines Keims in einem k-komponentigen System führt eine derartige Analyse für beide Typen von Randbedingungen auf die Untersuchung folgender Matrix

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1,k+1} \\ a_{21} & \dfrac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial n_{1\alpha}} + \dfrac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial n_{1\beta}} & \cdots & \dfrac{\partial\mu_{k\alpha}}{\partial n_{1\alpha}} + \dfrac{\partial\mu_{k\beta}}{\partial n_{1\beta}} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{k+1,1} & \dfrac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial n_{k\alpha}} + \dfrac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial n_{k\beta}} & \cdots & \dfrac{\partial\mu_{k\alpha}}{\partial n_{k\alpha}} + \dfrac{\partial\mu_{k\beta}}{\partial n_{k\beta}} \end{bmatrix} \qquad (4.2)$$

$$a_{11} = \sum_{i,j=1}^{k} \rho_{i\alpha}\rho_{j\alpha}\frac{\partial \mu_{j\alpha}}{\partial n_{i\alpha}} + \sum_{i,j=1}^{k} \rho_{i\beta}\rho_{j\beta}\frac{\partial \mu_{j\beta}}{\partial n_{i\beta}} - \frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4}$$

$$a_{1,i+1} = -\sum_{j=1}^{k} \rho_{j\alpha}\frac{\partial \mu_{j\alpha}}{\partial n_{i\alpha}} - \sum_{j=1}^{k} \rho_{j\beta}\frac{\partial \mu_{j\beta}}{\partial n_{i\beta}} \; ; \quad i = 1,2,\ldots,k$$

$$a_{1i} = a_{i1} \; ; \quad \rho_{i\alpha} = \frac{n_{i\alpha}}{V_\alpha} \tag{4.3}$$

Zu (4.1) äquivalente Bedingungen sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

Eigenschaft der Matrix	Typ des Gleichgewichtszustandes
positiv definit	stabiles Gleichgewicht
negativ definit	instabiles Gleichgewicht (Maximum)
indefinit	instabiles Gleichgewicht (Sattel)

Die Diagonalterme (4.4) der Matrix (4.2)

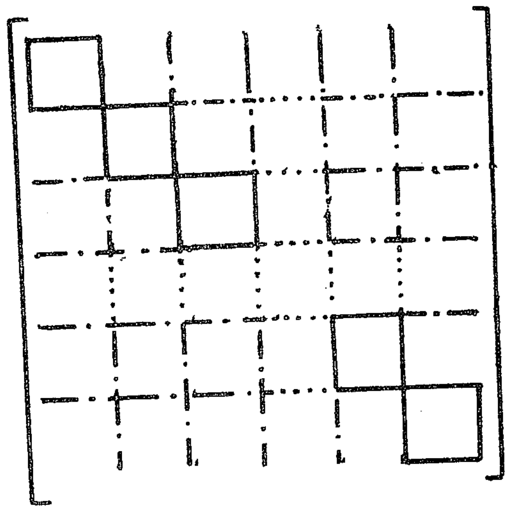
$$\frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial n_{i\alpha}} + \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial n_{i\beta}} \tag{4.4}$$

sind stets positiv, dies folgt aus der Bedingung des inneren Gleichgewichts von Keim bzw. Medium. Folglich kann die Matrix nicht negativ definit sein, und die instabilen Gleichgewichtszustände, die einem relativen Maximum des thermodynamischen Potentials bzw. der Keimbildungsarbeit entsprechen, treten nicht auf.

Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichtszustandes ergibt sich aus Gleichung (4.5)

$$\frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4} < D^* \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_{1\alpha}}{\partial n_{1\alpha}} + \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial n_{1\beta}} & \cdots & \frac{\partial \mu_{k\alpha}}{\partial n_{1\alpha}} + \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial n_{1\beta}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \mu_{1\alpha}}{\partial n_{k\alpha}} + \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial n_{k\beta}} & \cdots & \frac{\partial \mu_{k\alpha}}{\partial n_{k\alpha}} + \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial n_{k\beta}} \end{vmatrix}^{-1} \tag{4.5}$$

D – Determinante der Matrix (4.2).
Haben wir einen Gleichgewichtszustand mit s Keimen in einem k-komponentigen System, so ist der instabile Gleichgewichtszustand der einem Maximum der Keimbildungsarbeit entspricht, wieder ausgeschlossen. Damit der Gleichgewichtszustand stabil ist, muß als notwendige Bedingung für jeden Keim die Gleichung (4.5) erfüllt sein.
Des weiteren kann eine hinreichende Bedingung für Stabilität des s-Keimsystems formuliert werden. Diese Bedingung besteht darin, daß für jeden der s Keime eine Gleichung vom Typ (4.5) erfüllt ist, wobei sowohl in der Determinante D als auch in der Unterdeterminante alle Terme, die sich auf das umgebende Medium beziehen, gleich Null gesetzt werden.
Notwendige und hinreichende Bedingungen für die Stabilität ergeben sich aus einer Matrix folgender Struktur:



(4.6)

Die Diagonaluntermatrizen charakterisieren die Stabilität der s Keime in Wechselwirkung mit dem Medium. Sie führen zu den notwendigen Stabilitätsbedingungen (4.5). Die nichtdiagonalen Untermatrizen beschreiben den Einfluß der Wechselwirkung jeweils zweier Keime über das Medium. Diese Wechselwirkung kann, muß aber nicht unbedingt, zur Instabilität des Gesamtsystems führen, auch wenn die notwendigen Stabilitätsbedingungen (4.5) erfüllt sind.

5. Diskussion von Beispielen

Als ein Beispiel sollen im weiteren die Anzahl und mögliche Typen von Gleichgewichtszuständen eines Keims in einem einkomponentigen Medium unter isotherm-isochoren und isotherm-isobaren Bedingungen betrachtet werden.

Für einen Keim im einkomponentigen System lassen sich unter isotherm-isochoren Bedingungen die Gleichgewichtsbedingungen (3.4) durch zwei Funktionen von n_α und V_α ausdrücken

$$\begin{aligned} &\mu_\alpha(T, \rho_\alpha) - \mu_\beta(T, \rho_\beta) = 0 \\ &p_\alpha(T, \rho_\alpha) - p_\beta(T, \rho_\beta) - \frac{2\sigma}{r_\alpha} = 0 \\ &\rho_\alpha \equiv \frac{n_\alpha}{V_\alpha} \quad ; \quad \rho_\beta \equiv \frac{n - n_\alpha}{V - V_\alpha} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die Gleichungen (5.1) definieren zwei Funktionen

$$n_\alpha^{(1)} = n_\alpha^{(1)}(V_\alpha) \quad ; \quad n_\alpha^{(2)} = n_\alpha^{(2)}(V_\alpha) \tag{5.2}$$

Der Anstieg der Funktionen $n_\alpha = n_\alpha(V_\alpha)$ bestimmt sich aus (5.3)

$$\left(\frac{\partial n_\alpha^{(1)}}{\partial V_\alpha}\right) = \frac{\rho_\alpha \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} + \rho_\beta \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta}}{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta}}$$

$$\left(\frac{\partial n_\alpha^{(2)}}{\partial V_\alpha}\right) = \frac{\rho_\alpha^2 \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} + \rho_\beta^2 \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta} - \frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4}}{\rho_\alpha \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} + \rho_\beta \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta}} \tag{5.3}$$

$\left(\frac{\partial n_\alpha^{(1)}}{\partial V_\alpha}\right)$ ist stets positiv, dagegen kann $\left(\frac{\partial n_\alpha^{(2)}}{\partial V_\alpha}\right)$ das Vorzeichen wechseln. Die Funktionen $n_\alpha^{(1)}(V_\alpha)$ und $n_\alpha^{(2)}(V_\alpha)$ können folglich den qualitativ in der Abbildung dargestellten Verlauf aufweisen.

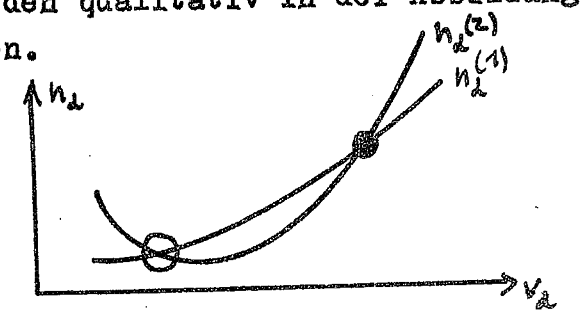


Abb. 1

Die Schnittpunkte beider Funktionen stellen die Lösungen des Gleichungssystems (5.1) dar. Es können also mehrere, im betrachteten Beispiel zwei, Lösungen des Gleichungssystems (3.4) existieren. Diese Lösungen entsprechen denjenigen Existenzniveaus des Keims, die er im Gleichgewichtszustand im Medium einnehmen kann. Dabei wird mit wachsender Zahl der Komponenten und Keime die Zahl möglicher Lösungen zunehmen.

Aus der Stabilitätsanalyse ergibt sich als notwendige und hinreichende Bedingung für die Stabilität des Keims

$$\frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4} < (\varrho_\alpha - \varrho_\beta)^2 \frac{\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} \cdot \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta}}{\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{V_\alpha} + \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{V_\beta}} \qquad (5.4)$$

Diese Stabilitätsgleichung kann in die folgende Form überführt werden

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)^{(2)} > \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)^{(1)} \qquad (5.5)$$

Das bedeutet, daß der in Abb. 1 durch einen Punkt gekennzeichnete Gleichgewichtszustand stabil, der durch einen Kreis gekennzeichnete Gleichgewichtszustand instabil ist.

Der instabile Gleichgewichtszustand entspricht einem Sattelpunkt.

Für einen Keim im einkomponentigen System unter isotherm-isobaren Bedingungen bestimmt sich der Gleichgewichtszustand wieder aus (5.1), und es gilt analog zu (5.3)

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)^{(1)} = \varrho_\alpha$$

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)^{(2)} = \varrho_\alpha - \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma}{r_\alpha \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial \varrho_\alpha}\right)_T} \qquad (5.6)$$

Es existiert folglich ein Schnittpunkt der Funktionen $n_\alpha^{(1)}(V_\alpha)$ und $n_\alpha^{(2)}(V_\alpha)$. Der Typ des Gleichgewichtszustandes wird durch (5.5) bestimmt. Da $\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial \varrho_\alpha}\right) > 0$ gilt, handelt es sich also um einen instabilen Gleichgewichtszustand vom Satteltyp.

In diesem Fall ergibt sich also ein zur Keimbildung in einem unendlich ausgedehnten einkomponentigen System (GIBBSscher Grenzfall) analoges Verhalten.
Gleichgewichtszustände, die durch die Existenz mehrerer Keime charakterisiert sind, entsprechen im einkomponentigen System unter isotherm-isobaren Bedingungen ebenfalls stets instabilen Zuständen vom Satteltyp. In einem mehrkomponentigen System können unter den gegebenen Randbedingungen auch stabile Koexistenzzustände vorkommen.

Literatur

/1/ GIBBS, J.W.: The Collected Works. Vol. I. Thermodynamics. New York - London- Toronto 1928.

/2/ FRENKEL, Ya.I.: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Leningrad 1975.

/3/ VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung. Dresden, Leipzig 1939.

/4/ BECKER, R., DÖRING, W.: Ann.Physik 24 (1935) 719.

/5/ BIJL, A.: Discontinuities in the Energy and Specific Heat. Leiden 1938.

/6/ ROLOV, B.N.: Diffuse Phasenübergänge. Riga 1971.

/7/ LANDAU, L.D., LIFSCHITZ, E.M.: Lehrbuch der theoret.Physik. Bd. 5. Berlin 1973.

/8/ RUSANOW, A.I.: Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Berlin 1978.