

A

Die Berechnung des ersten metastabilen Zustandes bei Kondensationsprozessen unter isodor-isothermen Bedingungen

von Frank Schweitzer, Heinz Ulbricht, Jörn Schmelzer

1. Einleitung

Die Beschreibung eines Kondensationsprozesses mit Hilfe der Keimbildungstheorie zeigt, daß das Verhalten des Systems wesentlich von den thermodynamischen Randbedingungen bestimmt wird. Während im klassischen Fall, unter isobaren Bedingungen, für die sich im System herausbildenden Keime der Flüssigkeitsphase nur ein instabiler Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Dampfphase, dem Medium, möglich ist, können bei fixierter Keimzahl die Keime unter isochoren Randbedingungen zwei Gleichgewichtszustände, einen instabilen bei kleinen Keimradien und einen stabilen Gleichgewichtszustand bei großen Keimradien, einnehmen.

Die Berechnung der Keimbildungsarbeit unter verschiedenen thermodynamischen Randbedingungen, sowie die notwendigen Bedingungen für das Gleichgewicht und die Abhängigkeit der Gleichgewichtszustände von den Ausgangsparametern des Systems sind in [1] diskutiert worden.

Unter isochor-isothermen Bedingungen läßt sich die molare Keimbildungsarbeit für einen Kondensationsprozeß in einem einkomponentigen System nach (1) wie folgt berechnen:

$$\Delta_K F(r, Z, y) = RT \left(a \sigma Z r^2 + b Z r^3 \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} \right) + (1 - b Z r^3) \ln \left(y \frac{1 - b Z r^3}{1 - c Z r^3} \right) - \ln y \right) \quad (1)$$

$\Delta_K F$ ist die molare freie Kondensationsenergie. Die weiteren Größen bedeuten:

$Z = \frac{z}{n}$	molare Keimzahl
r	Keimradius
y	Ausgangsübersättigung
σ	Oberflächenspannung
$\rho_0 = \frac{P_0}{RT} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$	Dampfdichte des gesättigten Dampfes
$\rho_\alpha \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$	Dichte der flüssigen Phase
T	Temperatur
$a = \frac{4\pi}{RT}, \quad b = \frac{4\pi}{3} \rho_\alpha$	Konstanten
$c = \frac{4\pi}{3} \rho_0 y$	

2. Charakterisierung der Gleichgewichtszustände

Aus der notwendigen Bedingung für Gleichgewichtszustände

$$\left(\frac{\partial \Delta_K F}{\partial r} \right) = 0 \quad (2)$$

erhalten wir aus (1) die Gleichung

$$\ln \left(y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} \right) - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} \left(y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} - 1 \right) = \frac{2\sigma}{\rho_\alpha RT} \frac{1}{r_G} \quad (3)$$

Durch die Einführung einer aktuellen Übersättigung x_G für das System im Gleichgewicht

$$x_G = \frac{P_G}{P_0} = y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} \quad (4)$$

erhält Gl. (3) die Form

$$\ln x_G - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} (x_G - 1) = \frac{2\sigma}{\rho_\alpha RT} \frac{1}{r_G} \quad (3.2)$$

Diese Gleichung verbindet für stabile und instabile Gleichgewichtszustände in eindeutiger Weise den Gleichgewichtskeimradius r_G mit der zugehörigen aktuellen Übersättigung des Systems im Gleichgewicht bzw. dem Gleichgewichtsdruck P_G im System. Gl. (3.2) und (4) werden für das Gleichgewicht der Keimradius r_G und die molare Keimzahl Z_G in Abhängigkeit von der aktuellen Übersättigung definiert:

$$r_G(x_G) = \frac{2\sigma}{\rho_\alpha RT} \frac{1}{\ln x_G - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} (x_G - 1)} \quad (5)$$

$$Z_G(x_G) = \frac{\left(1 - \frac{x_G}{y} \right)}{b \left(1 - \frac{c}{b} \frac{x_G}{y} \right)} \frac{1}{r_G^3} \quad (6.1)$$

$$Z_G(x_G) = \frac{\left(1 - \frac{x_G}{y} \right)}{\frac{4\pi}{3} \rho_\alpha \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} x_G \right)} \left(\frac{\rho_\alpha RT}{2\sigma} \left(\ln x_G - \frac{\rho_0}{\rho_\alpha} (x_G - 1) \right) \right)^3 \quad (6.2)$$

Die aktuelle Übersättigung, die die für das Gleichgewicht charakteristischen Größen r_G und Z_G miteinander verbindet, erweist sich als wichtige Variable, da mit der Angabe von x_G bei gegebener Ausgangsübersättigung y der Gleichgewichtszustand des Systems vollständig beschrieben werden kann.

Eine graphische Darstellung der Funktionen $r_G(x_G)$ Gl. (5) und $Z_G(x_G)$ Gl. (6) bei Variation der Parameter y und T liegt bereits in [1] vor.

Abb. 1 zeigt die molare Gleichgewichtskeimzahl Z_G über dem zugehörigen Gleichgewichtskeimradius r_G entspre-

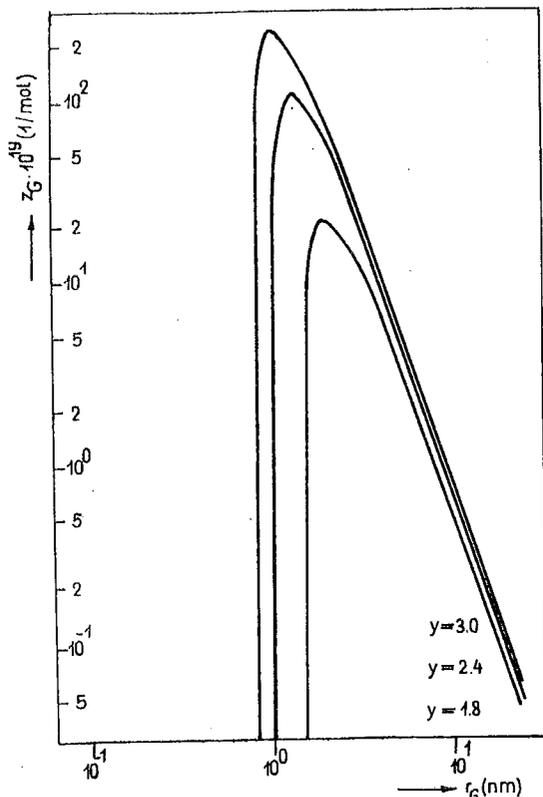


Abb. 1

Die molare Gleichgewichtskeimzahl unter isochor-isothermen Bedingungen als Funktion des Gleichgewichtsradius für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $T = 312.35$ K, Stoffkonstanten s. [6]

chend Gl. (5) und Gl. (6) bei Variation der Ausgangsübersättigung y . Wir erkennen, daß für ein gegebenes y eine maximale molare Keimzahl Z_G im System existiert, der nach [1] ein Gleichgewichtsradius r_G zugeordnet ist, der dem minimalen stabilen Keimradius entspricht. Dieser für den Kondensationsprozeß charakteristische Punkt, der als erster metastabiler Zustand bezeichnet wird, ist gerade dadurch gekennzeichnet, daß hier die beiden möglichen Gleichgewichtszustände des Systems bei konstanter Keimzahl in einem Punkt zusammenfallen, d. h. der erste metastabile Zustand trennt alle kritischen, also instabilen Gleichgewichtszustände von den stabilen Gleichgewichtszuständen. Ist der erste metastabile Zustand als Zustand maximaler stabiler molarer Keimzahl bei minimalem stabilen Gleichgewichtsradius erreicht, dann vollzieht sich der weitere Phasenübergang durch Wachstum und Koagulation der Keime bei gleichzeitiger Verringerung ihrer Anzahl. Dieser Vorgang, der auch als Ostwaldreifung bezeichnet wird, vollzieht sich, energetisch betrachtet, im „Tal der freien Kondensationsenergie“ und ist in mehreren Arbeiten bereits untersucht worden. [2–4] In Abb. 1 ist weiterhin ersichtlich, daß ein von Null verschiedener minimaler Gleichgewichtsradius r_G existiert. Er stellt den kleinsten möglichen kritischen Keimradius dar, dem nur ein kritischer, also instabiler Keim entspricht. Der Kondensationsvorgang in diesem Bereich geht nach Abb. 1 schlagartig vor sich, wobei molare Keimzahl und kritischer Radius stetig anwachsen, bis im ersten metastabilen Zustand bei maximaler molarer Keimzahl auch der maximale kritische Radius erreicht ist, der dem minimalen stabilen Keimradius entspricht, da hier beide Gleichgewichtszustände zusammenfallen.

3. Berechnung der charakteristischen Größen des Kondensationsvorganges

Um den minimalen kritischen Radius zu bestimmen, gehen wir davon aus, daß durch die Herausbildung nur eines Keims von geringem Radius die Ausgangsübersättigung y nicht geändert wird. Die aktuelle Übersättigung x_G ist dann nach Gl. (4) gleich y , und aus Gl. (5) folgt für den ersten kritischen Gleichgewichtsradius:

$$\bar{r}_G = \frac{2\sigma}{e_\alpha RT} \frac{1}{\ln y - \frac{e_0}{e_\alpha} (y-1)} \quad (7)$$

Um die weiter interessierenden Größen aus den Ausgangsparametern des Systems zu bestimmen, gehen wir von Gl. (1) aus, in der die Logarithmusfunktion, die die aktuelle Übersättigung des Systems enthält, bis zur 2. Ordnung in eine Potenzreihe entwickelt wird. Wir erhalten damit aus Gl. (1)

$$\Delta_K F(r, Z, y) = RT \left(a \sigma Z r^2 - b Z r^3 \left(\ln y + \frac{e_0}{e_\alpha} - 1 \right) - (1 - b Z r^3) \left(b Z r^3 \left(\left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right) + \frac{1}{2} b Z r^3 \left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right)^2 \right) \right) \right) \quad (8)$$

Mit Hilfe der notwendigen Gleichgewichtsbedingung (2) folgt aus Gl. (8) eine algebraische Gleichung 4. Grades zur Berechnung des instabilen und des stabilen Gleichgewichtskeimradius in Abhängigkeit von den Systemparametern und der vorhandenen molaren Keimzahl Z :

$$0 = r^4 + r \left(-\frac{1}{\frac{4\pi}{3} e_\alpha Z} \frac{\left(\ln y - \frac{e_0}{e_\alpha} (y-1) \right)}{\left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right)^2} \right) + \left(\frac{1}{\frac{4\pi}{3} e_\alpha Z} \frac{2\sigma}{e_\alpha RT} \frac{1}{\left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right)^2} \right) \quad (9)$$

Führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$A = -\frac{1}{\frac{4\pi}{3} e_\alpha Z} \frac{\left(\ln y - \frac{e_0}{e_\alpha} (y-1) \right)}{\left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right)^2} \quad (10.1)$$

$$B = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} e_\alpha Z} \frac{2\sigma}{e_\alpha RT} \frac{1}{\left(1 - \frac{e_0}{e_\alpha} y \right)^2} > 0 \quad (10.2)$$

so können die Lösungen der Gl. (9) nach [5] berechnet werden durch die Gleichung

$$r_{1,2} = -\frac{C}{4} \pm \sqrt{\frac{A}{c} - \frac{C^2}{16}} \quad (11)$$

wobei

$$C = -\sqrt{8D} \quad (12.1)$$

$$D = \sqrt[3]{\left(\frac{A^2}{16} \right) + \sqrt{\left(\frac{A^2}{16} \right)^2 - \left(\frac{B}{3} \right)^3}} + \sqrt[3]{\left(\frac{A^2}{16} \right) - \sqrt{\left(\frac{A^2}{16} \right)^2 - \left(\frac{B}{3} \right)^3}} \quad (12.2)$$

Der erste metastabile Radius ist gerade dadurch gekennzeichnet, daß die beiden möglichen Gleichgewichtszustände zusammenfallen, es existiert also nur ein Gleichgewichtsradius. Deshalb muß in Gl. (11) gelten:

$$C = \sqrt[3]{16A} \quad (13.1)$$

Unter dieser Bedingung hat (12.2), wie sich beweisen läßt, die einzige Lösung für

$$\left(\frac{A^2}{16}\right)^2 = \left(\frac{B}{3}\right)^3 \quad (13.2)$$

Mit Gl. (13.2) und Gl. (10) erhalten wir daraus eine Gleichung für die molare Keimzahl des ersten metastabilen Zustandes, die der maximalen stabilen molaren Keimzahl $\overset{\circ}{Z}_G$ im System entspricht.

$$\overset{\circ}{Z}_G = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} \ell_\alpha} \frac{\left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)}{4\left(1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} y\right)^2} - \left(\frac{3}{4}\right)^3 \left(\frac{\ell_\alpha RT}{2\sigma}\right)^3 \left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)^3 \quad (14.1)$$

Setzen wir Gl. (14.1) in Gl. (10.1) ein und weiter in Gl. (13.1), dann ergibt sich für den minimalen stabilen Gleichgewichtsradius $\overset{\circ}{r}_G$

$$\overset{\circ}{r}_G = \frac{4}{3} \frac{2\sigma}{\ell_\alpha RT} \frac{1}{\left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)} \quad (15)$$

Diese beiden zur Charakterisierung des ersten metastabilen Zustandes bedeutsamen Größen lassen sich mit Gl. (14.1) und Gl. (15) ohne Kenntnis des gesamten Kondensationsprozesses sofort aus den Ausgangsparametern des Systems berechnen und werden außer den Stoffkonstanten nur wesentlich von der Temperatur und der Ausgangsübersättigung y bestimmt. Beiden Größen kann nach Gl. (5) und Gl. (6) ein und dieselbe aktuelle Übersättigung $\overset{\circ}{x}_G$ zugeordnet werden, die das System im ersten metastabilen Zustand vollständig beschreibt. Sie läßt sich mit Gl. (14.1) und Gl. (15) aus Gl. (4) berechnen:

$$\overset{\circ}{x}_G = y \frac{1 - b \overset{\circ}{Z}_G \overset{\circ}{r}_G^3}{1 - c \overset{\circ}{Z}_G \overset{\circ}{r}_G^3} \quad (16.1)$$

Wir erhalten

$$\overset{\circ}{x}_G = y \left(1 - \frac{\left(1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} y\right) \left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)}{4\left(1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} y\right)^2 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} y \left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)} \right) \quad (16.2)$$

Auch $\overset{\circ}{x}_G$ läßt sich ohne weiteres aus den Ausgangsparametern bestimmen.

Betrachten wir die Gl. (14.1), Gl. (15) und Gl. (7), dann fällt auf, daß zwischen dem ersten kritischen und dem ersten stabilen Radius eine feste Beziehung existiert. Es gilt:

$$\frac{\overset{\circ}{r}_G}{\bar{r}_G} = \frac{4}{3} \quad (17)$$

Weiter läßt sich Gl. (14.2) mit Gl. (15) in einer zu Gl. (6.1) analogen Form darstellen

$$\overset{\circ}{Z}_G = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} \ell_\alpha} \frac{\left(\ln y - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (y-1)\right)}{4\left(1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} y\right)^2} \frac{1}{\bar{r}_G^3} \quad (14.2)$$

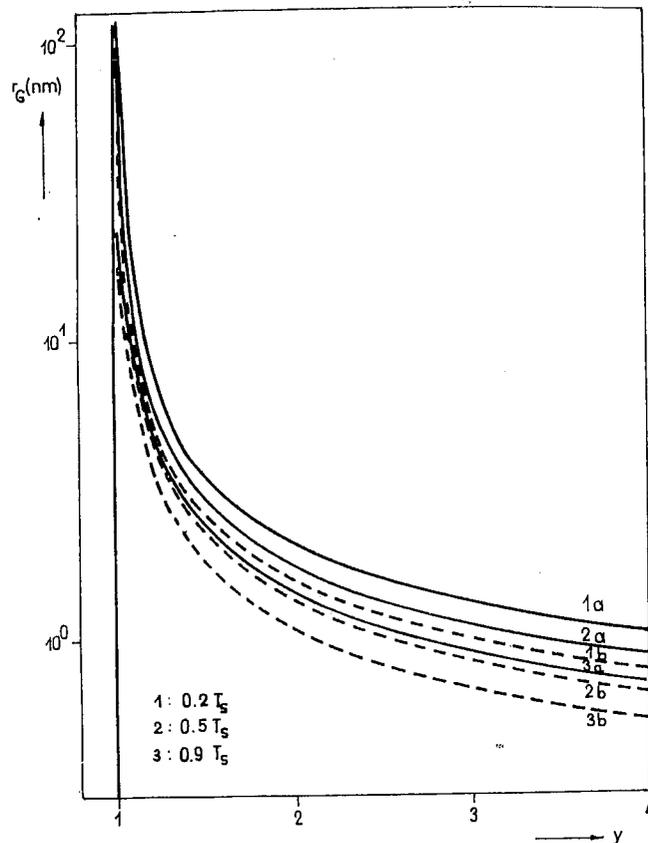


Abb. 2

Der minimale stabile Gleichgewichtskeimradius (a) und der minimale kritische Gleichgewichtskeimradius (b) als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen Stoff: Ethanol, $t_s = 78.4^\circ\text{C}$, Stoffkonstanten s. [6]

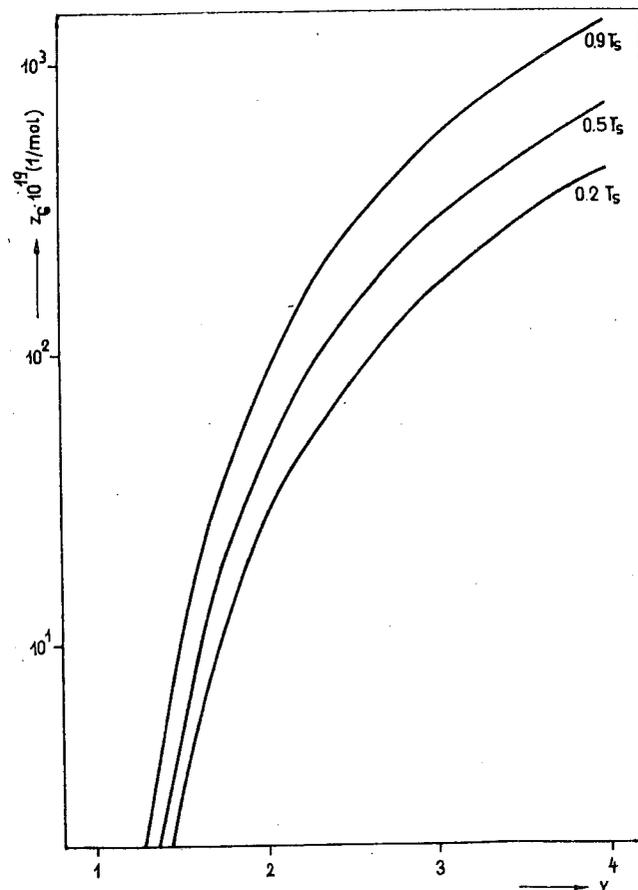


Abb. 3

Die maximale stabile molare Gleichgewichtskeimzahl als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen Stoff: Ethanol, $t_s = 78.4^\circ\text{C}$, Stoffkonstanten s. [6]

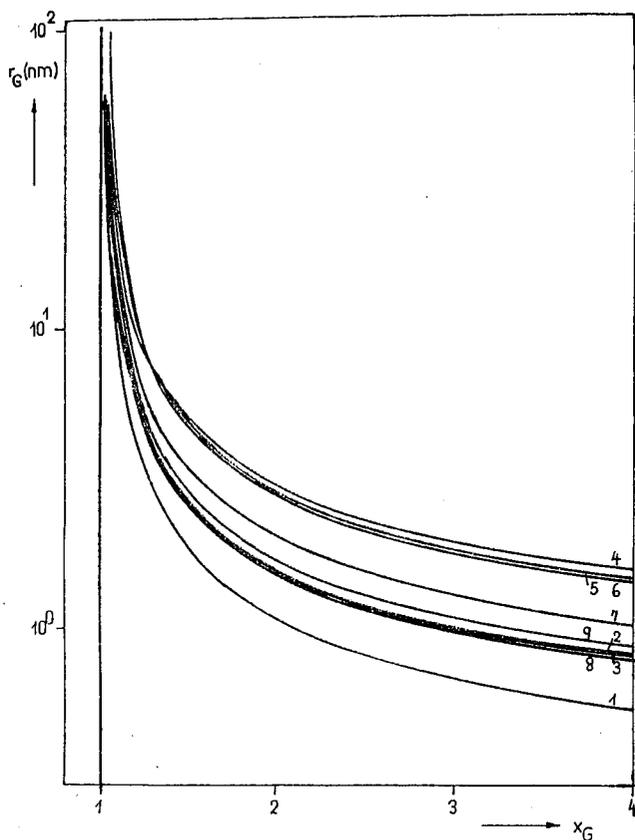


Abb. 4
Der Gleichgewichtsradius als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Stoffe
 $T = 293.15 \text{ K}$
1 – Methanol 4 – Benzen 7 – Diethylether
2 – Propanol 5 – Tetrachlormethan 8 – Ethansäure
3 – Wasser 6 – Butansäure 9 – Methansäure

die eine direkte Beziehung zwischen maximaler molarer Keimzahl und minimalen stabilen Gleichgewichtsradius angibt.

4. Diskussion der charakterlichen Größen für verschiedene Stoffe

Die Abb. 2–6 sollen die bisherigen Ergebnisse graphisch veranschaulichen. In Abb. 2 sind für einen Stoff die minimalen kritischen und minimalen stabilen Gleichgewichtsradien bei verschiedenen Temperaturen über einem breiten Bereich der Ausgangsübersättigung aufgetragen. Es zeigt sich, wie schon in Abb. 1, daß sich diese charakteristischen Radien mit zunehmender Ausgangsübersättigung, ebenso mit zunehmender Temperatur zu immer kleineren Werten verschieben. Die dem minimalen stabilen Keimradius zugeordnete molare Keimzahl des ersten metastabilen Zustandes ist in Abb. 3 bei Variation derselben Parameter aufgetragen. Sie vergrößert sich mit wachsender Ausgangsübersättigung und Temperatur, während der zugehörige Keimradius kleiner wird.

Die Abb. 4 und 5 verallgemeinern diese Ergebnisse auf mehrere Stoffklassen. Abb. 4 zeigt, welche unterschiedlichen Gleichgewichtskeimradien sich für verschiedene Stoffe bei ein und derselben aktuellen Übersättigung herausbilden können. In Abb. 5 a, b, c ist erkennbar, wie sich die charakteristischen Größen des ersten metastabilen Zustandes mit der Ausgangsübersättigung ändern. Für ein festes y lassen sich sowohl Z_G als auch r_G für verschiedene Stoffe aus Abb. 5 bestimmen.

Die Abb. 6 zeigt die aktuelle Übersättigung des Systems im ersten metastabilen Zustand als Funktion der Aus-

gangsübersättigung. Diese Kurve ist von besonderer Bedeutung, weil sie temperatur- und stoffunabhängig Gültigkeit hat. Das heißt, für eine gegebene Ausgangsübersättigung stellt sich der erste metastabile Zustand des Systems stets bei derselben aktuellen Übersättigung, also bei demselben Gleichgewichtsdruck im System ein, weitgehend unabhängig von weiteren Stoffkonstanten. Damit ist noch einmal die Bedeutung der aktuellen Übersättigung für die Beschreibung des Zustandes des Systems während der Kondensation hervorgehoben.

Abb. 7, die das Verhältnis von aktueller und Ausgangsübersättigung für den ersten metastabilen Zustand darstellt, macht deutlich, daß der Abstand zwischen der Ausgangsübersättigung bis zur aktuellen Übersättigung x_G , bei der erstmals ein stabiler Gleichgewichtszustand sich ausbilden kann, mit zunehmendem y anwächst. Ob der erste metastabile Zustand mit wachsender Ausgangsübersättigung y auch zeitlich später erreicht wird, kann hieraus nicht geschlossen werden, da auch die Geschwindigkeit des Phasenüberganges von der Ausgangsübersättigung abhängt. Ersichtlich wird allerdings, daß sich der erste metastabile Gleichgewichtszustand des Systems nicht bei zu großen Übersättigungen ausbildet.

5. Berechnung der auskondensierten Stoffmenge

Zur weiteren Charakterisierung des Kondensationsprozesses dient die Berechnung der auskondensierten Stoffmenge in den verschiedenen Abschnitten der Kondensation.

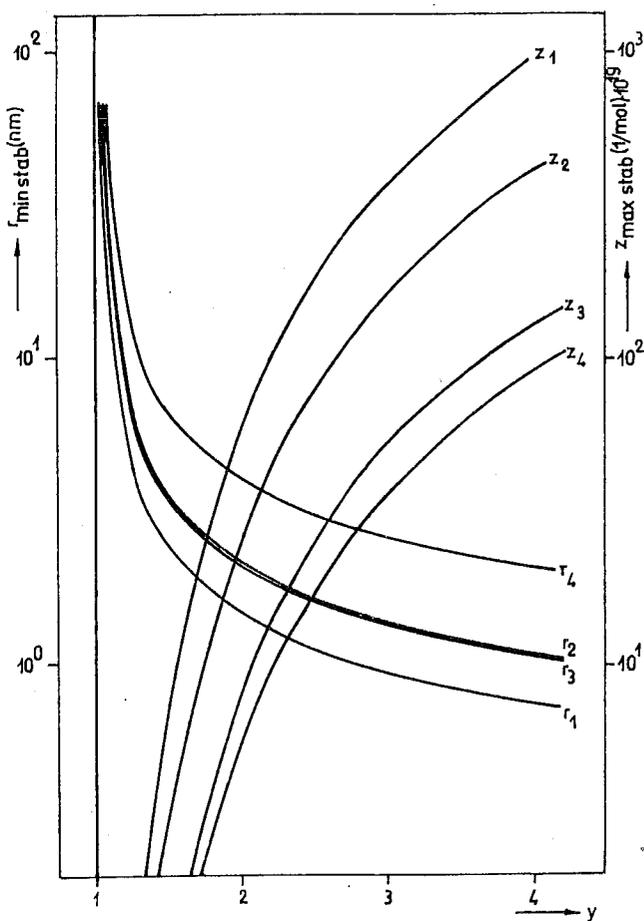


Abb. 5 a
Die maximale stabile molare Gleichgewichtskeimzahl und der minimale stabile Gleichgewichtskeimradius als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Stoffe
 $T = 293.15 \text{ K}$, Stoffkonstanten s. [7, 8]
1 – Methanol 3 – Wasser
2 – Propanol 4 – Benzen

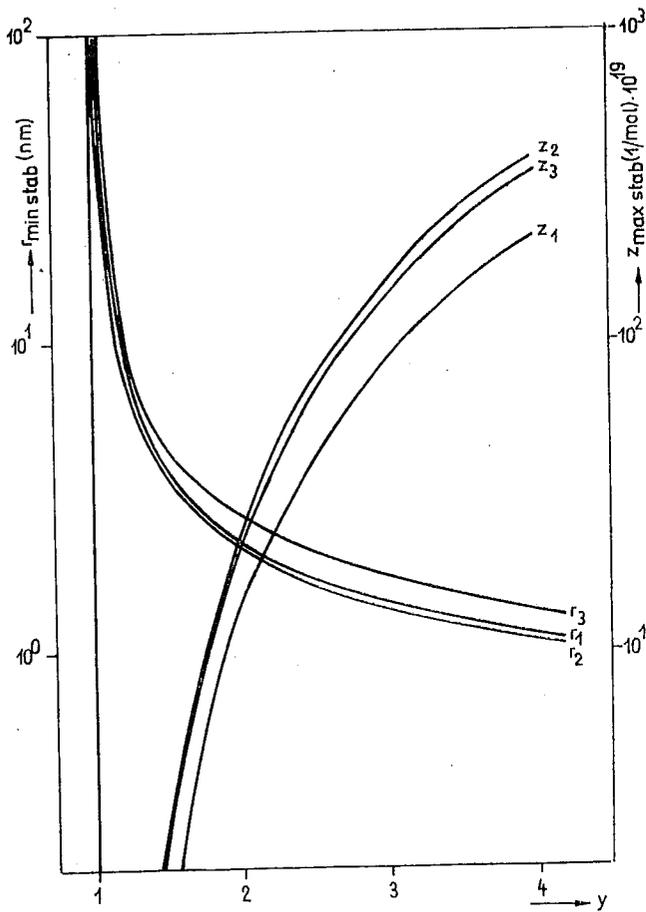


Abb. 5 b

Die maximale stabile molare Gleichgewichtskeimzahl und der minimale stabile Gleichgewichtskeimradius als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Stoffe
 $T = 293.15 \text{ K}$, Stoffkonstanten s. [7, 8]
 1 – Methansäure
 2 – Ethansäure
 3 – Diethylether

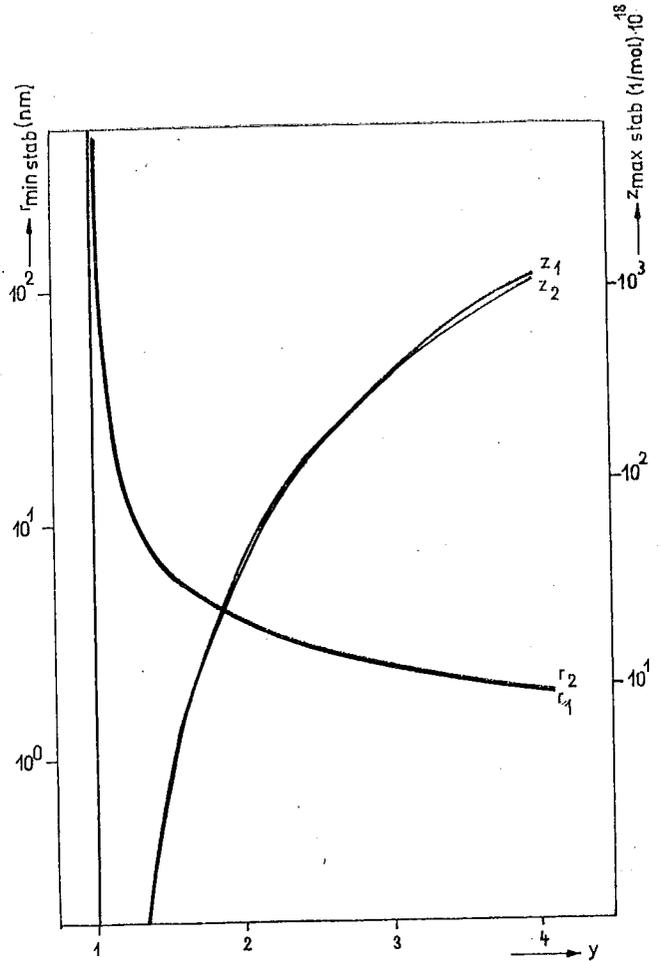


Abb. 5 c

Die maximale stabile molare Gleichgewichtskeimzahl und der minimale stabile Gleichgewichtskeimradius als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Stoffe
 $T = 293.15 \text{ K}$, Stoffkonstanten s. [7, 8]
 1 – Butansäure
 2 – Tetrachlormethan

Das Verhältnis der auskondensierten Stoffmenge zur Gesamtstoffmenge läßt sich bestimmen durch

$$\frac{n_\alpha}{n} = \frac{4\pi}{3} \ell_\alpha Z_G r_G^3 \quad (15)$$

Mit Gl. (6.1) erhalten wir in Abhängigkeit von der aktuellen Übersättigung des Systems im Gleichgewicht

$$\frac{n_\alpha}{n}(x_G, y) = \frac{\left(1 - \frac{x_G}{y}\right)}{\left(1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} x_G\right)} \quad (16)$$

Während des Phasenübergangs wird die Übersättigung des Systems vom Wert y bis $x_G = 1$ abgebaut.

Abb. 8 zeigt die relative auskondensierte Stoffmenge über der aktuellen Übersättigung für verschiedene Ausgangsübersättigungen. Die sich am Ende des Phasenüberganges merklich von der Gesamtstoffmenge unterscheidende auskondensierte Stoffmenge bedeutet einen entsprechend hohen Anteil von Teilchen im Dampf zur Aufrechterhaltung des Sättigungsdampfdruckes. Für die Kurven in Abb. 8 ist wiederum charakteristisch, daß sie stoff- und temperaturunabhängig sind.

Um die bereits im ersten metastabilen Zustand auskondensierte Stoffmenge zu berechnen, setzen wir Gl. (14.2) in Gl. (15) ein und erhalten:

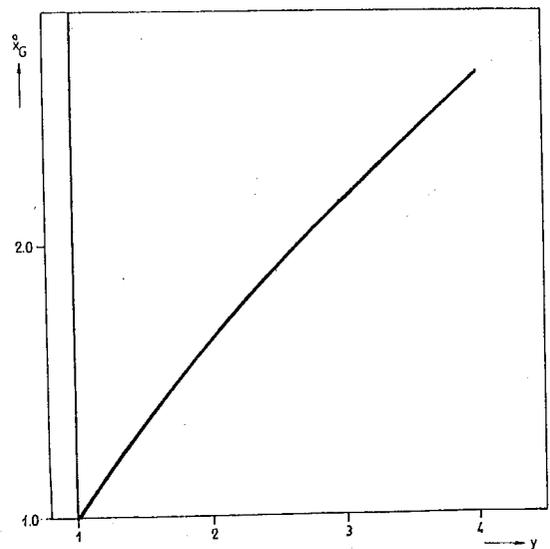


Abb. 6

Die aktuelle Gleichgewichtsübersättigung des Systems im ersten metastabilen Zustand als Funktion der Ausgangsübersättigung (temperatur- und stoffunabhängig)

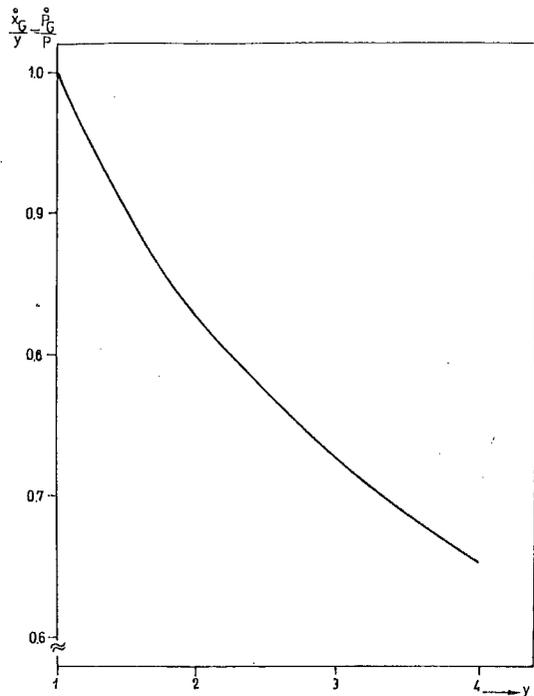


Abb. 7
Die relative aktuelle Gleichgewichtsübersättigung des Systems im ersten metastabilen Zustand als Funktion der Ausgangsübersättigung (temperatur- und stoffunabhängig)

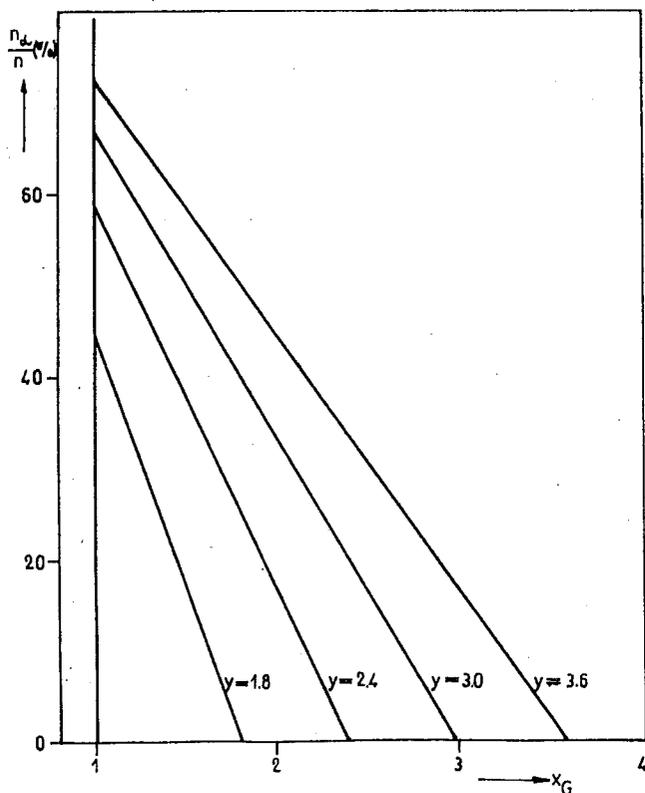


Abb. 8
Die relative auskondensierte Stoffmenge als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Ausgangsübersättigungen (temperatur- und stoffunabhängig)

$$\frac{\overset{\circ}{n}_{\alpha}}{n}(y) = \frac{\left(\ln y - \frac{\varrho_0}{\varrho_{\alpha}}(y-1)\right)}{4\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho_{\alpha}}y\right)^2} \quad (17)$$

Abb. 9 gibt die graphische Darstellung dieser Funktion über der Ausgangsübersättigung. Setzt man die im ersten metastabilen Zustand auskondensierte Stoffmenge zur auskondensierten Stoffmenge im Endzustand ins Verhältnis, dann folgt aus Gl. (16) für $x_G = 1$ und aus Gl. (17):

$$\frac{\overset{\circ}{n}_{\alpha}}{n_{\alpha}^{(end)}}(y) = \frac{\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho_{\alpha}}\right)y\left(\ln y - \frac{\varrho_0}{\varrho_{\alpha}}(y-1)\right)}{4\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho_{\alpha}}y\right)^2(y-1)} \quad (18)$$

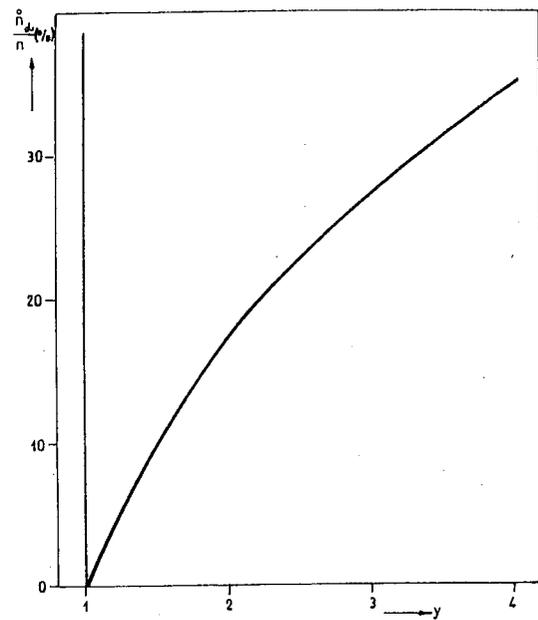


Abb. 9
Die relative auskondensierte Stoffmenge im ersten metastabilen Zustand als Funktion der Ausgangsübersättigung (temperatur- und stoffunabhängig)

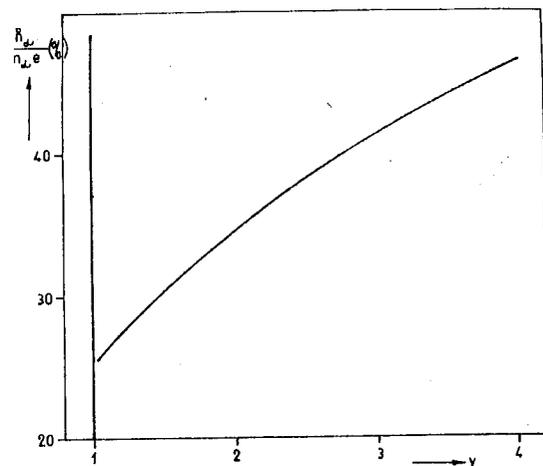


Abb. 10
Die auskondensierte Stoffmenge im ersten metastabilen Zustand im Verhältnis zur auskondensierten Stoffmenge am Ende des Phasenüberganges als Funktion der Ausgangsübersättigung (temperatur- und stoffunabhängig)

Diese Beziehung ist in Abb. 10 dargestellt. Charakteristisch für die Abb. 9 und 10 ist wiederum, daß sie stoff- und temperaturunabhängig gelten. Dies bestätigt noch einmal, daß sich der erste metastabile Zustand des Systems durch universelle Größen beschreiben läßt und nur durch die Ausgangsübersättigung y fixiert wird.

Abb. 10 zeigt, daß ein nicht zu vernachlässigender Teil des Kondensats bereits im ersten metastabilen Zustand vorliegt. Die zur Erklärung des Kondensationsprozesses wesentliche Frage zielt deshalb auf eine physikalische Modellierung des Prozesses zwischen der Herausbildung des ersten kritischen Keims mit minimalem kritischem Radius und dem Erreichen des ersten metastabilen Zustandes mit der maximalen molaren Keimzahl ab. In diesem Bereich wird der weitere Kondensationsprozeß bereits weitgehend festgelegt. Der sich anschließende Kondensationsvorgang, dessen Verlauf durch das „Tal der freien Kondensationsenergie“ energetisch festgelegt ist, stellt demgegenüber einen qualitativ und quantitativ vorbestimmten Prozeß dar, in dem die Keime unter Verringerung ihrer Anzahl anwachsen bis zur kompakten Flüssigkeitsphase.

6. Berechnung von Teilchenzahlen pro Keim im ersten kritischen und ersten metastabilen Zustand

Um eine Vorstellung über die Größe der ersten kritischen und der ersten metastabilen Keime zu gewinnen, soll für die beiden interessierenden Zustände jeweils die Anzahl der Moleküle N_a betrachtet werden, die diese Keime bilden. Sie berechnet sich aus

$$N_a = \frac{4\pi}{3} \epsilon_\alpha N_A r^3$$

$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Avogadro-Konstante} \quad (18)$$

Tab. 1 stellt die Teilchenzahlen der ersten kritischen und der ersten metastabilen Keime für verschiedene Stoffe bei konstanter Ausgangsübersättigung und konstanter Temperatur gegenüber.

Tab. 2 enthält für einen Stoff die entsprechenden Teilchenzahlen bei verschiedenen Ausgangsübersättigungen und verschiedenen Temperaturen.

Wir erkennen, daß in Abhängigkeit vom betrachteten Stoff die Teilchenzahlen erheblich schwanken und bei größeren Ausgangsübersättigungen und höheren Temperaturen die Grenze der Anwendbarkeit der phänomenologischen Thermodynamik offensichtlich überschritten wird. Eine exakte Beschreibung des ersten metastabilen und des ersten kritischen Zustandes des Systems kann deshalb nur auf einer mikroskopischen Theorie basieren, bzw. phänomenologisch u. a. durch die Einführung einer krümmungsabhängigen Oberflächenspannung verbessert werden.

An dieser Stelle sei auf den Näherungscharakter der diskutierten Gleichungen nochmals hingewiesen. Ihre Ge-

Tabelle 1

Der minimale kritische Gleichgewichtsradius \bar{r}_G , die Teilchenzahl \bar{N}_a eines minimalen kritischen Keims, der minimale stabile Gleichgewichtsradius r_G° und die Teilchenzahl N_a° eines minimalen stabilen Keims für verschiedene Stoffe
 $T = 293.15 \text{ K}$, $y = 2.5$, Stoffkonstanten s. [7, 8]

Stoff	\bar{r}_G (nm)	\bar{N}_a	r_G° (nm)	N_a°
Methanol	0.814	33	1.085	80
Propanol	1.196	76	1.594	182
Wasser	1.194	238	1.592	564
Benzin	2.297	344	3.063	816
Tetrachlormethan	2.217	285	2.956	676
Butansäure	2.151	274	2.868	649
Diethylether	1.535	88	2.047	210
Ethansäure	1.203	76	1.604	182
Methansäure	1.281	141	1.708	333

Tabelle 2

Der minimale kritische Gleichgewichtsradius \bar{r}_G , die Teilchenzahl \bar{N}_a eines minimalen kritischen Keims, der minimale stabile Gleichgewichtsradius r_G° und die Teilchenzahl N_a° eines minimalen stabilen Keims für verschiedene Temperaturen und verschiedene Ausgangsübersättigungen
 Stoff: Ethanol, $t_S = 78.4 \text{ }^\circ\text{C}$, Stoffkonstanten s. [6]

a) $\frac{t}{t_S} = 0.2$

y	\bar{r}_G (nm)	\bar{N}_a	r_G° (nm)	N_a°
1.8	1.831	275	2.441	653
2.4	1.229	83	1.639	197
3.0	0.979	42	1.306	100

b) $\frac{t}{t_S} = 0.5$

y	\bar{r}_G (nm)	\bar{N}_a	r_G° (nm)	N_a°
1.8	1.544	165	2.059	391
2.4	1.037	50	1.383	118
3.0	0.826	25	1.102	60

c) $\frac{t}{t_S} = 0.9$

y	\bar{r}_G (nm)	\bar{N}_a	r_G° (nm)	N_a°
1.8	1.260	89	1.680	212
2.4	0.834	26	1.112	61
3.0	0.667	13	0.889	31

nauigkeit wird wesentlich durch die Entwicklung der Logarithmusfunktion in Gl. (1) bis zur 2. Ordnung bestimmt. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß das vorliegende Konzept zur thermodynamischen Analyse des Keimbildungsprozesses von einer konstanten Dichte der Keime ausgeht, die mit dem makroskopischen Wert der kompakten Flüssigkeitsphase gleichgesetzt wird. Die Flüssigkeit wird als inkompressibel und der Dampf als ideales Gas angesehen. Wir setzen des weiteren für unsere Betrachtungen identische Keime voraus (siehe auch [1]). Die Diskussion des ersten metastabilen Zustandes ermöglicht noch eine weitere qualitativ bedeutsame Schlußfolgerung. Da im ersten metastabilen Zustand eine maximale molare Keimzahl bei konstantem Systemvolumen vorliegt, wobei die Keime den kleinsten stabilen Radius besitzen, kann aus dieser Tatsache ein Volumen V_C berechnet werden, daß das kleinstmögliche Volumen darstellt, in dem bei gegebener Ausgangsübersättigung noch ein Keim stabil existieren kann. Es gibt damit eine Grenze für die Beschreibung des Phasenüberganges mit Hilfe der Keimbildung an. Diese Aussage kann z. B. bei der Diskussion von Phasenübergängen in Poren und anderen Hohlräumen in Festkörpern von Wichtigkeit sein.

Das für das Konzept der Keimbildung charakteristische Grenzvolumen des Systems berechnet sich aus

$$V_C = \frac{RT}{P_0 y} \frac{1}{Z_G} \quad (19.1)$$

$$V_C = \frac{RT}{P_0 y} * \frac{4\pi}{3} \epsilon_\alpha \left(\frac{4}{3}\right)^3 \left(\frac{2\sigma}{\epsilon_\alpha RT}\right)^3 * \frac{4 \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\alpha} y\right)^2}{\left(\ln y - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\alpha} (y-1)\right)^3 \left(\ln y - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\alpha} (y-1)\right)} \quad (19.2)$$

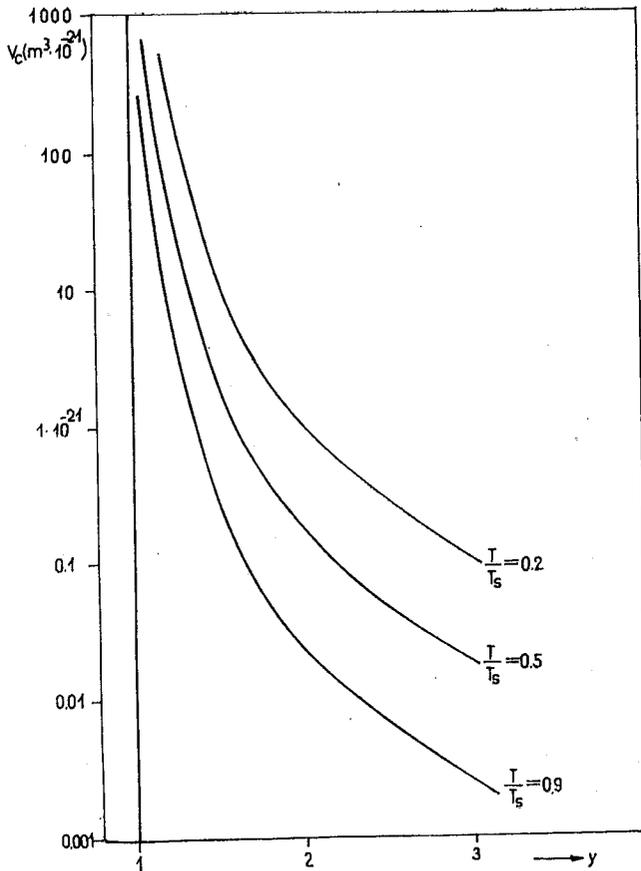


Abb. 11
Das Grenzvolumen V_C für die Herausbildung eines metastabilen Keims mit minimalem stabilen Radius als Funktion der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen
Stoff: Ethanol, $t_S = 78.4^\circ\text{C}$, Stoffkonstanten s. [6]

Zusammenfassung

In der Arbeit wurden heterogene Gleichgewichtszustände eines einkomponentigen Systems, bestehend aus Z Keimen im homogenen Medium, unter isochor-isothermen Bedingungen analysiert.

Nach einer zusammenfassenden Charakterisierung dieser Zustände wird speziell der erste metastabile Zustand betrachtet, der gekennzeichnet ist durch eine maximale stabile Kennzahl mit minimalem stabilen Keimradius. Gleichungen zur Berechnung dieser Größen und der zugehörigen aktuellen Übersättigung aus den Ausgangsparametern des Systems werden hergeleitet. Die Größen des ersten metastabilen Zustandes werden mit denen des ersten kritischen Zustandes, der durch einen kritischen Keim mit minimalem kritischem Radius charakterisiert ist, verglichen und graphisch für verschiedene Stoffe bei Variation der Systemparameter veranschaulicht.

Die im ersten metastabilen Zustand auskondensierte Stoffmenge wird diskutiert. Weiterhin werden Teilchenzahlen von minimalen stabilen Tröpfchen verschiedener Stoffe berechnet. Es wird gezeigt, daß ein Grenzvolumen des Systems existiert, bis zu dem das Konzept der homogenen Keimbildung Gültigkeit hat.

Резюме

В работе анализируются гетерогенные состояния равновесия однокомпонентной системы, состоящей из s ядер в гомогенной среде при изохор-изотермических условиях.

Tabelle 3

Das Grenzvolumen V_C für die Herausbildung eines metastabilen Keims mit minimalem stabilen Radius, der dem Volumen V_C zuzuordnende Radius r_C einer entsprechenden Pore, die im Volumen V_C sich befindende Teilchenzahl N_C und die Teilchenzahl $\overset{\circ}{N}_\alpha$ des unter den Systembedingungen existierenden minimalen stabilen Keims für verschiedene Temperaturen
Stoff: Ethanol, $t_S = 78.4^\circ\text{C}$, $\gamma = 2.0$, Stoffkonstanten s. [6]

t t_S	V_C ($\text{m}^3 \cdot 10^{-23}$)	r_C (nm)	N_C	$\overset{\circ}{N}_\alpha$
0.2	97.3	61.4	2262	391
0.5	16.4	33.9	1349	233
0.9	2.18	17.3	706	122

Abb. 11 gibt eine graphische Darstellung dieses Grenzvolumens über der Ausgangsübersättigung für verschiedene Temperaturen.

Tab. 3 veranschaulicht diese Größe noch einmal, indem für verschiedene Temperaturen bei konstanter Ausgangsübersättigung das Grenzvolumen V_C der einem solchen Volumen entsprechende Porenradius r_C und die in dieser Pore vorhandene Teilchenzahl N_C zusammengestellt und mit der zugehörigen Teilchenzahl $\overset{\circ}{N}_\alpha$ eines minimalen stabilen Keims verglichen werden. Es wird auch hier deutlich, daß in diesem Bereich die Grenze der phänomenologischen Thermodynamik erreicht ist. Die quantitativen Aussagen werden folglich bei einer bereits diskutierten exakteren Beschreibung der Eigenschaften kleiner Cluster modifiziert. Die Ergebnisse einer derartigen Analyse sollen in einer späteren Arbeit dargelegt werden.

После обобщающей характеристики этих состояний специально рассматривается первое метастабильное состояние, отличающееся максимальным стабильным числом ядер с минимальным стабильным ядерным радиусом. Выводятся уравнения для вычисления этих величин и соответствующего актуального перенасыщения по исходным параметрам системы. Величины, характеризующие первое метастабильное состояние, сравниваются с величинами первого критического состояния, которое характеризуется критическим ядром с минимальным критическим радиусом, и графически представляются для различных веществ при варьировании параметров системы. Рассматривается количество вещества, сконденсированное в первом метастабильном состоянии. Далее, вычисляются количества частиц минимальных стабильных капелек различных веществ. Показывается, что существует предельный объем системы, до которого действительна концепция гомогенного образования ядер.

Summary

This contribution analyzes heterogeneous states of equilibrium of a two-component system consisting of a nuclei in a homogeneous medium under isochoric-isothermal conditions.

After a brief characterization of these states, the author considers in particular the first metastable state, which is characterized by a maximum stable number of nuclei with a minimum stable nucleus orbit radius. Equations are derived to permit these quantities and the corres-

ponding supersaturation to be calculated from the initial parameters of the system. The quantities characterizing the first metastable state are compared with those of the first critical state, which is characterized by a critical nucleus with a minimal critical orbit radius, and are illustrated for various substances by graphs in which the system parameters are varied.

The quantity of substance precipitated in the first metastable state is discussed, and numbers of particles in minimal stable droplets are calculated for a variety of substances. The author shows that the concept of homogeneous nucleation holds good until the system reaches a certain limiting volume.

Résumé

L'article traite de l'analyse des états d'équilibre hétérogènes d'un système à une composante constitué de « s » germes formés dans un milieu homogène, dans des conditions isochores et isothermes.

Literatur

1. SCHWEITZER, F., ULBRICHT, H., und SCHMELZER, J.: Thermodynamische Untersuchungen zu Phasenübergängen in finiten Systemen, im Druck.
2. VOGELSBERGER, W.: Z. phys. Chemie, Leipzig 258 (1977) 4, 763.
3. VOGELSBERGER, W.: Colloid and Interface Sci. 88 (1982) 1, 17.
4. VOGELSBERGER, W.: Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Keimbildung und Kondensation – erläutert am Phasenübergang Dampf – Flüssigkeit, Dissertation B, Jena 1982.
5. BRONSTEIN, J. N., und SEMENDJAJEW, K. A.: Taschenbuch der Mathematik, Leipzig 1977.
6. ZAHORANSKY, R.: Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 7, Nr. 70, Düsseldorf 1982.
7. D'ANS, J., und LAX, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, Heidelberg, New York 1967.
8. Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland 1963.

Verfasser: Dipl.-Phys. Frank Schweitzer
Prof. Dr. sc. nat. Heinz Ulbricht
Dr. rer. nat. Jörn Schmelzer
Sektion Physik
der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
DDR – 2500 Rostock
Universitätsplatz 3