

Thermodynamische Untersuchungen zu Phasenübergängen in finiten Systemen

von Frank Schweitzer, Heinz Ulbricht, Jörn Schmelzer

1. Einführung

In einer Reihe von technischen Anwendungen gewinnen dimensionsbedingte spezifische Eigenschaften von Werkstoffen oder von physikalischen Prozessen zunehmend an Bedeutung [1–3]. Ein Gebiet, in dem die exakte Beschreibung kleiner Cluster von Atomen oder Molekülen wesentlich wird, ist die Theorie der Keimbildung als eine Methode zur Beschreibung von Phasenübergängen 1. Art [4–7]. Die Beschreibung durch einen homogenen Keimbildungsprozess geht davon aus, daß innerhalb der metastabilen Ausgangsphase, zunächst spontan, lokalisierte Zentren des Phasenübergangs herausgebildet werden, die wir als Keime bezeichnen wollen. Unter bestimmten Bedingungen können diese Keime wachsen und koagulieren bis zur Herausbildung einer kompakten neuen Phase.

Der Keimbildungsprozess hängt dabei wesentlich von den thermodynamischen Randbedingungen ab [7, 8], was im folgenden für ein einkomponentiges System diskutiert werden soll (vgl. auch [10]). Wir betrachten isotherme Prozeßführungen, für die als gravierende Randbedingungen isochore und isobare Verhältnisse unterschieden werden.

2. Berechnung der Keimbildungsarbeit

2.1. Bestimmung der Keimbildungsarbeit unter verschiedenen thermodynamischen Randbedingungen

Die an einem System zu leistende Arbeit ΔW zur Herausbildung von z Keimen in einem k -komponentigen System läßt sich in Abhängigkeit von den gewählten Randbedingungen ausdrücken durch die Änderung des entsprechenden thermodynamischen Potentials φ , das das System beschreibt. Wir erhalten nach [9, 11] für V , $T = \text{const.}$

$$\Delta W = \Delta f = (P - P_\beta)V + \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i)n_i + \sum_{l=1}^z (P_\beta - P_\alpha^{(l)})V_\alpha^{(l)} + \sum_{l=1}^z \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta})n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^z \sigma^{(l)}O^{(l)} \quad (1.1)$$

für P , $T = \text{const.}$

$$\Delta W = \Delta g = \sum_{i=1}^k (\mu_{i\beta} - \mu_i)n_i + \sum_{l=1}^z (P_\beta - P_\alpha^{(l)})V_\alpha^{(l)} + \sum_{l=1}^z \sum_{i=1}^k (\mu_{i\alpha}^{(l)} - \mu_{i\beta})n_{i\alpha}^{(l)} + \sum_{l=1}^z \sigma^{(l)}O^{(l)} \quad (1.2)$$

Hierbei bezeichnet β das metastabile Medium, die umgebende Phase, α den herausgebildeten Keim. Größen ohne Index beziehen sich auf die metastabile Ausgangsphase. Δf und Δg sind die Differenzen der freien Energie bzw. der freien Enthalpie zwischen dem heterogenen Zustand (z Keime im Medium) und dem homogenen meta-

stabilen Ausgangszustand. $\sigma^{(l)}$ ist die Oberflächenspannung des Keims l , $O^{(l)}$ die Oberfläche des l -ten Keims. σ soll im wesentlichen nur von der Temperatur abhängen.

Für den Keimbildungsprozess gelten die Nebenbedingungen:

$$n_i = n_{i\beta} + \sum_{l=1}^z n_{i\alpha}^{(l)} = \text{const.} \quad (2.1)$$

$$T = T_\beta = T_\alpha^{(l)} = \text{const.} \quad (2.2)$$

$$V = V_\beta + \sum_{l=1}^z V_\alpha^{(l)} = \text{const. für isochore Prozesse} \quad (2.3)$$

$$P = P_\beta = \text{const. für isobare Prozesse} \quad (2.4)$$

2.2. Notwendige Gleichgewichtsbedingungen

Die z Keime befinden sich im Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium, wenn für jeden Keim l ($l = 1, \dots, z$) die notwendigen Bedingungen

$$P_\alpha^{(l)} - P_\beta = \frac{2\sigma^{(l)}}{r^{(l)}} \quad (3.1)$$

$$\mu_{i\alpha}^{(l)} = \mu_{i\beta} \quad (3.2)$$

$$T_\alpha^{(l)} = T_\beta \quad (3.3)$$

erfüllt sind, die sich aus der Extremalbedingung

$$d(\Delta\varphi) = 0 \quad (4)$$

ergeben.

Die Bedingungen (3) sind nicht hinreichend für eine Stabilität der Keime. Eine allgemeine Analyse der notwendigen und hinreichenden Stabilitätsbedingungen in Verbindung mit einer Untersuchung von Anzahl und Typ möglicher Gleichgewichtszustände wurde von uns an anderer Stelle durchgeführt [9].

2.3. Die Keimbildungsarbeit für die Kondensation in einkomponentigen Systemen

Die Gl. (1), die allgemein für die Beschreibung heterogener, k -komponentiger Systeme mit nicht identischen Keimen gelten, lassen sich für den zu betrachtenden Kondensationsprozess in einkomponentigen Systemen vereinfachen, wenn wir von folgenden Annahmen ausgehen:

Wir betrachten nur identische Keime, d. h. wir vernachlässigen bei vorausgesetzter Gleichverteilung der Keime im Medium mögliche Differenzen der Keimeigenschaften zugunsten eines festen Mittelwertes. Für einkomponentige Systeme folgt auch aus den notwendigen Gleichgewichtsbedingungen (3), daß alle Keime im Gleichgewicht identische Radien haben müssen.

Spezielle Eigenschaften der Keime wollen wir mit den Eigenschaften der makroskopischen Flüssigkeitsphase gleichsetzen, was insbesondere die Annahme einer konstanten Dichte betrifft. Der Dampf, in dem die Flüssigkeitströpfchen auskondensiert sind, soll näherungsweise als ideales Gas, die Flüssigkeit als inkompressibel angenommen werden.

Das diesen Näherungen zugrunde liegende Modell wird häufig für Betrachtungen zur Keimbildungstheorie verwendet.

Mit den o. g. Voraussetzungen folgt aus Gl. (1):

für $V, T = \text{const.}$

$$\Delta f = (P - P_\beta)V + (\mu_\beta - \mu)n + z \left((P_\beta - P_\alpha)V_\alpha + (\mu_\alpha - \mu_\beta)n_\alpha + \sigma O \right) \quad (5.1)$$

für $P, T = \text{const.}$

$$\Delta g = z \left((P - P_\alpha)V_\alpha + (\mu_\alpha - \mu)n_\alpha + \sigma O \right) \quad (5.2)$$

Die chemischen Potentiale von Flüssigkeit und Dampf lassen sich nach [12] ausdrücken durch

$$\mu_\alpha = \mu^+(P_0, T) + \frac{V_\alpha}{n_\alpha} (P_\alpha - P_0) \quad (6.1)$$

$$\mu_\beta = \mu^+(P_0, T) + RT \ln \frac{P_\beta}{P_0} \quad (6.2)$$

$$\mu = \mu^+(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (6.3)$$

$\mu^+(P_0, T)$ verkörpert den Standardwert des chemischen Potentials beim Standarddruck P_0 und der Temperatur T . Gl. (5) läßt sich ohne weitere Näherungen umformen, wobei wir folgende Beziehungen und Abkürzungen verwenden:

$V_\alpha = \frac{4}{3} \pi r^3$	Keimvolumen
$O = 4 \pi r^2$	Oberfläche des Keims
$y = \frac{P}{P_0}$	Ausgangsübersättigung
$e_0 = \frac{P_0}{RT}$	Dampfdichte des gesättigten Dampfes $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$
$Z = \frac{z}{n}$	molare Keimzahl
$a = \frac{4\pi}{RT}, \quad b = \frac{4\pi}{3} c_\alpha,$	Konstanten
$c = \frac{4\pi}{3} e_0 y$	

Wir erhalten aus Gl. (5) für die Differenzen der molaren thermodynamischen Potentiale $\phi = \frac{f}{n}$

$$\Delta_{KF}(r, Z, y) = RT \left(a \sigma Z r^2 - b Z r^3 \left(\frac{e_0}{e_\alpha} - 1 \right) + (1 - b Z r^3) \ln \left(y \frac{1 - b Z r^3}{1 - c Z r^3} \right) - \ln y \right) \quad (7.1)$$

$$\Delta_{KG}(r, Z, y) = RT \left(a \sigma Z r^2 - b Z r^3 \left(\ln y - \frac{e_0}{e_\alpha} (y - 1) \right) \right) \quad (7.2)$$

Δ_{KF} und Δ_{KG} bezeichnen dabei die molare freie Kondensationsenergie und die molare freie Kondensationsenthalpie.

Für eine numerische Modellierung des Kondensationsprozesses wird in Gl. (7.1) die Logarithmusfunktion, die die aktuelle Übersättigung des Systems enthält, bis zur 2. Ordnung in eine Potenzreihe entwickelt. Wir erhalten damit aus Gl. (7.1)

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

Eine graphische Darstellung der molaren freien Kondensationsenergie (8) und der molaren freien Kondensationsenthalpie (7.2) über dem Keimradius r ist in den Abb. 1–4 gegeben.

3. Anzahl und Typ von Gleichgewichtszuständen in Abhängigkeit von den thermodynamischen Randbedingungen

Es wird deutlich, daß in Abhängigkeit von den thermodynamischen Randbedingungen bei fixierter Anzahl der Keime im System eine unterschiedliche Anzahl von Zuständen ausgebildet werden kann, für die die notwendigen Gleichgewichtsbedingungen (3) bzw. (4) erfüllt sind. Unter isochor-isothermen Bedingungen existieren zwei Gleichgewichtszustände, wobei der Gleichgewichtszustand bei kleinen Radien ein instabiler Gleichgewichtszustand bei kleinen Radien – bei einparametrischer Charakterisierung der Keime als Maximum der molaren freien Kondensationsenergie erkennbar – einem instabilen Keimniveau entspricht, während der Gleichgewichtszustand bei großen

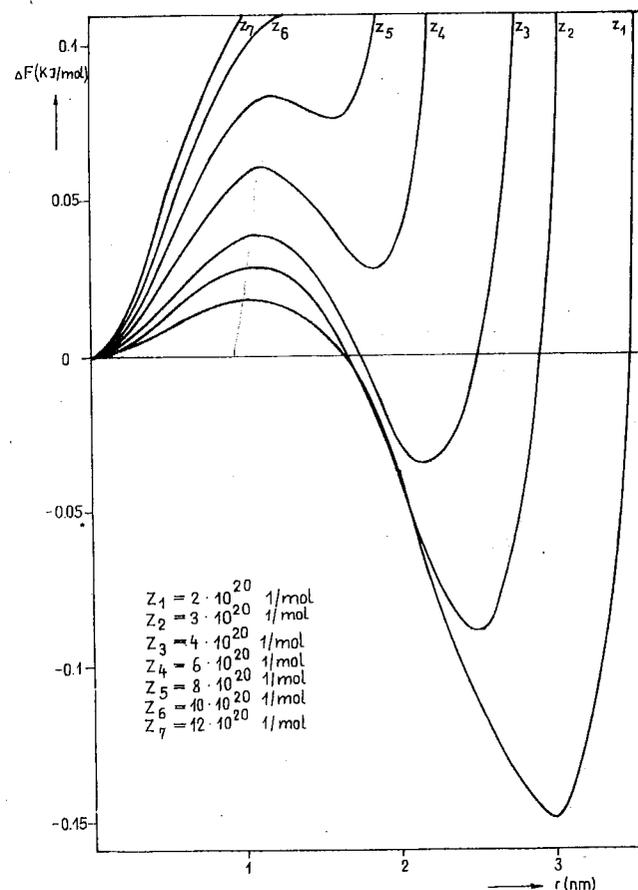


Abb. 1 Die molare freie Kondensationsenergie als Funktion des Keimradius für verschiedene molare Keimzahlen Stoff: Ethanol, $y = 2.4$, $T = 312.35$ K, Stoffkonstanten s. [15]

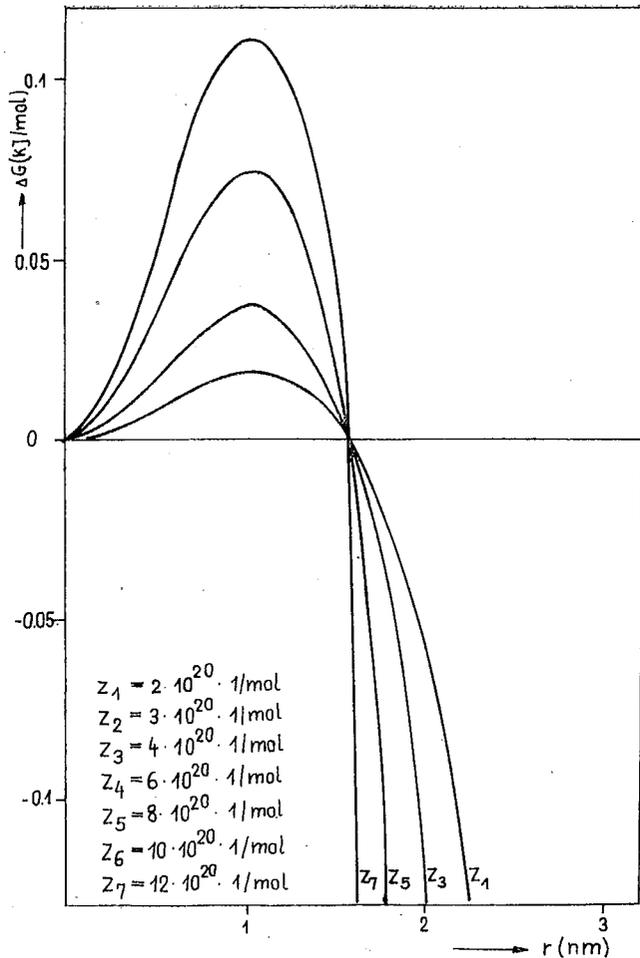


Abb. 2
Die molare freie Kondensationsenthalpie als Funktion des Keimradius für verschiedene molare Keimzahlen
Stoff: Ethanol, $y = 2.4$, $T = 312.35$ K, Stoffkonstanten s. [15]

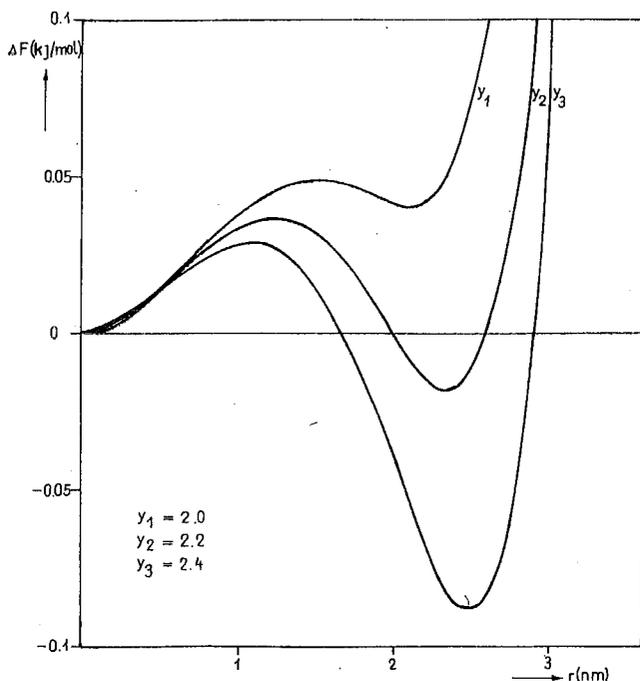


Abb. 3
Die molare freie Kondensationsenergie als Funktion des Keimradius für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $Z = 3 \cdot 10^{20}$ (1/mol), $T = 312.35$ K

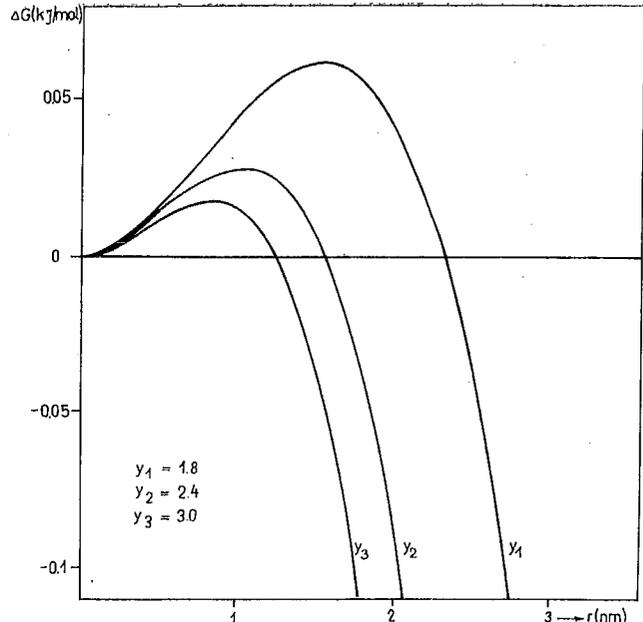


Abb. 4
Die molare freie Kondensationsenthalpie als Funktion des Keimradius für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $Z = 3 \cdot 10^{20}$ (1/mol), $T = 312.35$ K

Radien — als Minimum erkennbar — ein stabiles Keimniveau darstellt [z.B. 9].

Unter isobar-isothermen Bedingungen existiert für die Z Keime nur ein Gleichgewichtszustand bei kleinen Radien, der instabil ist.

Einen Keim, der infolge von Fluktuationen im System den instabilen Gleichgewichtszustand erreicht hat, bezeichnen wir als kritischen Keim. Er kann nicht stabil existieren, sondern zerfällt entweder oder wächst, bis er eine Größe erreicht hat, die dem stabilen Gleichgewichtszustand entspricht.

Dieser stabile Gleichgewichtszustand ist unter isobaren Bedingungen erst für einen makroskopischen Tropfen gegeben. Unter isochoren Verhältnissen existiert ein stabiles Keimniveau für Z Keime bereits bei kleineren Radien; das absolute Minimum des thermodynamischen Potentials wird aber auch erst erreicht, wenn sich die Z Keime unter Verringerung ihrer Anzahl zusammenlagern bis zu einem Tropfen makroskopischer Größe. Dieser Teil des Kondensationsvorganges wird in Abb. 1 durch ein sogenanntes „Tal der freien Kondensationsenergie“ [8] markiert, bei dessen Durchlauf sich eine stetige Änderung der Keimzahl bei gleichzeitigem Wachstum der Keimgröße vollzieht.

4. Diskussion der Parameterabhängigkeit der Gleichgewichtszustände

Die Abb. 1–4 zeigen an einem Beispiel, in welcher Weise die stabilen und instabilen Gleichgewichtszustände von den Parametern molare Keimzahl Z und Ausgangsübersättigung y abhängen. Für diese Abhängigkeiten lassen sich allgemeine Aussagen aus den Gl. (7) für $\Delta\Phi$ gewinnen. $\Delta\Phi$ ist bei fixierten Werten der Parameter Z und y nur eine Funktion von r . Für die Gleichgewichtszustände muß dann als notwendige Bedingung Gl. (9) erfüllt sein.

$$\left(\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial r}\right)_{Z,y} = 0 \quad (9)$$

Gl. (9) stellt eine Bestimmungsgleichung für die Radien der Gleichgewichtskeime als Funktion von Z und y dar. Für die Abhängigkeit der Extremalwerte von $\Delta\Phi$ von den

Parametern Z und y ergeben sich dann folgende Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial Z}\right)_y = \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_Z \left(\frac{\partial r}{\partial Z}\right) + \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial Z}\right)_r \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial y}\right)_Z = \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_y \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial y}\right)_r \quad (11)$$

Bei Berücksichtigung von Gl. (9) erhalten wir aus Gl. (7) endgültig:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{KF}}{\partial Z}\right)_y = \frac{4\pi}{3} \sigma r^2 \quad (12.1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{KG}}{\partial Z}\right)_y = \frac{4\pi}{3} \sigma r^2 \quad (12.2)$$

Die rechten Seiten von Gl. (12) sind stets positiv, das bedeutet, die Werte der thermodynamischen Potentiale für die Gleichgewichtszustände wachsen mit zunehmender Keimzahl im System an, wobei für $V, T = \text{const.}$ die molare freie Kondensationsenergie des stabilen Gleichgewichtszustandes bei großen Keimradien stärker anwächst als die Kondensationsenergie des instabilen Gleichgewichtszustandes bei kleinen Radien.

Für die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von der Ausgangsübersättigung y folgt aus Gl. (9) und (11) mit Gl. (7):

$$\left(\frac{\partial \Delta_{KF}}{\partial y}\right)_Z = -\frac{4\pi}{3} RT \varrho_\alpha \frac{Z}{y} r^3 \quad (13.1)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{KG}}{\partial y}\right)_Z = -\frac{4\pi}{3} RT \varrho_\alpha Z \left(\frac{1}{y} - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha}\right) r^3 \quad (13.2)$$

Da für Kondensationsprozesse $\varrho_\alpha \ll \varrho_0$ gilt, sind die Terme in Gl. (13) stets negativ, die thermodynamischen Potentiale der Gleichgewichtszustände nehmen also mit wachsender Ausgangsübersättigung ab, was sich bei $V, T = \text{const.}$ für den stabilen Gleichgewichtszustand stärker bemerkbar macht als für den instabilen Gleichgewichtszustand.

Um zu analysieren, wie die Lage der Gleichgewichtszustände von den Parametern Z und y abhängt, gehen wir von Gl. (9) aus, die für die entsprechenden Randbedingungen implizit eine Funktion $r(Z)$ bei konstanter Ausgangsübersättigung y bzw. $r(y)$ bei konstanter molarer Keimzahl Z definiert. Eine Aussage über die Änderung dieser Funktionen erhalten wir aus den 2. Ableitungen des thermodynamischen Potentials $\Delta \Phi$.

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_y = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_Z \left(\frac{\partial r}{\partial Z}\right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_r = 0 \quad (14.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_Z = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_y \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_r = 0 \quad (14.2)$$

Damit ist

$$\left(\frac{\partial r}{\partial Z}\right) = -\frac{\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_r}{\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}} \quad (15.1)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right) = -\frac{\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_r}{\left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}\right)_y} \quad (15.2)$$

Diskutieren wir Gl. (15.1) zunächst für isochor-isotherme Randbedingungen. Aus Gl. (7.1) läßt sich zeigen, daß die

Ableitung $\frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial r}\right)_r$ stets positiv ist. Das heißt, die Verschiebung der Lage der Gleichgewichtszustände ist abhängig von der 2. Ableitung $\left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}\right)_Z$, die gleichzeitig den Typ der Gleichgewichtszustände charakterisiert. Es gilt $\left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}\right)_Z > 0$ für stabile Gleichgewichtszustände, $\left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}\right)_Z < 0$ für instabile Gleichgewichtszustände. Die Lage der stabilen Gleichgewichtszustände verschiebt sich also mit wachsender molarer Keimzahl Z zu immer kleineren Keimradien, während sich die instabilen Gleichgewichtszustände zu immer größeren Radien verschieben. Auf diese Weise kommt es, berücksichtigt man das Ergebnis von Gl. (12.1), zu einer Annäherung beider Gleichgewichtszustände mit wachsender Keimzahl im System bis zu dem in Abb. 1 erkennbaren Stufenpunkt, der später diskutiert wird.

Unter isobar-isothermen Bedingungen folgt aus Gl. (7.2) mit Gl. (9) eine von Z unabhängige Gleichung. Das bedeutet, die Lage der instabilen Gleichgewichtszustände ist nicht von der Keimzahl abhängig.

Aus Gl. (15.2) erhalten wir eine Aussage über die Abhängigkeit der Lage der Gleichgewichtszustände von der Ausgangsübersättigung. Mit Gl. (7) läßt sich zeigen, daß die Ableitungen für $V, T = \text{const.}$ und $P, T = \text{const.}$ stets negativ sind.

Für isochor-isotherme Bedingungen verschiebt sich entsprechend dem Typ der Gleichgewichtszustände der stabile Gleichgewichtszustand mit wachsender Ausgangsübersättigung zu immer größeren Gleichgewichtskeimradien, der instabile Gleichgewichtszustand dagegen zu immer kleineren Keimradien.

Untere isobar-isotherme Bedingungen ist $\left(\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial r^2}\right)_Z < 0$, da nur ein instabiler Gleichgewichtszustand existiert, d. h. mit zunehmender Ausgangsübersättigung verschiebt sich der instabile Gleichgewichtszustand zu immer kleineren Radien.

Damit ist die Parameterabhängigkeit von Energie und Lage der Gleichgewichtszustände für Kondensationsvorgänge in einkomponentigen, endlichen Systemen unter verschiedenen Randbedingungen allgemeingültig analysiert worden. Eine schematische Zusammenfassung der Ergebnisse zeigen die Abb. 5 a, b und 6 a, b.

5. Eigenschaften der Gleichgewichtszustände unter isochor-isothermen Bedingungen

Wendet man die Gleichgewichtsbedingung (4) bzw. (9) auf Gl. (7.1) an, dann lassen sich die mit Gl. (4) aus Gl. (1.1) gewonnenen notwendigen Gleichgewichtsbedingungen (3) auch in folgender Form schreiben:

$$\ln \left(y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} \right) - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} \left(y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} - 1 \right) = \frac{2\sigma}{\varrho_\alpha RT} \frac{1}{r_G} \quad (16.1)$$

Die Gl. (7.1) und (16.1) berücksichtigen, daß sich der Dampfdruck im System und damit auch die Übersättigung infolge der Kondensation ändert. Die in früheren Arbeiten anderer Autoren häufig enthaltene Näherung, daß die auskondensierte Stoffmenge gering im Vergleich zur Stoffmenge des Dampfes ist, kann für kleine Systeme nicht mehr aufrechterhalten werden. Auch auf die noch übliche

Näherung $\frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} \simeq 0$ wird im Rahmen dieser Beschreibung verzichtet. Für das Gleichgewicht kann in Gl. (16.1) eine Größe

$$x_G = y \frac{1 - b Z_G r_G^3}{1 - c Z_G r_G^3} \quad (17.1)$$

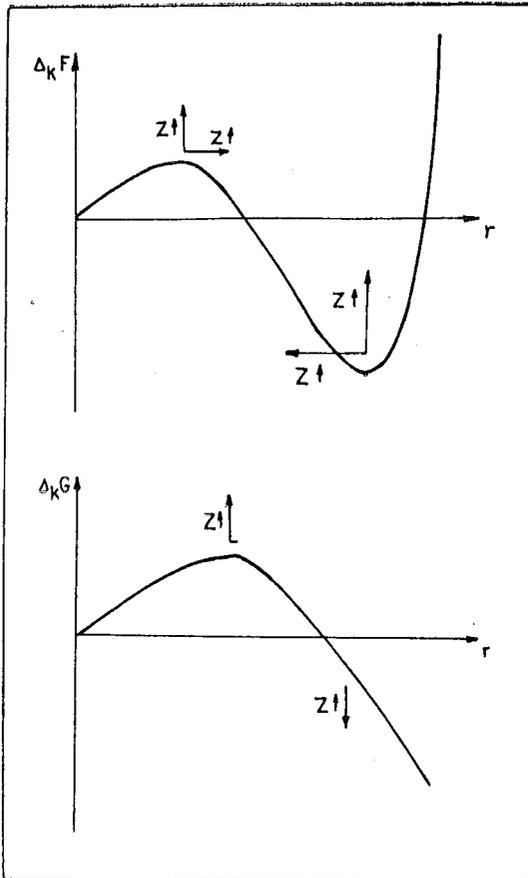


Abb. 5
Darstellung der prinzipiellen Abhängigkeit der Gleichgewichtszustände a) der molaren freien Kondensationsenergie und b) der molaren freien Kondensationsethalpie eines Systems von der molaren Keimzahl

eingeführt werden, die im Gegensatz zur Ausgangsübersättigung y die aktuelle Übersättigung des Systems angibt und sich im Verlauf der Kondensation von y auf 1 verringert. Dieser aktuellen Übersättigung für das Gleichgewicht entspricht ein Gleichgewichtsdruck P_G im System:

$$x_G = \frac{P_G}{P_0} \quad (17.2)$$

Mit Gl. (17.1) schreiben wir für Gl. (16.1):

$$\ln x_G - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} (x_G - 1) = \frac{2\sigma}{\varrho_\alpha RT} \frac{1}{r_G} \quad (16.2)$$

Diese Gleichung verbindet für (stabile und instabile) Gleichgewichtszustände in eindeutiger Weise den Gleichgewichtsradius r_G des Keims mit der zugehörigen aktuellen Übersättigung des Systems im Gleichgewicht bzw. dem Gleichgewichtsdruck im System.

Gl. (16.2) enthält als Spezialfall für $\frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} \approx 0$ die bekannte Kelvingleichung [13].

Aus Gl. (7.1) werden durch Gl. (9) implizit zwei Funktionen $r_G(x_G)$ und $Z_G(x_G)$ für das Gleichgewicht definiert. Für den Gleichgewichtsradius r_G folgt aus Gl. (16.2):

$$r_G(x_G) = \frac{2\sigma}{\varrho_\alpha RT} \frac{1}{\left(\ln x_G - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} (x_G - 1) \right)} \quad (18)$$

Die molare Keimzahl, die für den Radius r_G im Gleichgewicht mit dem Medium existiert, erhalten wir aus Gl. (17.1):

$$Z_G(x_G) = \frac{\left(1 - \frac{x_G}{y}\right)}{b \left(1 - \frac{c}{b} \frac{x_G}{y}\right)} \frac{1}{r_G^3} \quad (19.1)$$

$$Z_G(x_G) = \frac{\left(1 - \frac{x_G}{y}\right)}{\frac{4\pi}{3} \varrho_\alpha \left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} x_G\right)} \left(\frac{\varrho_\alpha RT}{2\sigma} \left(\ln x_G - \frac{\varrho_0}{\varrho_\alpha} (x_G - 1) \right) \right)^3 \quad (19.2)$$

Mit der molaren Gleichgewichtskeimzahl und dem dazugehörigen Gleichgewichtskeimradius sind uns zwei wesentliche Größen zur Charakterisierung von Gleichgewichtszuständen gegeben. Da sie über die aktuelle Übersättigung x_G miteinander in Beziehung stehen, kann mit der Angabe von x_G bei gegebener Ausgangsübersättigung y der Gleichgewichtszustand des Systems vollständig beschrieben werden.

Die molare freie Kondensationsenergie für Gleichgewichtszustände läßt sich mit den Gl. (18) und (19) aus Gl. (7.1) bestimmen:

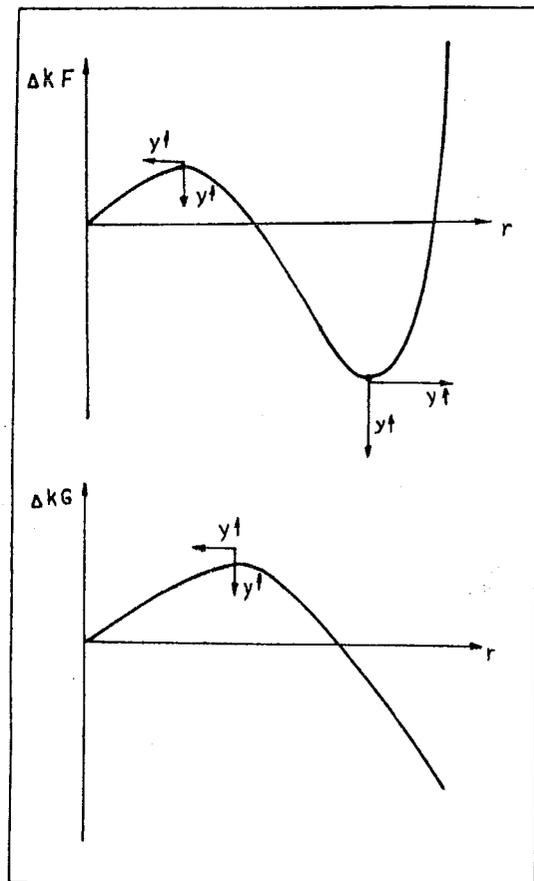


Abb. 6
Darstellung der prinzipiellen Abhängigkeit der Gleichgewichtszustände a) der molaren freien Kondensationsenergie und b) der molaren freien Kondensationsethalpie eines Systems von der Ausgangsübersättigung

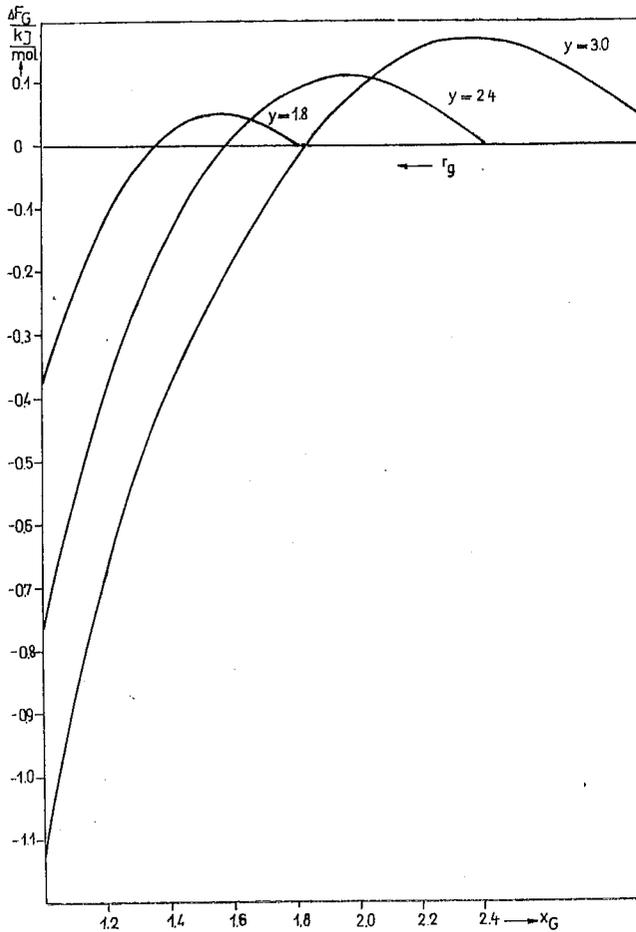


Abb. 7
Die molare freie Kondensationsenergie als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $T = 312.35 \text{ K}$

$$\Delta_K F_G(x_G, y) = RT \left(\frac{(1 - \frac{x_G}{y})}{\frac{4\pi}{3} \ell_\alpha (1 - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} x_G)} * \right. \quad (20)$$

$$\left. * \left(\frac{3}{2} \left(\ln x_G - \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} (x_G - 1) \right) - \left(\ln x_G + \frac{\ell_0}{\ell_\alpha} - 1 \right) \right) + \ln \frac{x_G}{y} \right)$$

Sie wird minimal bei einem vollständigen Phasenübergang, der durch $\lim_{x_G \rightarrow 1}$ charakterisiert ist. Das Minium von $\Delta_K F_G$

$$\lim_{x_G \rightarrow 1} \Delta_K F_G = -RT \left(\ln y + \frac{1}{y} - 1 \right) \quad (21)$$

bezieht sich dabei auf die kompakte ebene Flüssigkeitsphase.

In den Abb. 7 und 8 ist die Gleichgewichtskondensationsenergie über der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung aufgetragen. Dieselbe Kurve läßt sich in Abb. 1 wiederfinden, wenn man sich dort die instabilen bzw. stabilen Gleichgewichtszustände für verschiedene molare Keimzahlen verbunden denkt.

Der Verlauf der Kurven in Abb. 7 wird wesentlich durch die Ausgangsübersättigung bestimmt, deren Wert den Beginn der Kondensation markiert. Gleichzeitig beeinflusst y

auch die Gleichgewichtsenergien und die Lage der Gleichgewichtszustände in der bereits diskutierten Weise (siehe auch Abb. 6a).

Abb. 8 zeigt, daß der Einfluß der Temperatur auf die Energie der Gleichgewichtszustände nur gering ist, was auch in Gl. (20) durch die Näherung $\frac{\ell_0}{\ell_\alpha} \approx 0$ deutlich wird.

Die Lage der Gleichgewichtszustände wird durch eine Temperaturänderung nicht beeinflusst.

6. Diskussion von molarer Keimzahl und Keimradius im Gleichgewicht. Der erste metastabile Zustand

Von Bedeutung ist das in Abb. 7 und 8 erkennbare Maximum der molaren freien Kondensationsenergie für Gleichgewichtskeime, die der Arbeit zur Herausbildung der Gleichgewichtskeime entspricht. Dieses Maximum trennt die Gleichgewichtszustände der instabilen und der stabilen Keime. Die dem Maximum von $\Delta_K F_G$ zugeordnete aktuelle Übersättigung \dot{x}_G des Systems entspricht nach Gl. (18) einem Gleichgewichtsradius \dot{r}_G . Keime mit einem Radius kleiner als \dot{r}_G stellen die eingangs erwähnten kritischen Keime dar, die zwar die notwendigen Gleichgewichtsbedingungen (3) bzw. (16) erfüllen, aber instabil sind. Nur ein weiteres Wachstum dieser Gleichgewichtskeime, gleichbedeutend mit einer Verringerung der aktuellen Übersättigung, ermöglicht den Übergang in einen stabilen Gleichgewichtszustand. Bei gegebener Ausgangsübersättigung ist dieser Zustand erstmals für Keime mit dem Radius \dot{r}_G gegeben, er wird in der Literatur deshalb auch als erster metastabiler Zustand bezeichnet [8].

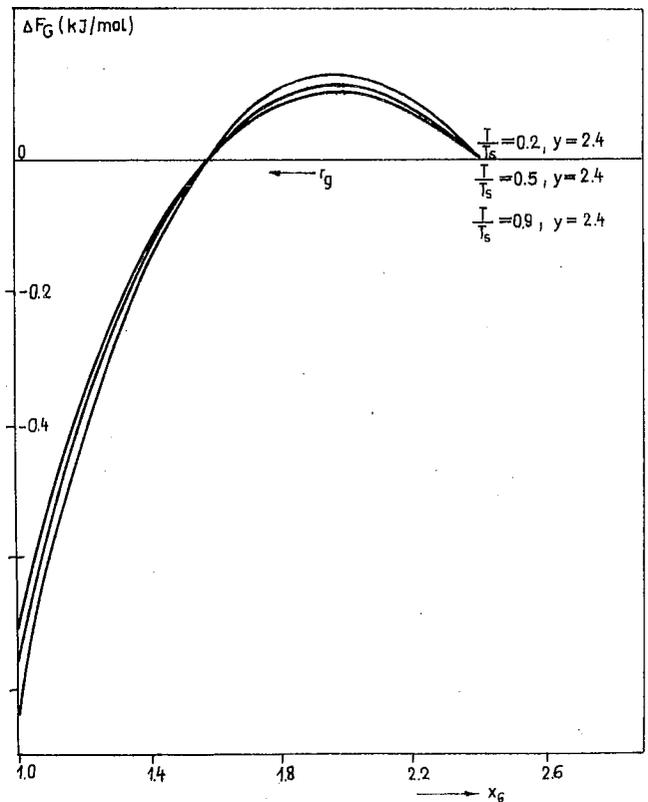


Abb. 8
Die molare freie Kondensationsenergie als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Temperaturen
Stoff: Ethanol, $y = 2.4$, $t_s = 78.4 \text{ °C}$

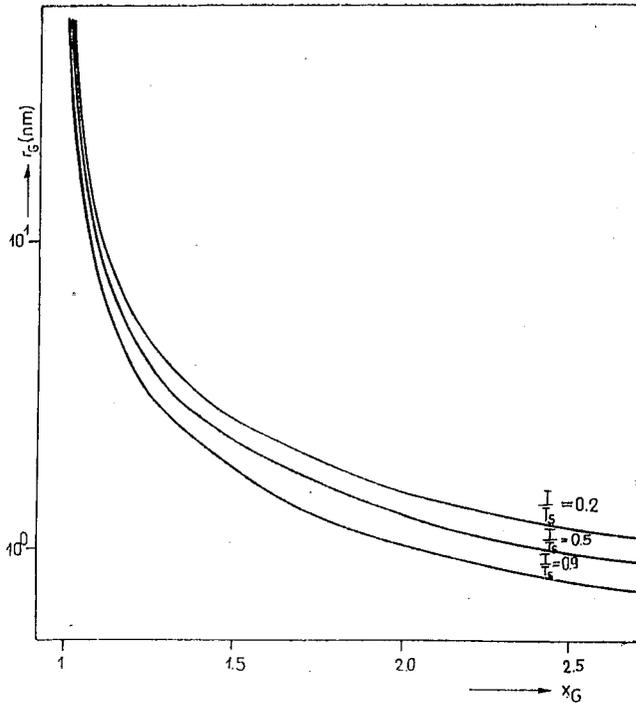


Abb. 9
Der Gleichgewichtsradius unter isochor-isothermen Bedingungen als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Temperaturen
Stoff: Ethanol, $t_s = 78.4\text{ }^\circ\text{C}$, Stoffkonstanten s. [15]

Längs der Kurve der Gleichgewichtszustände erfolgt eine ständige Änderung der molaren Keimzahl im System und des zugehörigen Gleichgewichtsradius, die beide durch die aktuelle Übersättigung x_G bestimmt werden.

Abb. 9 und 10 zeigen, wie sich r_G und Z_G durch den Abbau der Ausgangsübersättigung ändern. Aus Abb. 9 ist ersichtlich, daß r_G für ein gegebenes $x_G = y$ gegen einen von Null verschiedenen Wert geht, der noch diskutiert wird. Für $x_G \rightarrow 1$ wird r_G unendlich, was einer kompakten ebenen Flüssigkeitsphase entspricht.

Der Einfluß der Temperatur macht sich dahingehend bemerkbar, daß eine Temperaturerhöhung für eine gegebene Übersättigung zu kleineren Gleichgewichtsradien führt.

Abb. 10 läßt erkennen, daß bei einer bestimmten aktuellen Übersättigung x_G , die gerade das Maximum von $\Delta_K F_G$ definiert, eine maximale molare Keimzahl Z_G im System vorhanden ist. Da x_G den ersten metastabilen Zustand charakterisiert, dem der kleinstmögliche stabile Radius r_G zugeordnet ist, bezeichnet Z_G diejenige molare Keimzahl, die im System in Abhängigkeit von der Ausgangsübersättigung y maximal stabil existieren kann. Keimzahlen größer als Z_G können sich im System nicht stabil ausbilden.

Abb. 10 ist zu entnehmen, daß nach Erreichen des ersten metastabilen Zustandes im weiteren Verlauf der Kondensation eine rapide Verringerung der molaren Gleichgewichtskeimzahl vor sich geht, was in Abb. 1 der Kondensation im „Tal der freien Kondensationsenergie“ entspricht.

In Abb. 11 und 12 ist die molare Gleichgewichtskeimzahl Z_G über dem zugehörigen Gleichgewichtskeimradius bei Variation der Parameter y und T abgebildet. Hierbei wer-

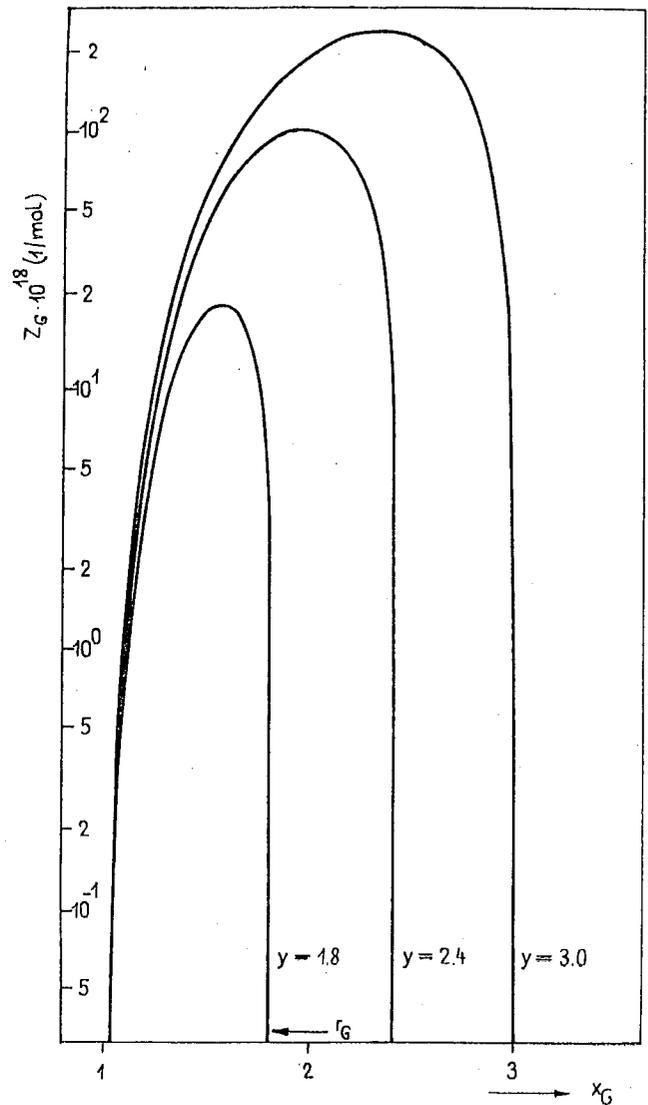


Abb. 10
Die molare Gleichgewichtskeimzahl unter isochor-isothermen Bedingungen als Funktion der aktuellen Gleichgewichtsübersättigung für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $T = 312.35\text{ K}$, Stoffkonstanten s. [15]

den die bisherigen Aussagen noch einmal verdeutlicht. Der erste metastabile Zustand mit maximaler molarer Keimzahl und dem zugehörigen stabilen Keimradius hebt sich als Peak deutlich hervor. Ein weiteres Tröpfchenwachstum ist mit einer Abnahme von Z_G verbunden.

Aus Abb. 12 und 9 entnehmen wir, daß eine Temperaturabhängigkeit von molarer Gleichgewichtskeimzahl und Gleichgewichtsradius nur bei kleinen Keimradien zum Tragen kommt, der Ablauf der Kondensation im „Tal der freien Kondensationsenergie“ ist weitgehend unabhängig von der Temperatur.

In Abb. 11 und 12 sieht man, daß in Abhängigkeit von der Ausgangsübersättigung und der Temperatur ein minimaler Gleichgewichtsradius r_G existiert, so wie es auch aus Abb. 9 folgt. Dieser Radius ist der kleinste mögliche kritische Radius, dem nur ein kritischer Keim entspricht. Für diesen Fall ist x_G nach Gl. (17.1) in sehr guter Näherung gleich der Ausgangsübersättigung y . Der nahezu senkrechte Anstieg der Kurve zeigt an, daß die Kondensation schon bei geringer Änderung der aktuellen Übersättigung schlagartig vor sich geht, wobei die molare Keimzahl Z_G ebenso wie der kritische Gleichgewichts-

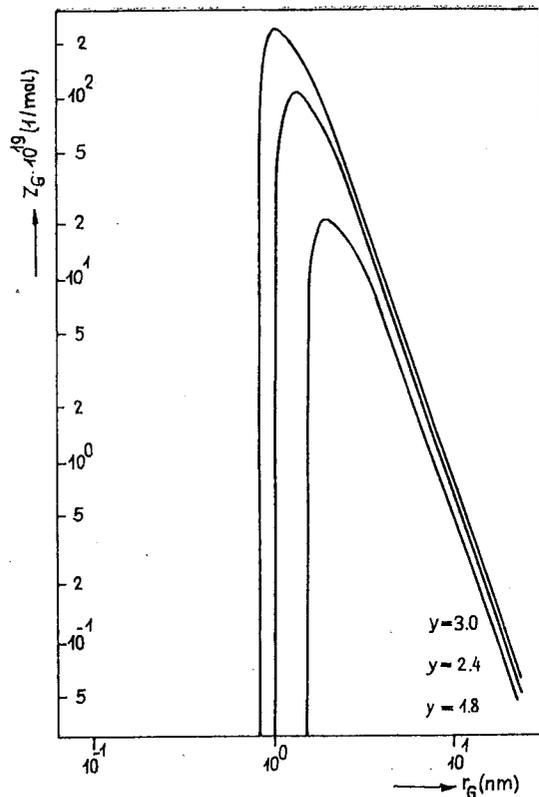


Abb. 11
Die molare Gleichgewichtskeimzahl unter isochor-isothermen Bedingungen als Funktion des Gleichgewichtsradius für verschiedene Ausgangsübersättigungen
Stoff: Ethanol, $T = 312.35 \text{ K}$

radius r_G anwachsen. Im ersten metastabilen Zustand ist bei maximaler molarer Keimzahl auch der maximale kritische Radius erreicht, der mit dem minimalen stabilen Keimradius zusammenfällt. Es existiert für diesen Fall also nur noch ein Gleichgewichtszustand, so wie es durch den Stufenpunkt in Abb.1 angedeutet wird. Dieser eine

Zusammenfassung

Ausgehend von der Berechnung der Keimbildungsarbeit unter verschiedenen thermodynamischen Randbedingungen werden die auftretenden Gleichgewichtszustände analysiert und ihre Abhängigkeit von den Systemparametern für ein konkretes Modell — die Kondensation von inkompressiblen Flüssigkeitstropfen in einem idealen Gas — allgemein hergeleitet.

Die Gleichgewichtszustände unter isochor-isothermen Bedingungen werden durch eine aktuelle Übersättigung x_G charakterisiert, von der alle das Gleichgewicht bestimmenden Größen, wie molare Keimzahl, Gleichgewichtsradius und freie Gleichgewichtskondensationsenergie, abhängen. Dieser Zusammenhang wird graphisch unter Variation der verschiedenen Parameter veranschaulicht.

Das Auftreten eines ersten metastabilen Zustandes, gekennzeichnet durch eine maximale molare Keimzahl bei minimalem stabilen Radius, und seine Bedeutung für Keimbildungsprozesse werden diskutiert.

Резюме

На основе расчета работы образования ядер при различных термодинамических краевых условиях анализируются

Gleichgewichtszustand ist durch das in Abb.7 und 8 ersichtliche Maximum der molaren freien Kondensationsenergie gekennzeichnet.

Eine ausführliche Diskussion von thermodynamischen Parametern des ersten metastabilen Zustandes, seine Bedeutung für Phasenübergänge in finiten Systemen und seine Berechnung aus Ausgangsparametern des Systems für verschiedene Stoffe findet sich in [14].

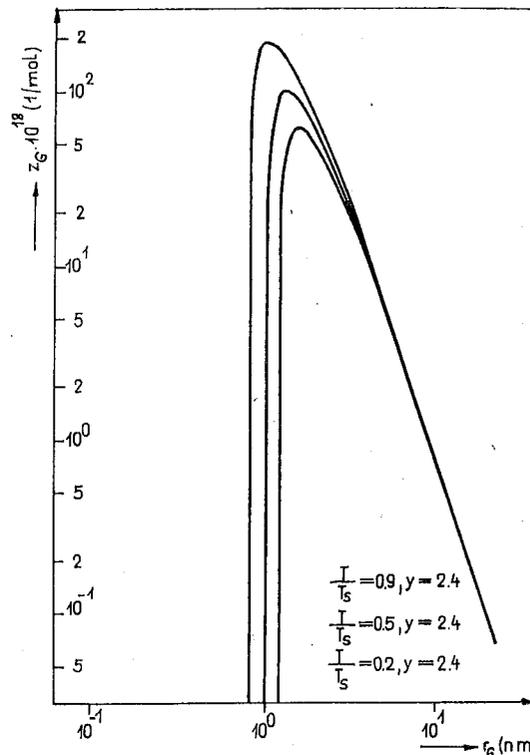


Abb. 12
Die molare Gleichgewichtskeimzahl unter isochor-isothermen Bedingungen als Funktion des Gleichgewichtsradius für verschiedene Temperaturen
Stoff: Ethanol, $t_S = 78.4 \text{ }^\circ\text{C}$, $y = 2.4$

создающиеся состояния равновесия и выводится их общая зависимость от параметров системы для конкретной модели — конденсация несжимаемых капель жидкости в идеальном газе. Состояния равновесия при изохор-изотермических условиях характеризуются актуальным перенасыщением x_G , от которого зависят все определяющие равновесие величины, такие как молярное число ядер, радиус равновесия и свободная энергия равновесной конденсации. Эта связь графически демонстрируется при варьировании различных краевых условий. Рассматриваются появление первого метастабильного состояния, характеризующегося максимальным молярным числом ядер при минимальном стабильном ядерном радиусе и его значение для процессов образования ядер.

Summary

The author starts from the calculation of the work of nucleation under various thermodynamic boundary conditions to analyze the state of equilibrium that occur and to work out, in generalized form, how they depend on the system parameters for a concrete model — the condensation of incompressible fluid droplets in an ideal gas. The states of equilibrium under isochoric-isothermal con-

ditions are characterized by a current supersaturation, x_G , upon which all factors governing the state of equilibrium, such as molar number of nuclei, equilibrium orbit radius and free equilibrium condensation energy, depend. This is illustrated by graphs in which the boundary constraints are varied.

The author discusses the occurrence of an initial metastable state characterized by a maximum molar number of nuclei with minimum stable nucleus orbit radius, and its importance for the process of nucleation.

Résumé

Partant du calcul du travail de germination dans des conditions thermodynamiques marginales diverses, les auteurs analysent les états d'équilibre observés, tout en

définissant les interactions avec les paramètres du système dans le cas d'un modèle précis: la condensation des gouttes de liquides incompressibles dans un gaz idéal.

Dans des conditions isochores et isothermes, les états d'équilibre sont caractérisés par la sursaturation actuelle x_G dont dépendent toutes les grandeurs exerçant une influence décisive sur l'équilibre, telles que l'indice de germination molaire, le rayon d'équilibre et l'énergie de condensation d'équilibre. Cet état des choses est représenté par un graphique, tout en variant les conditions marginales diverses.

Les auteurs discutent l'apparition du premier état métastable caractérisé par un indice de germination molaire maximal et un rayon de germe stable minimal, de même que sa signification pour les processus de germination.

Literatur

1. PETROV, Ju. I.:
Physik kleiner Cluster, Moskau 1982.
2. GEN, M. Ja., und PETROV, Ju. I.:
Uspechi Chimii **38** (1969) 2249.
3. International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, 13.-17. 9. 1976, J. Phys. (France) **38** (1977) Suppl. No. 7.
4. KOTAKE, S., und GLASS, I. I.:
UTIAS Review No. 42, 1978.
5. BINDER, K., und KALOS, M. H.:
J. Stat. Phys. **22** (1980) 363.
6. NISHIOKA, K., und POUND, G. M.:
Adv. Collid and Interface Sci. **7** (1977) 205.
7. RUSSELL, K. C.:
Adv. Colloid and Interface Sci. **13** (1980) 205.
8. VOGELSBERGER, W.:
Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Keimbildung und Kondensation - erläutert am Phasenübergang Dampf - Flüssigkeit, Dissertation B, Jena 1982.
9. SCHWEITZER, F.:
Thermodynamik und Keimbildung, Forschungsbeleg, Diplomarbeit, Rostock 1982, 1983 . .
10. VOGELSBERGER, W.:
Z. phys. Chemie, Leipzig **258** (1977) 4, 763; Colloid and Interface Sci. **88** (1982) 17.
11. LANDAU, L., und LIFSCHITZ, E.:
Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 5, Berlin 1975.
12. KORTÜM, G.:
Einführung in die chemische Thermodynamik, Göttingen 1963.
13. RUSANOV, A. I.:
Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen, Berlin 1978.
14. SCHWEITZER F., ULBRICHT, H., und SCHMELZER, J.:
Die Berechnung des ersten metastabilen Zustandes bei Kondensationsprozessen unter isochor-isothermen Bedingungen, im Druck.
15. ZAHORANSKY, R.:
Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 7, Nr. 70, Düsseldorf 1982.

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