

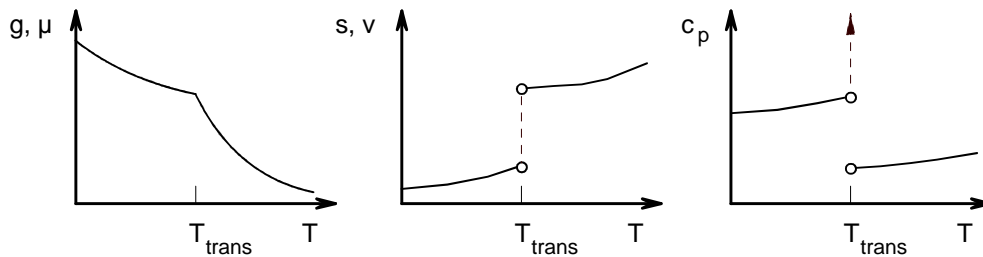
### 3 Der Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand

Phasenübergänge lassen sich nach kinetischen, strukturellen, mechanistischen und vor allem thermodynamischen Kriterien klassifizieren. Die thermodynamische Klassifizierung nach *Ehrenfest* [Ehr33] unterscheidet nach der Änderung der Freien Enthalpie  $G$ , die eine Funktion der Parameter  $z_i$  ( $z_i$  = Druck, Temperatur, magnetische und elektrische Feldstärke usw.) ist. In dieser Nomenklatur ist ein Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung, wenn  $n$  die kleinste Zahl ist, bei der sich zumindest eine Ableitung

$$\frac{\partial^n G}{\partial z_i^n}$$

unstetig verhält.

Der Erstarrungsprozeß einer Flüssigkeit stellt nach der *Ehrenfestschen* Nomenklatur einen *Phasenübergang erster Ordnung* dar, weil sich die ersten Ableitungen der molaren Freien Enthalpie, das molare Volumen  $v$  sowie die molare Entropie  $s$ , der betrachteten Substanz an deren Umwandlungspunkt unstetig verhalten. Aus der Unstetigkeit der Entropie folgt, daß sich die Enthalpie des Systems während des Phasenübergangs ändert. Deshalb wird die spezifische Wärmekapazität des Systems am Umwandlungspunkt unendlich. Abb. 3.1 illustriert dieses Verhalten.



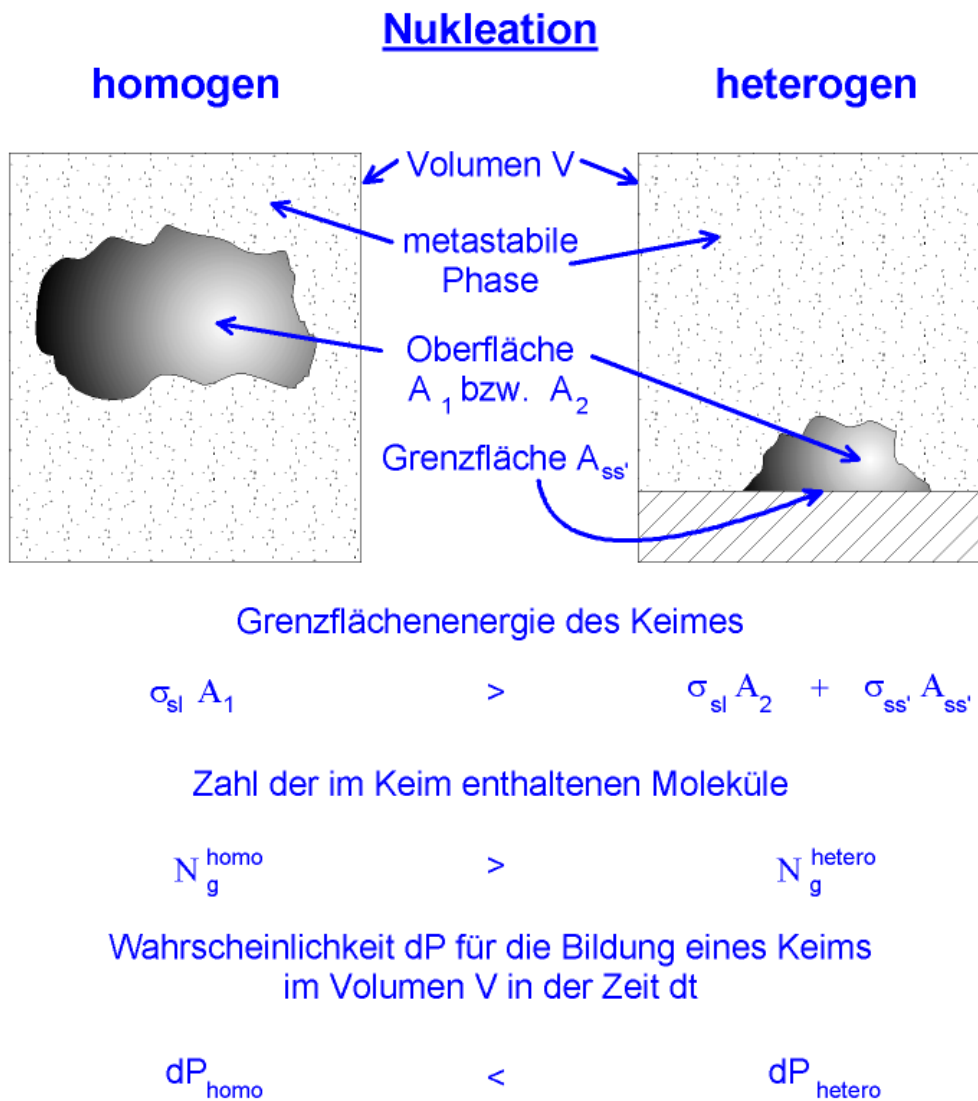
**Abb. 3.1:** Verhalten verschiedener thermodynamischer Größen bei einem Phasenübergang erster Ordnung.  $c_p(T_{\text{trans}}) = \infty$ .

Die Umwandlung einer Flüssigkeit in einen Festkörper vollzieht sich in einem zweistufigen Mechanismus. Im ersten Schritt, bei der sogenannten *Nucleation* bildet sich mindestens ein sogenannter *Keim* (*Nukleus*). Darunter wollen wir einen scharf abgegrenzten mikroskopischen Bereich in der flüssigen Phase verstehen, dessen Struktur identisch ist mit der Struktur der festen Phase oder ihr zumindest stark ähnelt. Im nachfolgenden Schritt (dem sogenannten *Kristallwachstum*), wächst dieser Keim durch Anlagerung weiterer Moleküle, so daß schließlich ein makroskopischer kristalliner Bereich entsteht.

Die Keimbildung in reinen, homomolekularen Flüssigkeiten kann *homogen* oder *heterogen* erfolgen. Im Fall der *homogenen* Nukleation werden die Keime durch spontane Aggregation von Molekülen in der flüssigen Phase ohne Beteiligung von Phasengrenzflächen oder substanzfremden Spezies (z. B. gelösten Ionen) gebildet. Bei der *heterogenen* Nukleation hingegen erfolgt die Aggregation der Moleküle an Phasengrenzflächen (z. B. an der Gefäßwandung oder aber an suspendierten festen Partikeln) oder gelösten Ionen. Wie wir im nachfolgenden Kapitel 4 sehen werden, ist die Grenzflächenenergie des entstehenden Keims von entscheidender Bedeutung für die Wahrscheinlichkeit seiner Entstehung. Die Grenzflächenenergie zwischen dem Keim und einer festen Oberfläche ist in vielen Fällen kleiner als diejenige zwischen dem Keim und der ihn umgebenden Flüssigkeit. Unter diesen Umständen ist die heterogene Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation begünstigt (siehe Abb. 3.2).

Unter realen, natürlichen Bedingungen enthalten auch scheinbar reine Flüssigkeiten eine große Anzahl von Partikeln, die für die heterogene Nukleation geeignet sind. Zusätzlich kann fast immer die Wandung des Gefäßes, in dem sich die Flüssigkeit befindet, die heterogene Nukleation einleiten. Aus diesen Gründen wird die homogene Nukleation in der Natur nur in sehr wenigen Ausnahmefällen beobachtet. Hier ist vor allem die Bildung von Eis aus unterkühltem Wasser in den Cirrus-Wolken der oberen Troposphäre zu nennen.

Soll die homogene Nukleation unter Laborbedingungen untersucht werden, so gilt es, die heterogene Nukleation als dominierenden Konkurrenzprozeß zuverlässig auszuschalten. In Abschnitt 5.1 werden verschiedene Methoden der Realisierung diskutiert.



**Abb. 3.2:** Homogene und heterogene Nukleation im Vergleich.

$s$  = (solid) thermodynamisch stabile Phase, in die sich die metastabile Phase umwandelt.

$s'$  = feste Phase, an deren Oberfläche die heterogene Nukleation stattfindet.

$l$  = (liquid) flüssige, metastabile Phase.

$V$  = Volumen der metastabilen Phase.

$A_1$  = Oberfläche des durch homogene Nukleation entstehenden Keimes.

$A_2$  = Grenzfläche zwischen dem durch heterogene Nukleation entstehenden Keim (der neuen Phase) und der metastabilen Phase.

$A_{ss'}$  = Grenzfläche zwischen dem Keim und seiner festen Unterlage.

