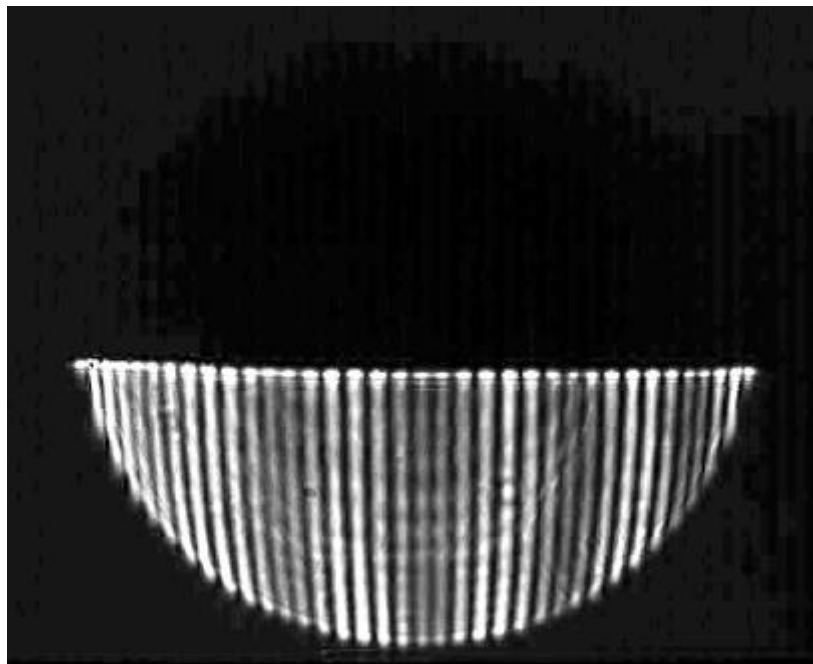


***Untersuchung von Phasenübergängen an
unterkühlten, wässrigen MgCl₂-Tröpfchen
in einer elektrodynamischen Falle***



Dissertation
vorgelegt von Juliane Klein
am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
im Oktober 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Illenberger

Datum der Disputation: 11.11.02

Abstract

Supercooled electrolyte solutions continue to be an area of experimental and theoretical interest. Due to the lack of data many phenomena referring to these metastable phases are still not understood.

The kinetic and dynamic behaviour of aqueous supercooled MgCl_2 - droplets have been investigated in this work. Electrolyte droplets of different concentrations at different temperatures have been studied. Homogeneous nucleation rates and evaporation rates are presented.

For studying supercooled droplets an electrodynamic balance has been constructed. In this technique the solution droplets are trapped by electrodynamic fields in order to avoid the contact to foreign surfaces. As a result a high degree of supercooling is achieved.

For the investigation of phase transitions within these droplets the Mie - scattering were used.

Whereas the results obtained for very diluted solutions can be interpreted in comparision to pure water, for higher concentrated solutions the processes occurring at the phase transition are much more complex such as the appearance of metastable solid phases.

1 Einleitung	3
2 Methodische Grundlagen der Messung	5
2.1 Speicherung von elektrisch geladenen Teilchen	5
2.1.1 Eigenschaften des Potentials zur Levitation	6
2.1.2 Teilchenbewegungen in oszillierenden Feldern	9
2.2 Mie - Streuung	16
2.2.1 Die Mie - Theorie	16
2.2.2 Die Winkelabhängigkeit des Streulichts	24
2.2.3 MDRs (M orphology D ependent R esonances)	28
3 Messapparatur und Datenauswertung	34
3.1 Der experimentelle Aufbau	34
3.1.1 Partikelfalle, Klimakammer und Vakuumkammer	36
3.1.2 Optische Komponenten	40
3.1.3 Der Tröpfchengenerator	41
3.2 Datenauswertung	43
3.2.1 Größe der Tröpfchen	43
3.2.2 Konzentrationsbestimmung	55
3.2.3 Detektion des Phasenüberganges	56
4 Theorie der Elektrolyte und Phasenübergänge	61
4.1 Ionen in Lösung	62
4.1.1 Modelle	66
4.1.2 Stark konzentrierte Elektrolytlösungen	73
4.1.3 Thermodynamik von Elektrolytlösungen	75
4.2 Nukleation	80
4.2.1 Thermodynamische Grundlagen	80
4.2.2 Theorie der homogenen Nukleation	83
4.2.3 Eisnukleation in Elektrolytlösungen	97
4.2.4 Salznukleation in Elektrolytlösungen	102
4.3 Verdampfung	108
4.3.1 Theoretische Betrachtungen	109

4.3.2 Verdampfung von Elektrolutlösungströpfchen	114
4.4 Der Einfluss der Ladung auf die Thermodynamik von Tröpfchen	115
5 Messergebnisse und ihre Diskussion	117
5.1 Einleitung	117
5.2 Phasendiagramm für $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$	119
5.3 Phasenübergang flüssig ® fest	122
5.3.1 Kurze Nukleationszeiten	122
5.3.2 Lange Nukleationszeiten	133
5.3.3 Metastabile Phasen	139
5.3.4 Temperaturzyklus	144
5.4.3 Phasenübergang flüssig ® gasförmig	150
6. Zusammenfassung	163
7. Literaturverzeichnis	166