

Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen.

Von

L. Farkas.

(Eingegangen am 7. 11. 26.)

Für die Frage nach der Bildung einer neuen stabilen Phase aus einer übersättigten ist die Häufigkeit, mit der sich Keime bilden, in erster Linie von Interesse.

Diese Auffassung liegt fast allen Arbeiten zugrunde, die sich mit der Kinetik der Bildung einer neuen Phase teils theoretisch, teils experimentell beschäftigt haben. Unter Keim verstand man ein kleines, spontan gebildetes bevorzugtes Tröpfchen oder Kriställchen, aus dem sich durch Anwachsen die sichtbaren Teilchen der neuen Phase bilden.

Über die Grösse des Keimes und deren etwaigen Zusammenhang mit dem Übersättigungsdruck hatte man bis vor kurzem keine quantitativen Ansätze. Eine physikalische Bedeutung erhielt der Keim durch Volmer und Webers Definition¹⁾, der unter Keim ein Tröpfchen oder Kriställchen versteht, das denselben Dampfdruck hat wie der Übersättigungsdruck. Dieser Keim ist im Gleichgewicht mit der übersättigten Phase. Damit ist auch die Grösse des Keimes festgelegt, und es gehört eine ganz bestimmte Arbeit ε zur Erzeugung dieses charakteristischen Tröpfchens im Innern des homogenen Dampfes. Diese Arbeit wurde schon von Gibbs auf thermodynamischem Wege berechnet und hängt ausser vom Übersättigungsdruck von den Kapillarkräften zwischen dem Keim und dem Dampf ab. Es ist $\varepsilon = \frac{1}{3} F \cdot \sigma$, wo F die Oberfläche des Keimes und σ die Oberflächenspannung bedeutet.

Über die Zahl der in einem übersättigten Dampf vorhandenen Keime machten auch Volmer und Weber als erste einen Ansatz, in dem sie auf Grund von Einsteins allgemeinen thermodynamischen Überlegungen²⁾

die stationäre Keimzahl grössenordnungsgemäss $\alpha = C \cdot e^{-\frac{F \cdot \sigma}{3KT}}$ setzten.

¹⁾ Volmer und Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden. Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 277 (1926).

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1275 (1910).

Weiterhin wird in der zitierten Arbeit von Volmer und Weber angenommen, dass die Zahl der Keime, die pro Sekunde zu sichtbaren Gebilden anwachsen, proportional der stationären Keimzahl ist. Als Vorbild dient die Arrheniussche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, wo die Aktivierungswärme dieselbe Rolle spielt wie hier die charakteristische Arbeit: ε .

In engem Anschluss soll hier gezeigt werden, dass man auf Grund einfacher kinetischer Vorstellungen den obigen Ansatz exakt begründen und aus der stationären Keimzahl die Zahl der zum sichtbaren Gebilde anwachsenden Tröpfchen berechnen kann¹⁾.

Wir wollen uns auf den Fall eines übersättigten Dampfes beschränken, da hier die Verhältnisse am einfachsten liegen.

Unsere Grundannahme ist nun die, dass infolge der Zusammenstöße der Moleküle im Dampfraum einige Moleküle sich vereinigen können, und dass die Teilchenzahl n oder auch der Radius x des so entstandenen Tröpfchens infolge der natürlichen Schwankungen unregelmässigen Grössenänderungen unterliegt. Die Änderung der Teilchenzahl bzw. des Radius erfolgt nämlich entweder durch Einfangen eines Moleküls oder durch Abgabe eines anderen, und da die Wahrscheinlichkeit für diese Vorgänge im allgemeinen nicht gleich ist, wird die Schwankung von n ähnlichen Gesetzen unterliegen wie sie für die Bewegung eines Brownschen Teilchens in einem Kraftfeld gelten. Man könnte sich das ganze Problem durch folgendes Bild veranschaulichen. In einem Gefäss seien in einer Flüssigkeit spezifisch schwerere Teilchen aufgeschwemmt. Diese werden infolge der Schwankungen im Schwerfeld eine hypsometrische Verteilung annehmen²⁾. Eine gewisse Zahl ist in der Höhe n_0 — das ist die stationäre Keimzahl. In diesem Querschnitt greife nun eine Kraft an, die die Keime nach oben zieht. Die stationäre Verteilung wird durch eine Diffusion der Teilchen nach unten und oben überlagert. Die nach oben zu grossen n -Werten diffundierenden Teilchen geben die Anzahl der zu sichtbaren Gebilden anwachsenden Tröpfchen. Nun muss bei jedem Diffusionsproblem, um die durch einen Querschnitt wandernde Zahl der Teilchen berechnen zu können, die Konzentration an zwei Stellen vorgegeben sein. In unserem Fall darf die Diffusion nach unten die stationäre Verteilung nicht stören, also ist unten die Gleichgewichtskonzentration, nach oben hingegen muss für sehr grosse n die Konzentration der Tröpfchen verschwinden.

1) Die Idee die der strengen Behandlung zugrunde liegt, stammt von L. Szilárd.

2) A. Einstein, Ann. d. Physik 19, 371 (1906).

Wir wollen nun das hier Gesagte rechnerisch verfolgen und die Zahl der Tröpfchen von der Molekülzahl n pro cm^3 berechnen.

Der Dampfdruck des Tröpfchens ist infolge der Oberflächenspannung eine Funktion von n , und wir wollen ihn mit $p(n)$ bezeichnen. Bis $p(n)$ grösser ist als der Übersättigungsdruck p_r , solange herrscht der stationäre Zustand, d. h. es werden sich im Mittel ebensoviel Tröpfchen von der Molekülzahl n bilden wie in dieser Zeit durch Verdampfung verschwinden. Dies wird für alle Tröpfchen der Fall sein, deren Teilchenzahl unterhalb n_0 ist. Der Elementarakt ist immer der, dass ein Tröpfchen ein aufprallendes Molekül einfängt oder durch Verdampfung eines verliert.

Es sei also die Zahl der Tröpfchen mit n Molekülen $Z(n)$, dann muss folgende Gleichung für den betrachteten stabilen Zustand gelten:

$$\alpha p_r Z(n) F(n) = \alpha p(n+1) \cdot Z(n+1) F(n+1),$$

wenn αp_r die Zahl der Moleküle angibt, die pro Sekunde auf 1 cm^2 auftrifft, $\alpha p(n)$ diejenige, die sekundlich pro cm^2 abgegeben wird und $F(n)$ bzw. $F(n+1)$ die Oberfläche der Tröpfchen bedeutet. Wir setzen

$$Z'(n) = Z(n) F(n)$$

$$Z'(n+1) = Z(n+1) F(n+1).$$

Für $p(n+1)$ können wir mit genügender Näherung $p(n)$ setzen.

Wir erhalten also:

$$\frac{Z'(n+1)}{Z'(n)} = \frac{p_r}{p(n)},$$

oder wenn wir zum \ln übergehen:

$$\frac{\ln Z'(n+1) - \ln Z'(n)}{1} = \ln \frac{p_r}{p(n)}.$$

Aus dieser Gleichung gewinnen wir eine Differentialgleichung für $Z'(n)$, wenn wir $1 = dn$ setzen. Für einigermaßen grosse n ist dies erlaubt. Die Differentialgleichung lautet:

$$\frac{d \ln Z'(n)}{dn} = \ln \frac{p_r}{p(n)}. \quad (1)$$

Um die Differentialgleichung zu integrieren, müssen wir $p(n) = p(x)$ als Funktion von n oder von dem entsprechenden Radius x kennen.

Wenn wir mit p_∞ den Sättigungsdruck einer ebenen Oberfläche bei der Temperatur T bezeichnen, so gilt folgende Beziehung:

$$RT \ln \frac{p(x)}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{x d} \quad \text{oder} \quad p(x) = p_\infty e^{\frac{2\sigma M}{x d RT}}, \quad (2)$$

wo M das Molekulargewicht, d das spez. Gewicht des Tröpfchens bedeutet. Bei dieser Ableitung ist angenommen, dass die Oberflächen-

spannung σ unabhängig von x ist, was aber sicher nicht der Fall ist, wenn man zu so kleinen Tröpfchen übergeht, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht voll mit anderen ausgefüllt ist. Wir werden die Formel doch in dieser Form benutzen, die bis etwa $5 \cdot 10^{-7}$ cm sicher gültig ist¹⁾, aber bei Radien von molekularer Grösse können Abweichungen auftreten.

Zu $p(x) = p_r$ gehört ein bestimmter Radius $x = r$; das ist der Radius des charakteristischen Tröpfchens. Seine Grösse ist durch den Übersättigungsgrad bestimmt. Die Teilchenzahl n_0 oder allgemein n können wir durch r bzw. x ausdrücken:

$$n = \frac{4\pi}{3} x^3 \frac{d}{M} N, \quad (3)$$

N ist die Loschmidtsche Zahl, und

$$\frac{dn}{dx} = \frac{4\pi x^2 d N}{M}. \quad (4)$$

Nun ist:
$$\ln \frac{p_r}{p(x)} = -\ln \frac{p(x)}{p_r} = -\ln \frac{p(x)}{p_\infty} + \ln \frac{p_r}{p_\infty}. \quad (5)$$

(2), (3), (4) und (5) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{d \ln Z'(n)}{dn} = \frac{d \ln Z'(n)}{dx} \frac{M}{4\pi x^2 d \cdot N} = -\frac{2\sigma M}{RTxd} + \ln \frac{p_r}{p_\infty},$$

oder
$$\frac{d \ln Z'(n)}{dx} = -\frac{8\pi x \sigma}{kT} + \frac{4\pi x^2}{M} \frac{RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}{kT}.$$

Durch Integration nach x erhalten wir die gesuchte Funktion:

$$Z'(n) = F(n)Z(n) = C e^{-\frac{4\pi x^2 \sigma + \frac{4\pi d}{3M} x^3 RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}{kT}}.$$

Man kann es auch etwas anders schreiben, wenn man den charakteristischen Radius einführt. Dann ist:

$$Z'(n) = F(n)Z(n) = c e^{-\frac{4\pi x^2 \sigma}{kT} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{r}\right)},$$

oder $Z(n)$ selbst, die Zahl der Tröpfchen von n Molekülen pro cm^3 :

$$Z(n) = \frac{C}{F'(n)} e^{-\frac{4\pi x^2 \sigma}{kT} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{r}\right)}.$$

Die Konstante vor der e -Potenz wird als unbekannt beibehalten, da man die übliche Integration nicht anwenden kann, weil die Formel in einem wesentlichen Teil des Bereiches nicht gültig ist.

¹⁾ van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik.

Die Tröpfchen, deren Radius r erreicht hat, werden sich aber anders verhalten wie die Tröpfchen, die ein $p(n) > p_r$ haben. Durch gelegentliche Molekülaufnahme werden sie stabilisiert, da ihr Druck unter p_r sinkt, und sie werden schnell zu sichtbaren Gebilden anwachsen. Das entspricht nach unserem anfangs angeführten Bild der Kraft, die die Tröpfchen im Querschnitt n_0 angreift und nach oben zieht. Unsere Gleichung (1) wird für dieses n -Gebiet nicht mehr gelten, da hier schon keine stationäre Verteilung mehr herrscht.

$\alpha p_r F(n) Z(n)$ wird grösser sein als $\alpha F(n+1) p(n+1) Z(n+1)$ und der Überschuss ist nichts anderes als die Zahl der durch den Querschnitt n_0 nach grösseren n wandernden Teilchen:

$$J = Z(n) p_r \alpha F(n) - Z(n+1) \cdot \alpha p(n+1) \cdot F(n+1),$$

wir setzen: $p(n) = p(n+1)$.

Unter J verstehen wir die Zahl der pro Sekunde sich bildenden Tröpfchen. Wir können diese Gleichung umformen, indem wir $\alpha p(n) \cdot F(n) Z(n)$ addieren und subtrahieren. Das ergibt:

$$-J = (Z'(n+1) - Z'(n)) p(n) \alpha + Z'(n) \alpha (p(n) - p_r). \quad (6)$$

Wir brauchen jetzt nicht den \ln zu nehmen, sondern die Gleichung stellt auch so schon näherungsweise eine Differentialgleichung dar, da $Z'(n)$ mit n in diesem Gebiet nicht sehr variiert:

$$\frac{J}{\alpha p(n)} = \frac{dZ'(n)}{dn} + Z'(n) \cdot \frac{p(n) - p_r}{p(n)}. \quad (6')$$

Wenn wir noch als Abkürzung:

$$\frac{p(n) - p_r}{p(n)} \sim \frac{p(n) - p_r}{p_r} = \varphi(n)$$

setzen, so erhalten wir die lineare Differentialgleichung:

$$\frac{dZ'(n)}{dn} + \varphi(n) Z'(n) + \frac{J}{\alpha p(n)} = 0,$$

deren Lösung folgendermassen lautet:

$$Z'(n) = e^{-\int_{n_0}^n \varphi(n) dn} \left\{ B - \int_{n_0}^n \frac{J}{\alpha p(n)} \cdot e^{+\int_{n_0}^n \varphi(n) dn} dn \right\}.$$

$\varphi(n)$ kann für das kleine Bereich $n - n_0 = \mu$ mit folgenden Funktionen approximiert werden, und zwar für positive μ :

$$\varphi(n) = \frac{p(n) - p_r}{p_r} = -a^2(n - n_0) = -a^2\mu, \quad (7)$$

für negative μ :

$$\varphi(n) = \ln \frac{p(n)}{p_r}. \quad (8)$$

Noch weniger ändert sich $\alpha p(n)$ mit n , da hier das Kondensieren eines Moleküls die Oberfläche und den Dampfdruck kaum ändert. Wir können

also $\frac{J}{\alpha p(n)}$ vor das Integral nehmen und setzen $p_r = p(n)$.

In (6) ist $-a^2$ die Neigung der Kurve an der Stelle $n = n_0$ oder $x = r$ $\mu = 0$. Man kann $-a^2$ aus der Kurve $\varphi(n)$ berechnen:

$$-a^2 = \left[\frac{d}{dn} \varphi(n) \right]_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn} \left(\frac{p(n) - p_r}{p_r} \right) \right)_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn} \ln \frac{p(n)}{p_r} \right)_{n=n_0}$$

$$-a^2 = \left(\frac{d}{dn} \left(\ln p_\infty e^{\frac{2\sigma M}{x d R T}} \right) \right)_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn} \left(\frac{2\sigma M}{x d R T} \right) \right)_{n=n_0}$$

$$-a^2 = \left(\frac{d}{dx} \frac{2\sigma M}{x d R T} \cdot \frac{dx}{dn} \right)_{x=r}$$

$$-a^2 = \left\{ -\frac{2\sigma M}{x^2 d R T} \cdot \frac{M}{4\pi x^2 d N} \right\}_{x=r}$$

Wir finden also:

$$a^2 = \frac{8\pi\sigma M^2}{d^2 N F^2 R T},$$

oder für a selbst nach einer kleinen Umformung:

$$a = \ln \frac{p_r}{p_\infty} \sqrt{\frac{k T}{2\sigma F}}, \quad (9)$$

wo F die Fläche des charakteristischen Tröpfchens ist, $-a^2$ ist von der Grössenordnung 10^{-2} für Wasser bei $T = 300$.

In der Lösung der Differentialgleichung, nachdem wir $\frac{\varphi}{\alpha p(n)}$ vor das Integral genommen haben, bleibt noch folgendes Integral $\int_0^\mu e^{-\frac{a^2 \mu^2}{2}} d\mu$ auszuwerten. Dieses Wahrscheinlichkeitsintegral können wir aber statt bis μ bis ∞ erstrecken, denn der Schwerpunkt des Integrales liegt zwischen 0 und μ :

$$\int_{n_0}^n e^{-\int \varphi(n) dn} = \int_0^\mu e^{-\frac{a^2 \mu^2}{2}} \cdot d\mu = \int_0^\infty e^{-\frac{a^2 \mu^2}{2}} d\mu = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

und so erhalten wir:

$$Z'(n) = e^{\frac{a^2 \mu^2}{2}} \cdot \left(B - \frac{J}{\alpha p(n) a} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right)$$

und wenn wir $\frac{1}{\alpha p(n) a} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} = A$ setzen, ist

$$Z'(n) e^{-\frac{a^2 \mu^2}{2}} = B - JA.$$

Zur Bestimmung der zwei Konstanten in der Lösung der Differentialgleichung führen wir folgende Grenzbedingungen ein. Für grosse positive μ muss $Z'(\mu)$ verschwinden und erst recht $Z'(\mu)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}}$, also folgt: $B - JA = 0$. Andererseits für negative μ geht $Z'(-\mu)$ in die Gleichgewichtsverteilung über. Wir erhalten da:

$$\int_0^{-\mu} e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu = \int_0^{-\infty} e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu = -\frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

ist: $B + JA = Z(-\mu)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}}$. Man kann aber beweisen, dass:

$$Z'(-\mu) \cdot e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = Z'(n_0)$$

ist, nämlich:

$$Z'(-\mu) = e^{\int_{\ln p}^{n_0} \frac{p_r}{p(n)} dn}, \quad e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = e^{\int_{\ln p}^{n_0} \frac{p(n)}{p_r} dn},$$

also:

$$Z'(-\mu)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = e^{\int_{\ln p}^{n_0} \frac{p(n)}{p_r} dn} = Z'(n_0). \quad (10)$$

Wir erhalten für J :

$$J = \frac{Z'(n_0)}{2A} = \frac{C}{2A} e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT} \cdot \frac{1}{3}} = \frac{C}{2A} e^{-\frac{F\sigma}{3kT}},$$

oder, wenn wir für A seinen Wert einsetzen und da αp_r nach der kinetischen Gastheorie die mittlere Stosszahl pro cm^2 und Sekunde:

$$\alpha p_r = N p_r \frac{1}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (11)$$

ist, so bekommen wir für J als endgültige Formel:

$$J = \frac{p_r}{2\pi F} C \cdot \sqrt{\frac{NF}{2\sigma M}} \ln \frac{p_r}{p_\infty} e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}, \quad (12)$$

oder nach einer kleinen Umformung:

$$J = \frac{p_r C}{F d R T} \cdot \sqrt{\frac{2\sigma N M}{\pi}} e^{-\frac{F\sigma}{3kT}} = \frac{p_r}{F} \cdot C' e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}.$$

Dies ist die Zahl der sekundlich gebildeten Tropfen, die solange konstant bleibt als die Anfangsbedingungen merklich erhalten bleiben. Es ist hiermit streng bewiesen, dass sie proportional die Zahl der Keime ist, die stationär vorhanden wäre, falls kein Weiterwachsen erfolgen würde, in Übereinstimmung mit der von Volmer und Weber gemachten Annahme. Darüber hinaus ist es gelungen, den Faktor anzugeben, mit dem diese Zahl multipliziert werden muss um die Reaktionsgeschwindigkeit nämlich die sekundliche Tropfenbildung zu erhalten.