

A

*Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock*

## **Thermodynamik und Keimbildung**

### **I. Isotherme Keimbildung in finiten Systemen**

Von **J. Schmelzer** und **F. Schweitzer**<sup>1</sup>

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1984)

#### **Abstract**

Based on the Gibbs' theory of surface effects a thermodynamic description of a heterogeneous system consisting of  $s$  clusters of a new phase in the otherwise homogeneous medium is given. The influence of the finite size of the system or the depletion of the surrounding the clusters medium on the work of formation of critical clusters is determined for different thermodynamic constraints. Besides the variations of the parameters of the critical clusters finite-size effects lead to the existence of additional states obeying the necessary thermodynamic equilibrium conditions and to a correction term  $\Delta W$  in the equation for the work of formation of critical clusters. It is shown that  $\Delta W$  is always negativ. This term  $\Delta W$  is, however, overcompensated by the changes of the nucleation work due to the variations of the parameters of the critical clusters. The general results are illustrated by an analysis of the process of an isochoric condensation of a one-component gas in a closed system.

#### **1. Einleitung**

Die fluktuationsbedingte Herausbildung räumlich eng begrenzter Bereiche einer neuen innerhalb einer zunächst homogenen metastabilen Phase, deren Wachstum oder Zerfall, ist ein wesentlicher Mechanismus, über den sich Phasenübergänge 1. Art vollziehen können.

Grundlegende Arbeiten zur theoretischen Beschreibung dieser Prozesse, zur Theorie der Keimbildung, wurden, basierend auf den Arbeiten insbesondere von GIBBS [1], OSTWALD [2], THOMSON [3], durch FARKAS [4], VOLMER [5], BECKER und DÖRING [6], KAISCHEW und STRANSKI [7], FRENKEL [8], ZELDOWITSCH [9] erbracht.

Die in diesen Beiträgen formulierte sogenannte klassische Keimbildungstheorie ist in vielen Fällen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [10]. Dies weist darauf hin, daß die Theorie wesentliche Seiten des Keimbildungsprozesses zumindest unter bestimmten Randbedingungen und für bestimmte Stoffklassen richtig beschreibt [14].

Versuchte Verbesserungen der klassischen Keimbildungstheorie in Richtung der präziseren Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften der Keime, z. B. [11], führten teilweise zu einer schlechteren Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bzw. wurden nicht allgemein akzeptiert [12]. Wir werden daher im weiteren voraussetzen, daß die thermodynamischen Eigenschaften der Keime mit hinreichender

---

<sup>1</sup> Dr. J. SCHMELZER, Dipl. Phys. F. SCHWEITZER, Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, DDR-2500 Rostock, Universitätsplatz.

Genauigkeit bei Verwendung der makroskopischen Werte der Oberflächenspannung beschrieben werden können (vgl. auch [13]).

Der klassischen Keimbildungstheorie liegt noch eine weitere Voraussetzung thermodynamischer Natur zugrunde. Bereits GIBBS hat gezeigt, daß in einem unendlichen einkomponentigen System nur ein Wert des Keimradius existiert, für den die notwendigen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für das Gesamtsystem Keim im Medium erfüllt sind. Die reversibel zu leistende Arbeit zur Herausbildung eines derartigen kritischen Keims ist

$$W = \frac{1}{3} \sigma O_{\alpha}. \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $O_{\alpha}$  die Oberfläche des Keims.

Der durch (1.1) gegebene Wert der Keimbildungsarbeit determiniert im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie wesentlich die Keimbildungsgeschwindigkeit [5, 6, 14], da diese durch die Zahl der Keime bestimmt ist, die je Zeiteinheit den kritischen Radius  $r_k$  erreichen.

Die in der klassischen Keimbildungstheorie angenommene Konstanz der Eigenschaften des Mediums entspricht dem Gibbsschen Grenzfall eines unendlichen Systems. Unter dieser Annahme ist die Keimbildungsarbeit zur Herausbildung eines kritischen Keims von der Zahl der Keime unabhängig.

Bereits für den Spezialfall eines einkomponentigen Systems zeigt sich jedoch, daß die Berücksichtigung der Endlichkeit des Systems zu qualitativen Änderungen des Keimbildungsmechanismus führen kann [15]. Zur Bestimmung dieses Mechanismus ist die Kenntnis der Keimgrößen und Keimzahlen Voraussetzung, für die die notwendigen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind, die Stabilitätseigenschaften und die reversibel zu leistende Arbeit zur Herausbildung dieser Keime.

Keime, die den genannten Bedingungen genügen, werden wir im weiteren als Gleichgewichts- oder kritische Keime bezeichnen. Unter Gleichgewichtskeimen verstehen wir dabei ein Ensemble von Keimen, deren charakteristische Parameter einem relativen Minimum des charakteristischen thermodynamischen Potentials entsprechen, kritische Keime entsprechen Maxima bzw. Sattelpunkten des thermodynamischen Potentials.

In der vorliegenden Arbeit soll in Weiterführung von Untersuchungen von RUSANOW [16] dargelegt werden, welche Aussagen sich aus der Thermodynamik für die Beschreibung von Keimbildungsprozessen in mehrkomponentigen geschlossenen isothermen Systemen ableiten lassen. Chemische Reaktionen mögen nicht ablaufen. Es gelte also im weiteren stets:

$$n_i = \text{const.}, \quad T = \text{const.}, \quad (1.2)$$

$n_i$  ist die Gesamtanzahl der  $i$ -ten Komponente im System,  $T$  die (von außen konstant gehaltene) Temperatur. Insbesondere soll für verschiedene Zusatzbedingungen (konstantes Gesamtvolumen bzw. konstanter Druck  $p$ ) analysiert werden, welchen Einfluß die Berücksichtigung der Endlichkeit des Systems und die Wahl der Randbedingungen auf den Keimbildungsprozeß hat (s. auch [19, 23–26]).

## 2. Der Einfluß der Endlichkeit des Systems auf die Keimbildungsarbeit

Wir betrachten im folgenden ein geschlossenes  $k$ -komponentiges metastabiles Ausgangssystem. In diesem System können sich durch Fluktuationen  $s$  Keime spontan herausbilden, wobei im weiteren angenommen werden soll, daß sich sowohl die Keime als auch das Medium in einem inneren Gleichgewicht befinden [16, 17]. Um den heterogenen Zustand, bestehend aus  $s$  Keimen im Medium, gesteuert zu erreichen, müßte dem thermodynamischen System von außen Arbeit zugeführt werden. Die zur Herausbildung des heterogenen Zustandes mindestens aufzubringende Arbeit wird als Keimbildungsarbeit  $W$  bezeichnet.

Die Keimbildungsarbeit kann berechnet werden als Differenz der den Randbedingungen entsprechenden thermodynamischen Potentiale des heterogenen Systems ( $s$  Keime im Medium) und des homogenen metastabilen Ausgangssystems [18].

$$W = \Delta F \quad \text{für } V = \text{const}, \quad W = \Delta G \quad \text{für } p = \text{const} \quad (2.1)$$

$F$  und  $G$  sind die freie Energie bzw. die freie Enthalpie,  $V$  und  $p$  sind das Gesamtvolumen des Systems bzw. der äußere Druck. Die freien Energien des homogenen Ausgangszustandes  $F_{\text{hom}}$  und des heterogenen Endzustandes  $F_{\text{het}}$  können entsprechend der Gibbsschen Theorie der Oberflächeneffekte [1] wie folgt geschrieben werden [17, 19]:

$$F_{\text{hom}} = -pV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i$$

$$F_{\text{het}} = \sum_{j=1}^s \left\{ -p_{\alpha}^{(j)} V_{\alpha}^{(j)} + \sum_{i=1}^k \mu_{i\alpha}^{(j)} n_{i\alpha}^{(j)} + \sigma_{\alpha}^{(j)} O_{\alpha}^{(j)} \right\} - p_{\beta} V_{\beta} + \sum_{i=1}^k \mu_{i\beta} n_{i\beta} \quad (2.2)$$

$\mu_{i\alpha}^{(j)}$  ist das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente im  $j$ -ten Keim,  $\sigma_{\alpha}^{(j)}$  ist die Oberflächenspannung zwischen dem  $j$ -ten Keim und dem Medium,  $O_{\alpha}^{(j)}$  ist die Oberfläche des  $j$ -ten Keims.

Die Indizes ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) kennzeichnen die thermodynamischen Variablen des Keims bzw. des Mediums, Größen ohne derartigen Index beziehen sich auf die homogene Ausgangsphase. Die Summation über  $j = 1, 2, \dots, s$  erfaßt die Anteile aller  $s$  Keime, die Summation über  $i = 1, 2, \dots, k$  berücksichtigt die Existenz von  $k$  verschiedenen Komponenten. Aus der präzisierten Bedingung des inneren Gleichgewichts folgt, daß bei exakter Beschreibung des heterogenen Systems in (2.2) anstelle von  $n_i^{(j)} \tilde{n}_{i\alpha}^{(j)} = n_{i\alpha}^{(j)} + n_{iO}^{(j)}$  stehen müßte, wenn die Dichte der Keimphase höher ist als die Dichte des umgehenden Mediums. Im umgekehrten Fall wäre  $n_i$  durch  $\tilde{n}_{i\beta} = n_{i\beta} + \sum_{j=1}^s n_{iO}^{(j)}$  zu ersetzen. Die Größen  $n_{iO}^{(j)}$  sind die in der Gibbsschen Theorie der Oberflächeneffekte auftretenden Exzeßmolvahlen für den  $j$ -ten Keim. Wir verwenden im weiteren die Näherung  $n_{iO}^{(j)} = 0$ .

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich ohne prinzipielle Schwierigkeiten verallgemeinern, zusätzlich kann auch eine Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung berücksichtigt werden.

Aus der zusätzlichen Randbedingung  $V = \text{const}$  ergibt sich

$$\sum_{j=1}^s V_{\alpha}^{(j)} + V_{\beta} = \text{const} \quad (2.3)$$

und für die Keimbildungsarbeit folgt:

$$\begin{aligned} W &= (p - p_{\beta}) V + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i \\ &+ \sum_{j=1}^s (p_{\beta} - p_{\alpha}^{(j)}) V_{\alpha}^{(j)} + \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(j)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(j)} + \sum_{\alpha=1}^s \sigma_{\alpha}^{(j)} O_{\alpha}^{(j)}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Analog erhalten wir für die freie Enthalpie:

$$G_{\text{hom}} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad (2.2a)$$

$$G_{\text{het}} = \sum_{j=1}^s \left\{ -p_{\alpha}^{(j)} V_{\alpha}^{(j)} + \sum_{i=1}^k \mu_{i\alpha}^{(j)} n_{i\alpha}^{(j)} + \sigma_{\alpha}^{(j)} O_{\alpha}^{(j)} \right\} + p_{\beta} (V - V_{\beta}) + \sum_{i=1}^k \mu_{i\beta} n_{i\beta}$$

und bei Berücksichtigung der Randbedingung (2.3a)

$$p = p_{\beta} = \text{const} \quad (2.3a)$$

ergibt sich für die Keimbildungsarbeit:

$$\begin{aligned} W &= \sum_{j=1}^s (p_{\beta} - p_{\alpha}^{(j)}) V_{\alpha}^{(j)} + \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(j)} - \mu_{i\beta}) n_{i\alpha}^{(j)} \\ &+ \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_{i\beta} + \sum_{j=1}^s \sigma_{\alpha}^{(j)} O_{\alpha}^{(j)}. \end{aligned} \quad (2.4a)$$

Die notwendigen Gleichgewichtsbedingungen lauten

$$dF_{\text{het}} = 0, \quad \text{für } V = \text{const}, \quad (2.5)$$

$$dG_{\text{het}} = 0, \quad \text{für } p = \text{const}. \quad (2.5a)$$

Die Ausdrücke für  $dF_{\text{het}}$  und  $dG_{\text{het}}$  nehmen entsprechend der Gibbsschen Theorie bei Berücksichtigung der Nebenbedingungen (2.3) und (2.3a) folgende Form an:

$$dF_{\text{het}} = \sum_{j=1}^s \left\{ \left( p_{\beta} - p_{\alpha}^{(j)} + \sigma_{\alpha}^{(j)} \frac{\partial \sigma_{\alpha}^{(j)}}{\partial V_{\alpha}^{(j)}} \right) dV_{\alpha}^{(j)} + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(j)} - \mu_{i\beta}) dn_{i\alpha}^{(j)} \right\}, \quad (2.6)$$

$$dG_{\text{het}} = \sum_{j=1}^s \left\{ \left( p_{\beta} - p_{\alpha}^{(j)} + \sigma_{\alpha}^{(j)} \frac{\partial O_{\alpha}^{(j)}}{\partial V_{\alpha}^{(j)}} \right) dV_{\alpha}^{(j)} + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(j)} - \mu_{i\beta}) dn_{i\alpha}^{(j)} \right\}. \quad (2.6a)$$

Sie sind formal identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, daß  $p_\beta$  in Gl. (2.6a) als ein von außen vorgegebener Parameter zu betrachten ist.

Als notwendige Gleichgewichtsbedingung erhalten wir bei Annahme sphärischer Keime mit dem Radius  $r_\alpha^{(j)}$  für beide Randbedingungen folgendes Gleichungssystem zur Bestimmung der Keimparameter:

$$p_\alpha^{(j)} - p_\beta = \frac{2\sigma_\alpha^{(j)}}{r_\alpha^{(j)}}, \quad i = 1, 2, \dots, k; \tag{2.7}$$

$$\mu_{i\alpha}^{(j)} = \mu_{i\beta}, \quad j = 1, 2, \dots, s.$$

Die Keimbildungsarbeit zur Herausbildung derartiger Gleichgewichts- oder kritischer Keime  $W^e$  erhält man aus (2.4) bzw. (2.4a) durch Einsetzen der Beziehungen (2.7):

$$W^e = \sum_{j=1}^s \frac{1}{3} \sigma_\alpha^{(j)} O_\alpha^{(j)} + (p - p_\beta) V + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i, \quad V = \text{const}; \tag{2.8}$$

$$W^e = \sum_{j=1}^s \frac{1}{3} \sigma_\alpha^{(j)} O_\alpha^{(j)} + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i) n_i, \quad p = \text{const}. \tag{2.8a}$$

Sie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

$$W^e = W_{\text{Gibbs}} + \Delta W(V/s) \tag{2.9}$$

Hierbei ist mit  $W_{\text{Gibbs}}$  der (stets positive) Anteil der Keimbildungsarbeit bezeichnet, der dem Gibbsschen Resultat (1.1) für  $s$  Keime entspricht.

$$W_{\text{Gibbs}} = \sum_{j=1}^s \frac{1}{3} \sigma_\alpha^{(j)} O_\alpha^{(j)}. \tag{2.10}$$

Der Korrekturterm  $\Delta W(V/s)$  beschreibt Beiträge zur Keimbildungsarbeit, die sich aus der durch die Keimbildung hervorgerufenen Änderung des Zustandes des Mediums ergeben. Ist die Zustandsänderung des Mediums relativ gering, so können zur Abschätzung des Vorzeichens des Korrekturterms bei Voraussetzung der Nebenbedingungen  $V = \text{const}$  die Größen  $p_\beta$  und  $\mu_{i\beta}$  als Funktionen der Dichten  $\rho_i$  der einzelnen Komponenten aufgefaßt und in eine Reihe nach den Dichteänderungen des Mediums zerlegt werden:

$$p_\beta = p(T, \rho_1 + \Delta\rho_1, \dots, \rho_k + \Delta\rho_k), \tag{2.11}$$

$$p_\beta = p(T, \rho_1, \dots, \rho_k) + \sum_{l=1}^k \frac{\partial p}{\partial \rho_l} \Delta\rho_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{\partial^2 p}{\partial \rho_l \partial \rho_m} \Delta\rho_l \Delta\rho_m;$$

$$\mu_{i\beta} = \mu_i(T, \rho_1 + \Delta\rho_1, \dots, \rho_k + \Delta\rho_k), \tag{2.12}$$

$$\mu_{i\beta} = \mu_i(T, \rho_1, \dots, \rho_k) + \sum_{l=1}^k \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_l} \Delta\rho_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial \rho_l \partial \rho_m} \Delta\rho_l \Delta\rho_m.$$

$\Delta\rho_l$  ist die durch die Keimbildung hervorgerufene Dichteänderung des Mediums.

Für den homogenen Ausgangszustand gilt die Gibbs-Duhemsche Beziehung in der Form:

$$-V dp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad V = \text{const.} \quad (2.13)$$

Mit der aus dieser Gleichung folgenden Formel

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \varrho_i} \right) = \sum_{i=1}^k \varrho_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \varrho_i} \right) \quad (2.14)$$

kann  $\Delta W(V/s)$  bei Berücksichtigung der Terme bis zur zweiten Ordnung in  $\Delta \varrho_i$  wie folgt geschrieben werden:

$$\Delta W \left( \frac{V}{s} \right) = - \frac{V}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{l=1}^k \frac{\partial \mu_i}{\partial \varrho_l} \Delta \varrho_i \Delta \varrho_l. \quad (2.15)$$

Dieses Resultat erhält man auf analoge Weise auch für den Fall  $p_\beta = \text{const.}$

Auf Grund der Metastabilität des Ausgangszustandes ist die quadratische Form

$$\sum_{i=1}^k \sum_{l=1}^k \frac{\partial \mu_i}{\partial \varrho_l} \Delta \varrho_i \Delta \varrho_l > 0 \quad (2.16)$$

positiv definit. Dies bedeutet, daß der Korrekturterm  $\Delta W(V/s)$  im betrachteten Fall kleiner Zustandsänderungen des Mediums stets negativ ist. Die Terme erster Ordnung in den Dichteänderungen liefern keinen Beitrag zu  $\Delta W$ .

Relativ große Zustandsänderungen des Mediums bedeuten, daß ein entsprechend hoher Anteil des Stoffes in die thermodynamisch stabile Phase übergegangen ist. Da mit einem derartigen Phasenübergang stets eine Abnahme der charakteristischen Potentiale  $F$  und  $G$  verbunden ist, gilt auch in diesem Fall stets  $\Delta W < 0$ .

### 3. Der Einfluß der Endlichkeit des Systems auf die Keimparameter unter isochor-isothermen Bedingungen

Eine Zustandsänderung des Mediums führt zu einer Verschiebung der Parameterwerte der Gleichgewichts- bzw. der kritischen Keime im Vergleich zu einem unendlich ausgedehnten System und damit ebenfalls zu einer Änderung des Betrages der Keimbildungsarbeit. Zur Abschätzung dieses Effektes betrachten wir einen Keim im Medium. Da explizit keine Wechselwirkung zwischen den Keimen vorliegen soll, sind die erhaltenen Resultate auch gültig für den allgemeinen Fall der Existenz von  $s$  Keimen im Medium.

Die Keimparameter, insbesondere auch der Keimradius und damit die Oberfläche

des Keims, ergeben sich im betrachteten Spezialfall aus folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} f_i &= \mu_{i\alpha}(Q_{1\alpha}, \dots, Q_{k\alpha}) - \mu_{i\beta}(Q_{1\beta}, \dots, Q_{k\beta}) = 0, \quad i = 1, \dots, k; \\ f_{k+1} &= -p_\alpha(Q_{1\alpha}, \dots, Q_{k\alpha}) + p_\beta(Q_{1\beta}, \dots, Q_{k\beta}) + \frac{2\sigma}{r_\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Als unabhängige Variable figurieren entsprechend den Gln. (2.6) und (2.6a) die Molzahlen  $n_{i\alpha}$  und das Volumen  $V_\alpha$  des Keims. Es gilt:

$$Q_{i\alpha} = \frac{n_{i\alpha}}{V_\alpha}, \quad Q_{i\beta} = \frac{n_i - n_{i\alpha}}{V - V_\alpha}. \quad (3.2)$$

Bei fixierten Molzahlen der Komponenten  $n_i$  und fixiertem Gesamtvolumen  $V$  ist (3.1) ein Gleichungssystem von  $k + 1$  Gleichungen zur Bestimmung der Gleichgewichtswerte der  $k + 1$  unabhängigen Variablen. Wir erhalten als Lösung von (3.1):

$$\begin{aligned} n_{i\alpha} &= n_{i\alpha}(V, n_1, \dots, n_k), \\ V_\alpha &= V_\alpha(V, n_1, \dots, n_k). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Zur Untersuchung des Einflusses der Zustandsänderung des Mediums auf die Werte der Gleichgewichtsparameter  $n_{i\alpha}$ ,  $V_\alpha$  betrachten wir zwei metastabile Ausgangssysteme. Die Molzahlen  $n_i$  und das Volumen dieser Systeme mögen sich um die relativ geringen Werte  $\Delta n_i$ ,  $\Delta V$  unterscheiden, die molaren Dichten seien in beiden Systemen zunächst gleich. Es gilt also:

$$Q_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i + \Delta n_i}{V + \Delta V}. \quad (3.4)$$

Hieraus folgt:

$$Q_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta V}. \quad (3.5)$$

Entsprechend (3.3) verschieben sich die Gleichgewichtswerte der unabhängigen Variablen bei Änderung der Molzahlen und des Volumens des Ausgangssystems. Es gilt:

$$\begin{aligned} n_{i\alpha}^* &= n_{i\alpha}(V + \Delta V, n_1 + \Delta n_1, \dots, n_k + \Delta n_k), \\ V_\alpha^* &= V_\alpha(V + \Delta V, n_1 + \Delta n_1, \dots, n_k + \Delta n_k) \end{aligned} \quad (3.6)$$

und weiter folgt:

$$\begin{aligned} \Delta n_{i\alpha} &= \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial V} \right) \Delta V + \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial n_j} \right) \Delta n_j, \\ \Delta V_\alpha &= \left( \frac{\partial V_\alpha}{\partial V} \right) \Delta V + \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial V_\alpha}{\partial n_j} \right) \Delta n_j. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (3.5) ergibt sich hieraus:

$$\Delta n_{i\alpha} = \Delta V \left\{ \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial V} + \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial n_j} \right) \varrho_j \right\},$$

$$\Delta V_\alpha = \Delta V \left\{ \frac{\partial V_\alpha}{\partial V} + \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial V_\alpha}{\partial n_j} \right) \varrho_j \right\}.$$
(3.8)

Die zur Bestimmung der Volumenänderung des Keims notwendigen Größen  $\frac{\partial V_\alpha}{\partial V}$ ,  $\frac{\partial V_\alpha}{\partial n_j}$  können aus dem Gleichungssystem (3.1) berechnet werden. (3.1) kann wie folgt geschrieben werden:

$$f_i(n_{1\alpha}, \dots, n_{k\alpha}, V_\alpha; n_1, \dots, n_k, V) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, k + 1.$$
(3.9)

Aus der Theorie impliziter Funktionen kann man dann erhalten [20]:

$$\frac{\partial V_\alpha}{\partial n_j} = - \frac{1}{J} \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_j} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_j} \end{vmatrix};$$
(3.10)

$$\frac{\partial V_\alpha}{\partial V} = - \frac{1}{J} \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial V} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial V} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V} \end{vmatrix};$$
(3.11)

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial V_\alpha} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial V_\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V_\alpha} \end{vmatrix}.$$
(3.12)

$J$  ist die Jacobideterminante, ihr Vorzeichen bestimmt, ob die durch (3.1) definierten Zustände thermodynamische Gleichgewichtszustände ( $J > 0$ ) oder Zustände vom Satteltyp ( $J < 0$ ) sind. Die Koeffizienten in diesen Determinanten lassen sich wie

folgt darstellen:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial f_i}{\partial n_{i\alpha}} &= \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial n_{i\alpha}} + \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial n_{i\beta}} = \frac{1}{V_\alpha} \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial \varrho_{i\alpha}} + \frac{1}{V_\beta} \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial \varrho_{i\beta}}, \quad i, l = 1, 2, \dots, k, \\
 \frac{\partial f_i}{\partial V_\alpha} &= \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial V_\alpha} + \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial V_\beta} = -\frac{1}{V_\alpha} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\alpha} \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial \varrho_{l\alpha}} - \frac{1}{V_\beta} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\beta} \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}}, \\
 \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{i\alpha}} &= \frac{\partial f_i}{\partial V_\alpha}, \\
 \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V_\alpha} &= -\frac{\partial p_\alpha}{\partial V_\alpha} - \frac{\partial p_\beta}{\partial V_\beta} - \frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4} \\
 &= \frac{1}{V_\alpha} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial \varrho_{l\alpha}} + \frac{1}{V_\beta} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\beta} \frac{\partial p_\beta}{\partial \varrho_{l\beta}} - \frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4}, \\
 \frac{\partial f_i}{\partial V} &= -\frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial V} = -\frac{1}{V_\beta} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\beta} \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}}, \\
 \frac{\partial f_i}{\partial n_j} &= -\frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial n_j} = -\frac{1}{V_\beta} \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial \varrho_{j\beta}}, \\
 \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V} &= -\frac{1}{V_\beta} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\beta} \frac{\partial p_\beta}{\partial \varrho_{l\beta}}; \quad \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_i} = \frac{1}{V_\beta} \frac{\partial p_\beta}{\partial \varrho_{i\beta}}.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß die Näherung  $n_{i0}^{(j)} = 0$  entsprechend der Gibbschen Adsorptionsgleichung zu der Konsequenz führt, daß die Oberflächenspannung nur von der Temperatur abhängig ist.

Unter Berücksichtigung von (3.10) und (3.11) erhalten wir aus (3.8):

$$\Delta V_\alpha = -\frac{\Delta V}{JV_\beta} \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{2\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_k}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_k}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_k}{\partial n_{k\alpha}} \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} \sum_{l=1}^k (\varrho_l - \varrho_{l\beta}) \frac{\partial p_\beta}{\partial \varrho_{l\beta}} \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

Für einkomponentige Systeme folgt aus (3.13), (3.14):

$$\Delta V_\alpha = \frac{\Delta V}{JV_\alpha V_\beta} \left\{ (\varrho - \varrho_\beta) (\varrho_\alpha - \varrho_\beta) \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \varrho_\alpha} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial \varrho_\beta} \right\}. \quad (3.15)$$

Betrachten wir z. B. die Herausbildung eines Flüssigkeitstropfens in der Gasphase, so gilt  $\varrho_\beta < \varrho$ ;  $\varrho_\alpha > \varrho_\beta$ . Die Größen  $\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial e_\alpha}$  und  $\frac{\partial \mu_\beta}{\partial \varrho_\beta}$  sind positiv aufgrund der vorausgesetzten inneren Stabilität der Volumenphasen.

Sind also die Zustände (3.1) thermodynamische Gleichgewichtszustände ( $J > 0$ ), so wächst die Keimgröße bei Zunahme des Volumens  $V$  des Systems an. Sind die Zustände (3.1) instabile Gleichgewichtszustände ( $J < 0$ ), so nimmt das Volumen des kritischen Keims mit Zunahme des Volumens des Gesamtsystems ab. Die Verringerung des Volumens des Systems führt also zu einer Vergrößerung der Radien der kritischen Keime und zu einer Verminderung der Radien der Gleichgewichtskeime im Vergleich zu einem größeren System.

Speziell für die thermodynamischen Gleichgewichtszustände kann die Verminderung des Keimradius bei Berücksichtigung der Dimensionseffekte als eine spezielle Form des Wirkens des Prinzips von le Chatelier-Braun interpretiert werden [21]. Die Ursache (Herausbildung eines Keims) führt zu einer Wirkung (Änderung des Zustandes des Mediums), die ihrerseits der Ursache entgegenwirkt (Verminderung des Keimvolumens). Analog zur dargelegten Methodik können Ausdrücke für die Änderung der Molzahlen der Komponenten des Keims bei Änderung des Ausgangsvolumens  $V$  erhalten werden. Für die Komponente  $n_{1\alpha}$  ergibt sich z. B.:

$$\Delta n_{1\alpha} = - \frac{\Delta V}{JV_\beta} \begin{vmatrix} \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial V_\alpha} \\ \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{2\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial V_\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{l=1}^k (\varrho_{l\beta} - \varrho_l) \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial \varrho_{l\beta}} \frac{\partial f_k}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_k}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_k}{\partial V_\alpha} \\ \sum_{l=1}^k (\varrho_l - \varrho_{l\beta}) \frac{\partial p_\beta}{\partial \varrho_{l\beta}} \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V_\alpha} \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

Für den Spezialfall eines einkomponentigen Systems folgt:

$$\Delta n_\alpha = + \frac{\Delta V}{JV_\beta} (\varrho - \varrho_\beta) \frac{\partial \mu_\beta}{\partial \varrho_\beta} \left\{ \frac{\varrho_\alpha (\varrho_\alpha - \varrho_\beta)}{V_\alpha} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \varrho_\alpha} - \frac{\sigma}{2\pi r_\alpha^4} \right\}. \quad (3.17)$$

Für  $J > 0$ ,  $\varrho_\alpha > \varrho_\beta$  ist der Ausdruck in den geschweiften Klammern wieder positiv. Ist also der heterogene Zustand ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, so nimmt für den betrachteten Spezialfall der Herausbildung eines Flüssigkeitstropfens in der Gasphase die Teilchenzahl im Keim mit zunehmendem Volumen des Ausgangssystems bzw. des Keims  $V_\alpha$  zu. Für die kritischen Keime kann eine allgemeine Aussage über die Änderung der Teilchenzahl nicht getroffen werden.

Für die Änderung der Keimdichte

$$\Delta \varrho_\alpha = \frac{n_\alpha + \Delta n_\alpha}{V_\alpha + \Delta V_\alpha} - \frac{n_\alpha}{V_\alpha} \quad (3.18)$$

erhalten wir näherungsweise

$$\Delta q_\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \{ \Delta n_\alpha - q_\alpha \Delta V_\alpha \} \tag{3.19}$$

und hieraus

$$\Delta q_\alpha = \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{JV_\alpha^2 V_\beta} (q_\beta - q) \frac{\sigma}{r_\alpha} \frac{\partial \mu_\beta}{\partial q_\beta} \tag{3.20}$$

Im untersuchten Spezialfall nimmt also die Dichte des Gleichgewichtskeims mit wachsendem Volumen  $V$  ab und die Dichte der kritischen Keime nimmt zu.

Allgemeine Ausdrücke für die Dichteänderung der Keime lassen sich auch für  $k$ -komponentige Systeme analog formulieren.

#### 4. Der Einfluß der Endlichkeit des Systems auf die Keimparameter unter isotherm-isobaren Bedingungen

Die Parameter der Gleichgewichts- bzw. kritischen Keime bestimmen sich auch unter isobaren Bedingungen aus dem Gleichungssystem (3.1), (3.2). Der hier zu behandelnde Fall unterscheidet sich vom isochoren, da  $p_\beta$  als ein von außen fixierter Parameter und  $V$  als abhängige Variable zu betrachten ist. Es gilt:

$$V = V_\alpha + V_\beta(n_1 - n_{1\alpha}, \dots, n_k - n_{k\alpha}, p_\beta) \tag{4.1}$$

Die Gleichungen (3.1) enthalten folglich als Parameter  $n_1, n_2, \dots, n_k, p_\beta$  und als Variable  $n_{1\alpha}, n_{2\alpha}, \dots, n_{k\alpha}, V_\alpha, V$ . Zur eindeutigen Bestimmung der Keimparameter benötigt man folglich noch eine weitere Gleichung, z. B. die Zustandsgleichung des Mediums. Nach der in Abschn. 3 dargelegten Methodik erhält man für  $\Delta V_\alpha$  und  $\Delta n_{1\alpha}$  folgende Ausdrücke:

$$\Delta V_\alpha = \frac{\Delta V}{JV_\beta} \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \sum_{l=1}^k q_l \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial q_{l\beta}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_2}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_{k\alpha}} & \sum_{l=1}^k q_l \frac{\partial \mu_{2\beta}}{\partial q_{l\beta}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_k}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_k}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_k}{\partial n_{k\alpha}} & \sum_{l=1}^k q_l \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial q_{l\beta}} \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{1\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & 0 \end{vmatrix} \tag{4.2}$$

$$\Delta n_{1\alpha} = \frac{\Delta V}{J} \begin{vmatrix} \sum_{l=1}^k q_l \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial q_{l\beta}} & \frac{\partial f_1}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_1}{\partial V_\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{l=1}^k q_l \frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial q_{l\beta}} & \frac{\partial f_k}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_k}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_k}{\partial V_\alpha} \\ 0 & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{2\alpha}} & \dots & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{k\alpha}} & \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V_\alpha} \end{vmatrix} \tag{4.3}$$

$J$  bestimmt sich aus Gl. (3.12).

Dabei gilt für isobare Bedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial n_{i\alpha}} &= \frac{1}{V_\alpha} \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial \varrho_{i\alpha}} + \frac{1}{V_\beta} \frac{\partial \mu_{i\beta}}{\partial \varrho_{i\beta}} \\ \frac{\partial f_i}{\partial V_\alpha} &= \frac{\partial \mu_{i\alpha}}{\partial V_\alpha} = -\frac{1}{V_\alpha} \sum_{l=1}^k \varrho_{l\alpha} \frac{\partial \mu_{l\alpha}}{\partial \varrho_{l\alpha}}, \quad i, l = 1, 2, \dots, k, \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial n_{i\alpha}} &= \frac{\partial f_i}{\partial V_\alpha}; \quad \frac{\partial f_{k+1}}{\partial V_\alpha} = -\frac{\partial p_\alpha}{\partial V_\alpha} - \frac{\sigma}{2\pi r^2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Für einkomponentige Systeme unter isotherm-isobaren Bedingungen existieren nur Lösungen des Gleichungssystems (3.1), die heterogenen Zuständen mit identischen Keimen entsprechen. Sämtliche diese Zustände sind instabile Gleichgewichtszustände vom Satteltyp. Die Keimparameter sind dabei nicht abhängig von der Zahl der Keime und von der Systemgröße [19]. Dies folgt auch aus den Gln. (4.2) und (4.3). Für einkomponentige Systeme ergibt sich stets  $\Delta n_{i\alpha} = \Delta V_\alpha = 0$ .

## 5. Diskussion der Ergebnisse

Am Beispiel der isochoren Kondensation einer (inkompressiblen) Flüssigkeit in einem (idealen) Gas sollen im weiteren für einkomponentige Systeme einige der dargelegten Resultate veranschaulicht werden. Die molare Keimbildungsarbeit pro Keim bzw. Differenz der freien Energien zwischen dem heterogenen Zustand, bestehend aus  $s$  identischen Keimen im Medium, und dem homogenen metastabilen Ausgangszustand kann für diesen Fall wie folgt aufgeschrieben werden [23, 24]:

$$\begin{aligned} \Delta F(r) &= 4\pi\sigma \frac{1}{\varrho_0 y \bar{V}} r^2 + RT \left\{ \frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y \bar{V}} \left( 1 - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} \right) r^3 \right. \\ &\quad \left. + \left( 1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y \bar{V}} r^3 \right) \ln \left( y \frac{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y \bar{V}} r^3}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\bar{V}} r^3} \right) - \ln y \right\}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $\bar{V} = \frac{V}{S}$  das System-Volumen pro Keim,  $y$  die Ausgangsübersättigung,

$\varrho_0$  die molare Dichte des gesättigten Dampfes über einer ebenen Grenzfläche bei der Temperatur  $T$ ,  $R$  die universelle Gaskonstante. Abbildung 1 zeigt die molare freie Kondensationsenergie pro Keim als Funktion des Keimradius für verschiedene Werte von  $V$ . Die durch das Maximum (Minimum) des thermodynamischen Potentials bestimmten Keimradien, die den instabilen (stabilen) Gleichgewichtszuständen entsprechen, bezeichnen wir im weiteren mit  $r_K$  ( $r_G$ ). Sie ergeben sich näherungsweise als

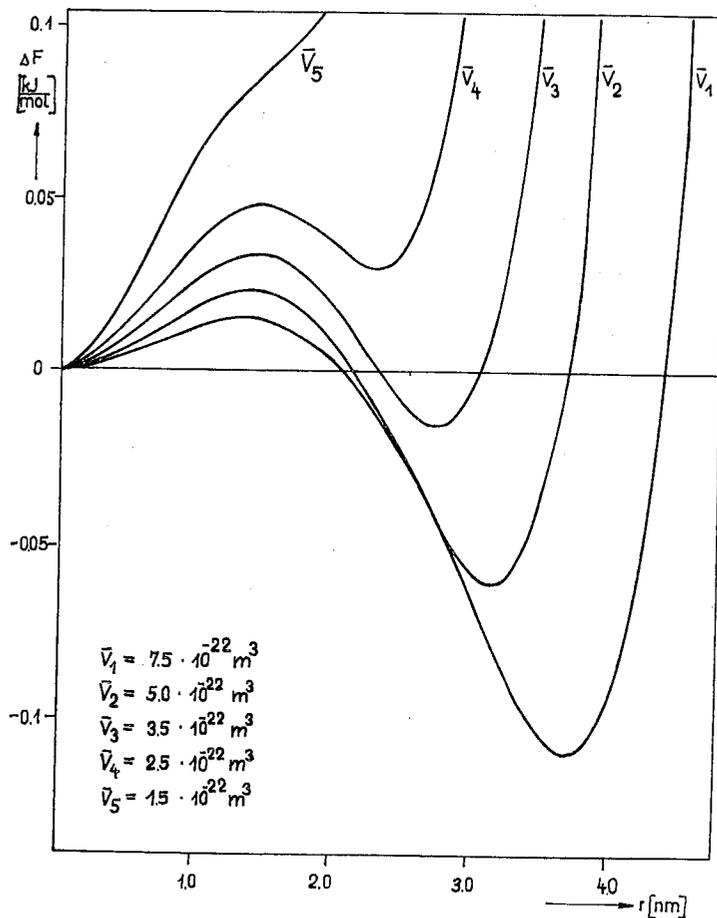


Abb. 1. Die molare freie Kondensationsenergie als Funktion des Keimradius für verschiedene Werte des Systemvolumens pro Keim  
 Stoff: Ethanol,  $\gamma = 2$ ,  $T = 312,35 \text{ K}$

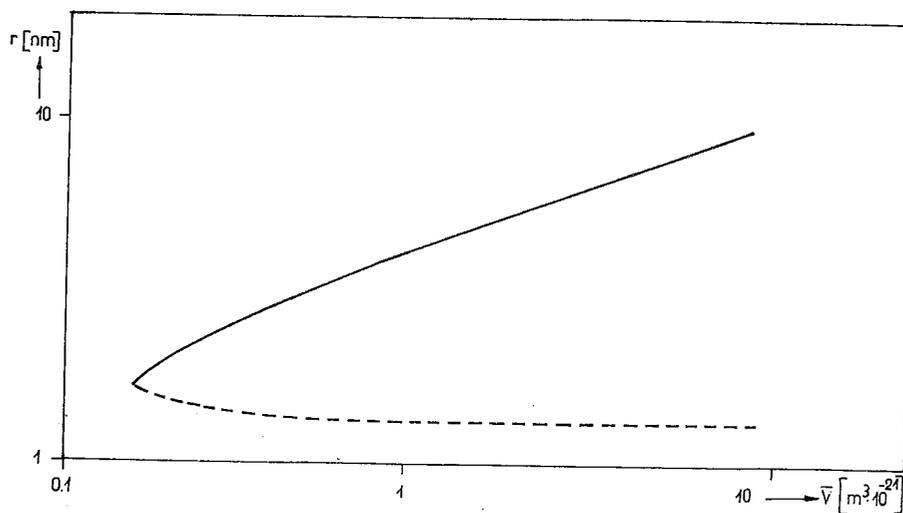


Abb. 2. Kritische (----) und stabile (—) Keimradien eines Gleichgewichtskeims in Abhängigkeit vom Systemvolumen pro Keim  
 Stoff: Ethanol,  $\gamma = 2$ ,  $T = 312,35 \text{ K}$

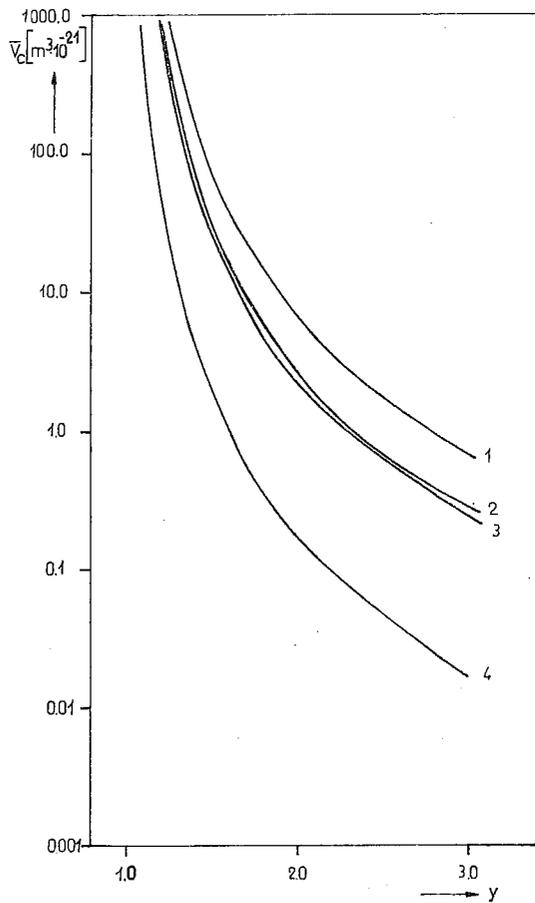


Abb. 3.

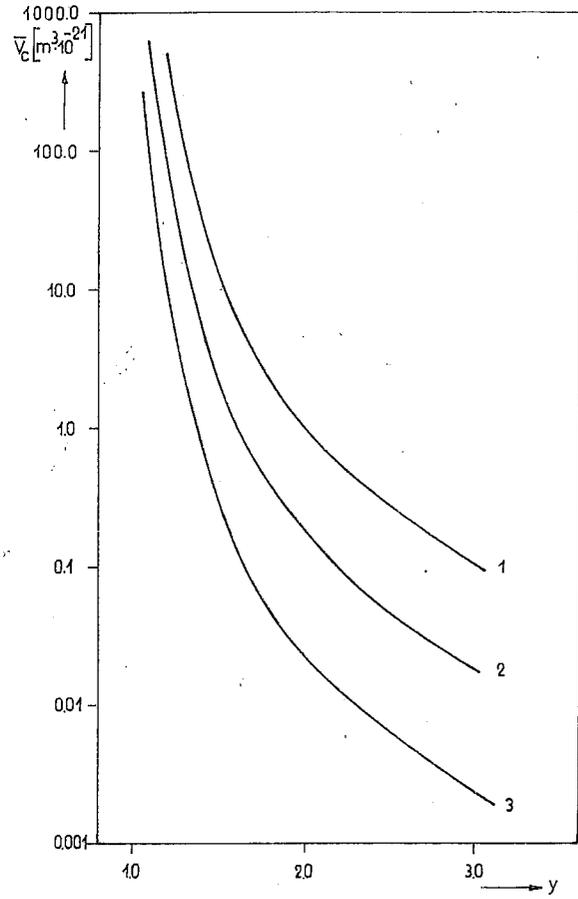


Abb. 4.

Abb. 3. Kritisches Volumen  $\bar{V}_c$  für die Herausbildung eines minimalen stabilen Keims als Funktion der Ausgangsübersättigung

Stoffe: 1 Wasser      3 Benzen       $T = 293,15 \text{ K}$   
 2 Propanol      4 Methanol

Abb. 4. Kritisches Volumen  $\bar{V}_c$  für die Herausbildung eines minimalen stabilen Keims als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen

Stoff: Ethanol,  $T_s = 78,4^\circ \text{C}$ ,  
 1  $t = 0,2t_s$   
 2  $t = 0,5t_s$   
 3  $t = 0,9t_s$

Lösungen folgender Gleichung [25]:

$$\begin{aligned}
 0 = r^4 + r \left\{ - \frac{1}{\frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y \bar{V}}} \frac{\ln y - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} (y - 1)}{1 - \frac{\varrho_0 y}{\varrho_\alpha}} \right\} \\
 + \left\{ \frac{1}{\frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y \bar{V}}} \frac{2\sigma}{\varrho_\alpha RT} \frac{1}{\left(1 - \frac{\varrho_0 y}{\varrho_\alpha}\right)^2} \right\} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

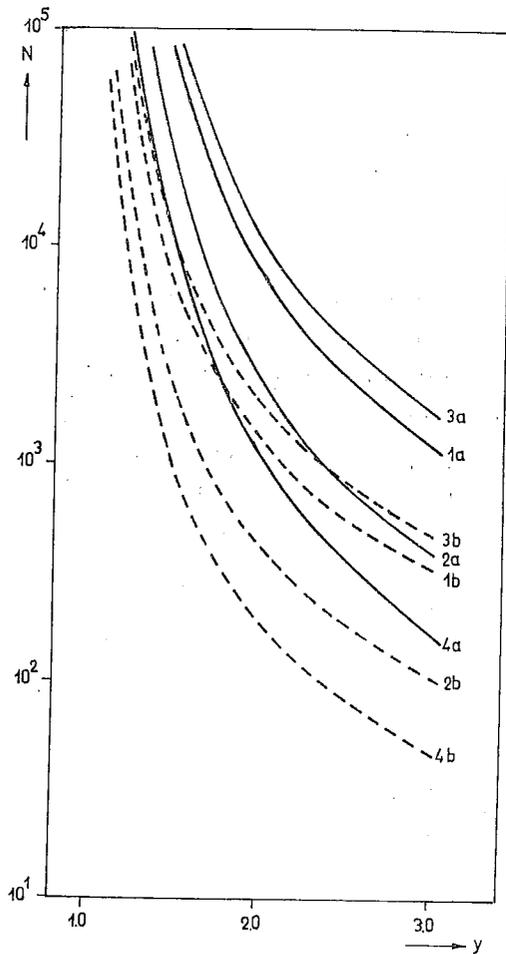


Abb. 5.

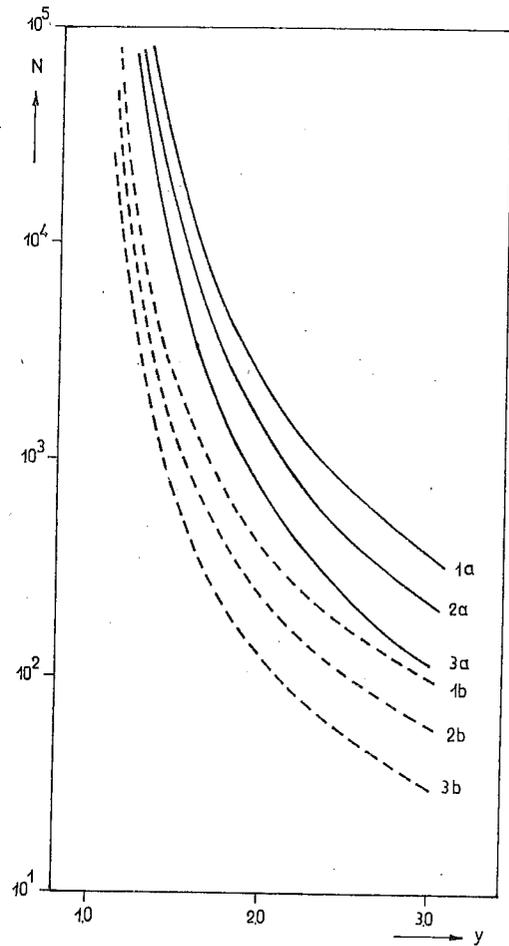


Abb. 6.

Abb. 5. Teilchenzahl a) des kritischen Volumens  $\bar{V}_c$ , b) des minimalen stabilen Keims als Funktion der Ausgangsübersättigung

Stoffe: 1 Wasser      3 Benzen       $T = 293,15 \text{ K}$   
 2 Propanol      4 Methanol

Abb. 6. Teilchenzahl a) des kritischen Volumens  $\bar{V}_c$ , b) des minimalen stabilen Keims als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen

Stoff: Ethanol,  $T_s = 78,4 \text{ °C}$ ,  
 1  $t = 0,2t_s$   
 2  $t = 0,5t_s$   
 3  $t = 0,9t_s$

Abbildung 2 zeigt, wie diese Radien vom Systemvolumen pro Keim abhängen. Entsprechend Gl. (3.15) wächst der Radius des kritischen Keims mit Abnahme von  $\bar{V}$  an, während der Radius des stabilen Keims sich verringert.

Die Anzahl der Lösungen der Gl. (5.2) hängt bei fixierten Systemparametern von  $\bar{V}$  ab. Es existiert ein minimaler Wert  $\bar{V}_c$ , für den die beiden möglichen Lösungen von Gl. (5.2) in einem Gleichgewichtsradius zusammenfallen. Dieses kritische Volumen  $\bar{V}_c$

bestimmt sich aus folgender Gleichung:

$$\bar{V}_c = \left( \frac{4\pi}{3} \frac{\varrho_\alpha}{\varrho_0 y} \right) \frac{4 \left( 1 - \frac{\varrho_0 y}{\varrho_\alpha} \right)^2}{\left( \ln y - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} (y - 1) \right)^4} \left( \frac{4}{3} \frac{2\sigma}{\varrho_\alpha RT} \right)^3. \quad (5.3)$$

Existiert nur ein Keim im System, dann gibt  $\bar{V}_c$  den Wert des Systemvolumens an, bei dessen Unterschreitung ein Phasenübergang prinzipiell nicht mehr über den Mechanismus der homogenen Keimbildung erfolgen kann [25], falls die der Betrachtung zugrunde liegenden Näherungen in diesem Bereich noch gültig sind (z. B. [13]).

In den Abb. 3 und 4 ist  $\bar{V}_c$  als Funktion der Ausgangsübersättigung dargestellt. Die Abb. 5 und 6 zeigen die Teilchenzahl im Volumen  $\bar{V}_c$  und im minimalen stabilen Keim in Abhängigkeit von denselben Parametern.

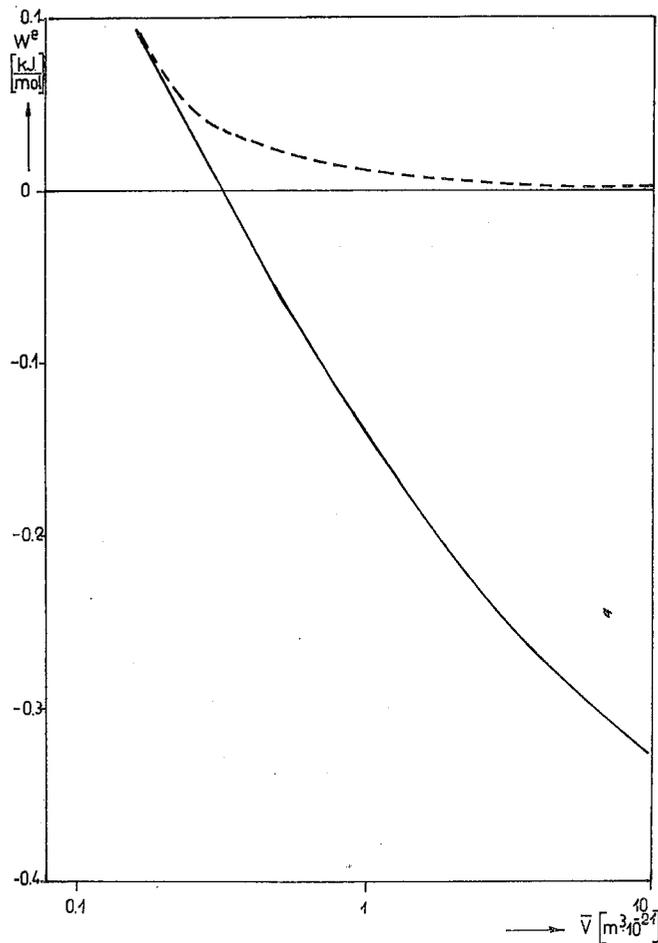


Abb. 7. Die molare freie Kondensationsenergie der kritischen (----) und stabilen (—) Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit vom Systemvolumen pro Keim  
Stoff: Ethanol,  $y = 2$ ,  $T = 312,35$  K

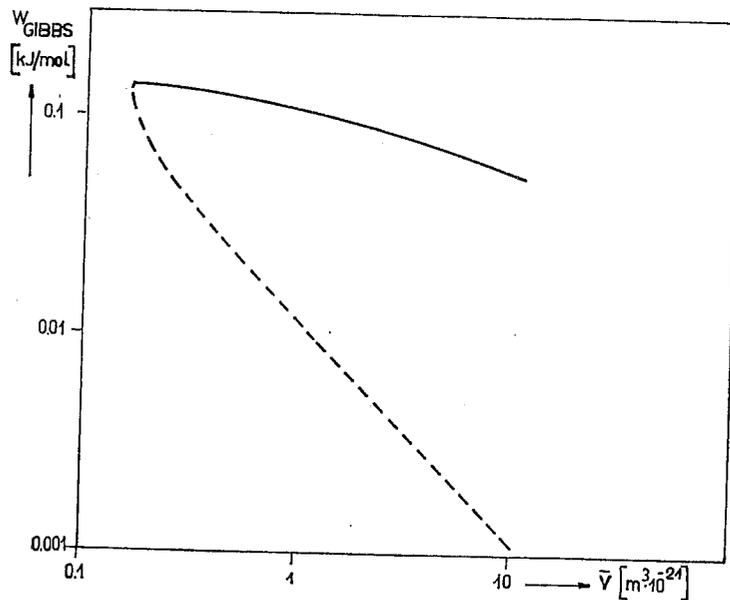


Abb. 8. Der Gibbssche Anteil der molaren freien Kondensationsenergie für kritische (----) und stabile (—) Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit vom Systemvolumen pro Keim  
Stoff: Ethanol,  $\gamma = 2$ ,  $T = 312,35 \text{ K}$

Die Keimbildungsarbeit zur Herausbildung von kritischen bzw. stabilen Gleichgewichtskeimen mit den in Abb. 2 dargestellten Radien ist in Abb. 7 über dem Systemvolumen pro Keim aufgetragen. Erkennbar ist die Zunahme der Keimbildungsarbeit bei Verringerung von  $\bar{V}$  bis zu einem maximalen Wert, der für das Volumen  $V_c$  erreicht wird. Die Abb. 8 und 9 enthalten, für kritische und stabile Gleichgewichtskeime, getrennt den aus Gl. (2.9) folgenden Gibbsschen Anteil (2.10) und den Wert des Korrekturterms  $\Delta W(\bar{V})$  als Funktion von  $\bar{V}$ . Wie in Abschnitt 2 dargelegt, ist der Korrekturterm, der durch die Endlichkeit des Systems bedingt wird, stets negativ. In welcher Weise er den Wert der Keimbildungsarbeit bei Verringerung des Systemvolumens pro Keim mitbestimmt, hängt, ebenso wie die Änderung der Keimparameter (Abschn. 3) davon ab, ob sich der betrachtete Keim im thermodynamischen Gleichgewichtszustand oder im instabilen Zustand befindet.

Die Berücksichtigung der Endlichkeit des Systems wirkt sich auch auf Größen wie die mittlere Übergangszeit in die flüssige Phase aus. Da die Wahrscheinlichkeit von Phasenübergängen im Rahmen der Keimbildungstheorie wesentlich durch die Arbeit zur Herausbildung von kritischen Keimen bestimmt wird, werden diese Größen mit einer Verringerung von  $\bar{V}$  anwachsen.

Aus Abb. 1 ist weiter ersichtlich, daß für das Systemvolumen pro Keim ein Wert  $\bar{V}_0$  existiert, bei dem die Arbeit zur Herausbildung des stabilen Gleichgewichtskeims gerade Null wird. Die für  $\bar{V} > \bar{V}_0$  stabile Phase wird also bei  $\bar{V} < \bar{V}_0$  metastabil, während für die vorher metastabile Phase das Umgekehrte gilt. In diesem Fall sind Übergänge in beiden Richtungen möglich, wobei Größen wie die mittleren Übergangs-

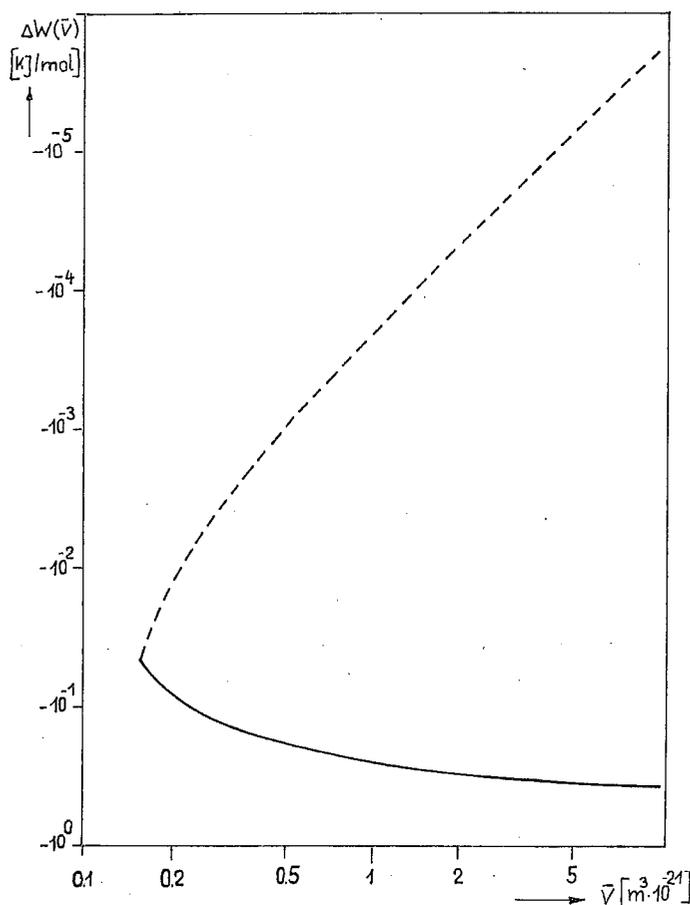


Abb. 9. Der Korrekturterm  $\Delta W(\bar{V})$  der molaren freien Kondensationsenergie für kritische (----) und stabile (—) Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit vom Systemvolumen pro Keim  
Stoff: Ethanol,  $\gamma = 2$ ,  $T = 312,35 \text{ K}$

zeiten bzw. die mittleren Verweilzeiten stark vom aktuellen Wert von  $\bar{V}$  abhängen (vgl. [27]). Praktische Relevanz wird dieses Ergebnis offensichtlich nur dann haben, wenn die Wechselwirkung zwischen dem Flüssigkeitstropfen und dem die Bedingung  $\bar{V} = \text{const}$  realisierenden Festkörper für die thermodynamische Beschreibung vernachlässigt werden kann.

### Danksagung

Die Autoren danken den Herren Prof. Dr. sc. H. ULBRICHT und Dr. sc. W. VOGELSBERGER für die Diskussionen in Vorbereitung dieser Arbeit.

### Schrifttum

- [1] GIBBS, J. W.: The Collected Works, vol. 1, Thermodynamics, New York-London-Toronto 1928.
- [2] OSTWALD, W.: Z. phys. Chemie **22** (1897) 289.
- [3] THOMSON, W.: Proc. Roy. Soc. Edinburgh I (1870) 63, Phil. Mag. **42** (1871) 448.
- [4] FARKAS, L.: Z. phys. Chemie **125** (1927) 236.

- [5] VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung, Dresden 1939.
- [6] BECKER, R., und W. DÖRING: Ann. Phys. **24** (1935) 719.
- [7] KAISCHEW, R., und I. N. STRANSKI: Z. Phys. Chemie **826** (1934) 317.
- [8] FRENKEL, J. I.: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Oxford 1946.
- [9] ZELDOWITSCH, J. B.: J. Exper. i Theor. Fiz. **12** (1942) 525.
- [10] WEGENER, P. P.: Fluid Dynamics Transactions. Polish Academy of Sciences **8** (1976) 256.
- [11] KOSTROWSKI, W. G., W. B. MICHEW und M. S. STEIN: Mechanismus der Volumen Kondensation des Dampfes, der Verdampfung von Flüssigkeiten und die Thermodynamik von Keimen. Moskau: VINITI, 1982.  
NISHIOKA, K.: J. Japan. Assoc. Crystal Growth **5** (1978) 1.  
TOLMAN, R. C.: J. Chem. Phys. **17** (1949) 333.  
LOTHE, J., und G. M. POUND: J. Chem. Phys. **36** (1962) 2080.
- [12] BLANDER, M., und J. L. KATZ: J. Stat. Phys. **4** (1972) 55, Surface Science Letters **104** (1981) L217, NISHICKA, K., und K. C. RUSSELL: Surface Science Letters **104** (1981) L213.
- [13] DIENER, G.: Wiss. Berichte des Zentralinstituts für Festkörperphysik und Werkstofforschung der AdW der DDR, Dresden: 1982, S. 103.
- [14] HOARE, M. R., P. PAL und P. P. WEGENER: J. Colloid and Interface Science **75** (1980) 126.
- [15] VOGELSBERGER, W.: Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Keimbildung und Kondensation. Diss. B, Jena 1983.
- [16] RUSANOW, A. I.: Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen, Berlin 1978.
- [17] SCHMELZER, J.: Zur Anwendung der Gibbschen Theorie der Oberflächeneffekte auf die Beschreibung von Phasenübergängen. Wiss. Z. der WPU Rostock, H. 3, 40.
- [18] LANDAU, L. D., und E. M. LIFSCHITZ: Statistische Physik, Berlin 1975.
- [19] SCHMELZER, J., und F. SCHWEITZER: Wiss. Ber. des ZI für Festkörperphysik und Werkstofforschung der AdW der DDR, Dresden 1982, S. 144.
- [20] FICHTENHOLZ, G. M.: Kursus der Differential- und Integralrechnung, Moskau 1969.
- [21] KUBO, R.: Thermodynamics, Amsterdam 1968.
- [22] KORN, G. A., und T. M. KORN: Mathematical Handbook. McGraw-Hill Book Company 1968.
- [23] SCHWEITZER, F., H. ULBRICHT und J. SCHMELZER: Thermodynamische Untersuchungen zu Phasenübergängen in finiten Systemen. Wiss. Z. der WPU Rostock, H. 3, 45.
- [24] VOGELSBERGER, W.: Z. phys. Chemie, Leipzig **258** (1977) 4, 763.
- [25] SCHWEITZER, F., H. ULBRICHT und J. SCHMELZER: Die Berechnung des ersten metastabilen Zustandes bei Kondensationsprozessen unter isochor-isothermen Bedingungen. Wiss. Z. der WPU Rostock. H. 3, 54.
- [26] VOGELSBERGER, W.: Colloid and Interface Sci. **88** (1982) 1, 17.
- [27] EBELING, W., und L. SCHIMANSKY-GEIER: Physica **98A** (1979) 587.