

Homogene Kondensation

Sven Siebler
Alexander Zulauf

12.11.03

Einleitung

Definitionsgemäß ist **Kondensation** ein Übergang von einem gas- oder dampfförmigen Zustand in einen flüssigen Zustand. Man unterscheidet zwischen **heterogener** und **homogener** Kondensation. Man spricht von heterogener Kondensation, wenn diese unter Beteiligung von fremden Kondensationskeimen, z.B. Staub, verläuft. Die Kondensation ist dagegen homogen, wenn sie aus einer übersättigten Phase, ohne Beteiligung von fremden Kondensationskeimen hervorgerufen wird. Die homogene Kondensation wird dann durch eine spontane Keimbildung angeregt.

Um die heterogene und homogene Kondensation zu veranschaulichen, schauen wir uns ein Naturphänomen an – die Wolkenbildung. Wird die Erde erhitzt, verdampft feuchte Luft und steigt in höhere, kalte Regionen. Dort erfolgt eine Abkühlung. Der Dampfdruck des Wassers in der Luft nimmt bis zu einem Gleichgewichtsdampfdruck ab. Nun befindet sich das Wasser in einem Zustand, in dem die gasförmige und die flüssige Phase nebeneinander existieren. An diesem Punkt ist der Wasserdampf thermodynamisch instabil und sollte nun unter Ausbildung einer Wolke aus Flüssigkeitstropfen kondensieren. Es erfolgt also ein Übergang bei dem das chemische Potential kleiner wird.

Den ersten Schritt dazu können wir uns so vorstellen, dass eine kleine Gruppe von Wassermolekülen sich zu einem mikroskopischen Tröpfchen zusammenlagert. Da dieses Tröpfchen winzig ist, hat es einen vergrößerten Dampfdruck. Anstatt wachsen zu können, muss es daher sofort wieder verdampfen. Auf diese Weise wird der Dampf stabilisiert, da eine beginnende Tendenz zur Kondensation durch die größere Tendenz der Tröpfchen zur Verdampfung ausgeglichen wird. Hierdurch entsteht die Möglichkeit, den Dampf zu **übersättigen**. Er ist dann thermodynamisch metastabil: instabil gegenüber der Flüssigkeit, aber noch stabil gegenüber den winzigen Tröpfchen, die am Anfang einer Kondensation entstehen. Auf diese Weise wird die Bildung der kondensierten, stabilen Phase blockiert. Wir wissen aber, dass sich Wolken bilden, folglich muss es auch einen Mechanismus dafür geben. Genaugenommen gibt es sogar zwei. Eine Möglichkeit besteht darin, dass sich sofort eine genügend große Anzahl von Wassermolekülen zusammenlagert, die einen ausreichend großen Tropfen bilden, der nicht mehr verdampft. Diese **spontane Keimbildung** (oder auch **homogene Kondensation**) ist recht unwahrscheinlich, sie spielt bei der Bildung der Wolken in der Natur keine große Rolle. Wichtiger ist das Vorhandensein von winzigen Staubteilchen oder sonstigen Fremdstoffen in der Luft, die als **Kondensationskeime** wirken können, d.h. sie bieten den kondensierten Wassermolekülen eine Oberfläche, an die sie sich anlagern können. Wir können also sagen, dass die Wolkenbildung nach dem Mechanismus der **heterogenen Kondensation** abläuft.

Obwohl die spontane Keimbildung in der Natur unwahrscheinlich ist, findet sie in unserem Experiment statt. Wir wollen uns die Bedingungen für eine homogene Kondensation anschauen.

Die Thermodynamik der Keimbildung

Die „Keimbildung in übersättigten Gebilden“ wurde erstmalig von Volmer und Weber einer quantitativen Behandlung zugänglich gemacht. Zu jeder Übersättigung gehört eine bestimmte kritische Tröpfchengröße der neuen Phase von der Art, dass der Dampf nur gegenüber solchen Tröpfchen übersättigt ist, welche größer sind als kritische Tröpfchen. Gegenüber kleineren Tröpfchen ist der Dampf dagegen untersättigt. Zur Nebelbildung ist es erforderlich, dass zunächst einmal durch eine typische Schwankungserscheinung „Keime“, d.h. Tröpfchen von eben jener kritischen Größe entstehen. Die Häufigkeit solcher Vorgänge ist nach dem Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit proportional zu $e - \frac{A_{krit.}}{kT}$. $A_{krit.}$ ist die zur reversiblen Erzeugung eines solchen Tröpfchens erforderliche Arbeit.

Wir wollen diese Diskussion noch weiter vertiefen und anhand einiger Formeln schmücken. Bedeutet n die Zahl der in einem Tröpfchen enthaltenen Moleküle, F seine Oberfläche und s seine Oberflächenspannung, so besteht zwischen seinem Dampfdruck p_n und demjenigen einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche (p_∞) der Zusammenhang

$$dnkT \ln \frac{p_n}{p_\infty} = s dF \quad (1)$$

Dabei ist dn der zur Oberflächenvergrößerung dF gehörige Zuwachs der Molekülzahl. Mit dem Radius r_n des Tröpfchens wird bei Kugelgestalt

$$n = \frac{4p}{3} r_n^3 \frac{r}{m} \quad \text{und} \quad F = 4p r_n^2, \quad (2)$$

also

$$\ln \frac{p_n}{p_\infty} = \frac{2sm}{kTr} \frac{1}{r_n}. \quad (3)$$

r_n heißt der zu dem Druck p_n gehörige kritische Tröpfchenradius. Bei gegebenem Druck werden Tröpfchen mit kleinerem Radius verdampfen, solche mit einem größeren dagegen anwachsen. Ein Tröpfchen, welches gemäß (3) mit einem gegebenen Druck gerade im Gleichgewicht ist, wird auch als das zu dem betreffenden Druck gehörige kritische Tröpfchen oder Keim bezeichnet. Eine Kondensation des übersättigten Dampfes kann daher nur dann erfolgen, wenn zunächst durch eine mit Entropieabnahme verknüpfte Schwankungserscheinung ein Keim entsteht.

Nach dem Boltzmannschen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen Tröpfchens proportional zu $e - \frac{S}{k}$; S ist

die mit der Bildung des Tröpfchens vom Radius r_n aus einem Dampf von Druck p_n verbundene Entropieabnahme bei konstantem Volumen und konstanter Energie. Wenn die im Dampfraum enthaltene Molekülzahl ungeheuer groß ist gegenüber der in einem Tröpfchen enthaltenen Molekülzahl, so ist die Entropieabnahme gleich dem $1/T$ -fachen der Arbeit, die man aufwenden muss, um isotherm und reversibel im Inneren des Dampfes ein solches Tröpfchen zu erzeugen. Diese Arbeit lässt sich z.B. nach Volmer durch folgenden Prozess ermittelt:

1. Entnahme von n Molekülen aus dem Dampfraum.
2. Expansion von p_n auf p_∞ .
3. Kondensation auf einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche.
4. Bildung des Tröpfchens aus der Flüssigkeit.

Die Summe dieser vier Arbeiten muss die gesuchte Größe A ergeben. Die Arbeiten zu 1. und 3. kompensieren sich gegenseitig. Es bleibt also

$$A = -nkT \ln \frac{P_n}{P_\infty} + \mathbf{s}F. \quad (4)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (1) wird daher

$$A = \mathbf{s}F \left(1 - \frac{n}{F} \frac{dF}{dn} \right) \quad (5)$$

$\frac{dF}{dn}$ ist der mittlere Zuwachs an Oberfläche beim Anbau eines Moleküls.

Da nun $F = \text{const} \cdot n^{2/3}$, so ist $\left(\frac{n}{F} \frac{dn}{dF} \right) = \frac{2}{3}$, also

$$A = \frac{1}{3} F \mathbf{s}. \quad (6)$$

Für die Zahl der pro Sekunde entstehenden Nebeltröpfchen erwarten wir also

$$J = K * e^{-\frac{\mathbf{s}F_n}{3kT}}. \quad (7)$$

F_n ist die Oberfläche des zum gegebenen Druck p gehörigen kritischen Tröpfchens.

Warum aber beschäftigen wir uns mit Kondensationsprozessen?

Nun einerseits, um Phänomene wie die Wolkenbildung oder die Bildung von Kondensstreifen am Himmel beim Vorbeifliegen eines Flugzeugs zu beschreiben.

Andererseits wird z.B. der Zugang zur Beobachtung der Bahn von Elementarteilchen möglich. Dabei verwendet man einen Behälter (**Nebelkammer**) mit übersättigtem Wasserdampf in einer hochreinen Umgebung, in der er wegen fehlender Kondensationskeime nicht kondensieren kann. Wenn nun ein schnelles Elementarteilchen durch die Kammer fliegt, so ionisiert es die Moleküle, mit denen es zusammenstößt, und diese Ionen wirken als Kondensationskeime. Wir können auf diese Weise die Bahn des Teilchens anhand des kondensierenden Wasserdampfs verfolgen.

Weiterhin, wenn wir uns mit Kondensationsprozessen beschäftigen, können wir verstehen wie es z.B. zu einer Überhitzung einer Flüssigkeit kommt und so Gefahrenquellen im z.B.

Praktikum vermeiden. Die Überhitzung ist ein weiteres Beispiel, bei dem eine thermodynamisch stabile Phase nicht gebildet werden kann, weil Kondensationskeime fehlen. Dabei wird der Dampfdruck der ersten kleinen Hohlräume ungewöhnlich niedrig, so dass sie sofort wieder kollabieren. Dieser Effekt tritt leicht ein, wenn wir eine Flüssigkeit erhitzen, ohne sie zu rühren. Wenn dabei Keimbildner fehlen, können wir die Flüssigkeit über ihren Siedepunkt erhitzen. Wenn dann durch spontane Keimbildung plötzlich der Verdampfungsprozess eintritt, ist oft heftiges Spritzen die Folge. Um ein ruhiges Sieden ohne Überhitzung zu gewährleisten, gibt man kleine scharfkantige Glasstücke oder Siedesteine als Keimbildner hinzu oder Luftblasen, z.B. durch Rühren.

Aufgabenstellung

1. Es soll im Versuch die Tropfenrate in Abhängigkeit von der Bodentemperatur bestimmt werden.
2. Es soll der Temperaturverlauf, der Verlauf des Gleichgewichtsdampfdruckes, der Verlauf des Partialdruckes sowie die Übersättigung in der Kammer veranschaulicht werden.
3. Die Teilchenzahl in einem kritischen Kondensationskeim soll ermittelt und daraus der Radius dieses Keimes berechnet werden.

Versuchsdurchführung

Zur Herstellung des übersättigten Dampfes wird eine Diffusionsnebelkammer verwendet. In dieser befindet sich als inertes Trägergas Helium, das durch seine große Wärmeleitfähigkeit besonders geeignet ist. Der Deckel der Kammer wird bei konstanter Temperatur gekühlt. Der Boden wird dagegen erwärmt. Das am Boden verdampfende Nonan steigt zum Deckel hin auf. Der Dampf kühlt sich mit steigender relativer Höhe ab, es kommt zur Übersättigung. Wenn diese hoch genug ist, kondensiert der Dampf. Man beobachtet einen Tröpfchenregen.

Die Deckel- und Bodentemperatur werden mit je zwei Thermoelementen gemessen, deren Messwerte gemittelt werden. Um eine homogene Kondensation zu gewährleisten, ist zusätzlich ein elektrisches Feld angelegt, damit die Ionen weitestgehend beseitigt werden.. Die Messung der Tropfenrate erfolgt mit Hilfe eines in die Kammer eingestrahlten Laserstrahls. Orthogonal zum Laserstrahl befindet sich ein Photomultiplier. Dieser registriert die Tröpfchen als Lichtblitz, der durch die Reflexion des Laserlichts an dem Tropfen entsteht. Die Detektion erfolgt durch einen Ereigniszähler und die Visualisierung durch ein Oszilloskop. Letzteres ist erforderlich um die Empfindlichkeit des Ereigniszählers einzustellen. Laserstrahl und Photomultiplier sind in der Kammer auf einer Höhe unterhalb der Übersättigungsmaximums angeordnet, um alle Tropfen registrieren zu können.

Messwerte

Messung	Tdeckel in °C	Tboden in °C	Tropfrate J mit el. Feld	Tropfrate J ohne el. Feld
1	-13	76	23,68	31,2
2	-13	75	18,24	24,03
3	-13	74	10,36	14,46
4	-13	71	2,81	4,5
5	-13	70	1,3	1,75

Tabelle 1

Auswertung

1. Temperaturverlauf in der Kammer

Der Temperaturverlauf in der Kammer lässt sich veranschaulichen, indem man die relative Kammerhöhe in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur aufträgt. Der Temperaturgradient wird als linear angenommen (Abb.1).

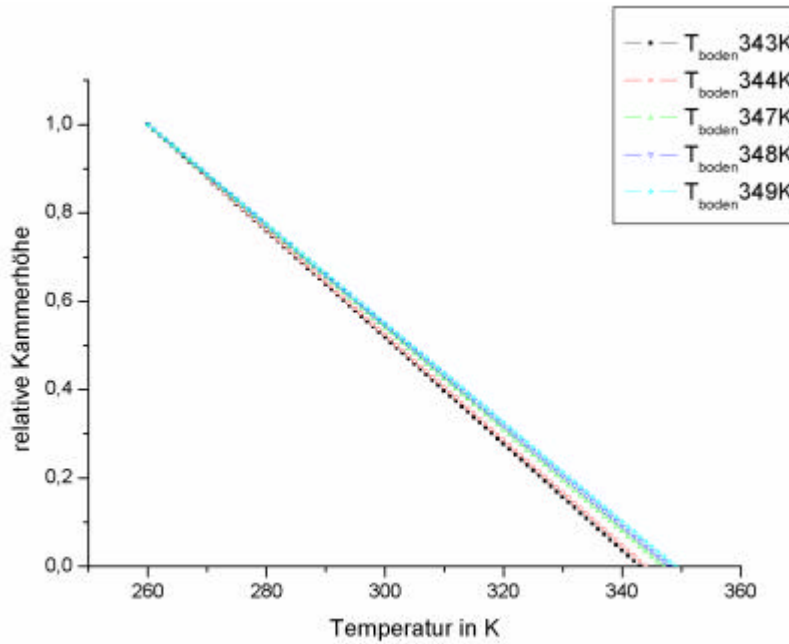


Abb.1

2. Verlauf des Gleichgewichtsdampfdruckes p_{eq} in der Kammer

Der Gleichgewichtsdampfdruckes p_{eq} lässt sich über die Formel

$$p_{eq} = \exp\left(-17,56832 * \ln T + 0,0152556 * T - \frac{9467,4}{T} + 128,77889\right)$$

berechnen.

Den Verlauf des Gleichgewichtsdampfdruckes p_{eq} in der Kammer erhält man durch Auftragung der relativen Kammerhöhe in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes p_{eq} (Abb.2).

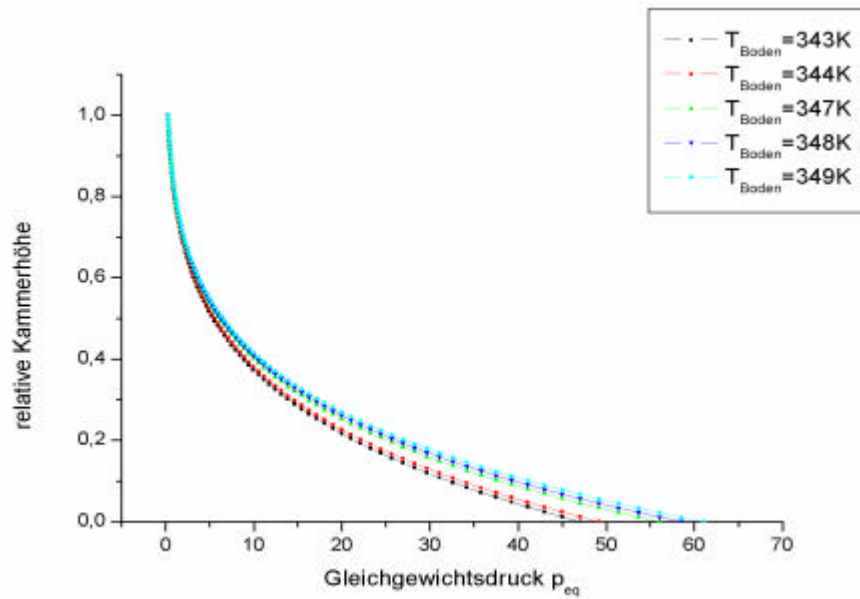


Abb.2

3. Verlauf des Partialdrucks in der Kammer

Die Abb.3 zeigt den Verlauf des Partialdrucks in der Kammer. Am Boden und am Deckel der Kondensationskammer liegen flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht vor. Daher stimmen hier auch Partialdruck und Gleichgewichtsdruck überein. Aus einem angenommenen nahezu linear verlaufenden Gradienten für den Partialdruck ergibt sich der unten aufgezeigte Partialdruckverlauf in der Kammer. In der Abbildung 4 sind die beiden Drücke im Vergleich aufgezeigt.

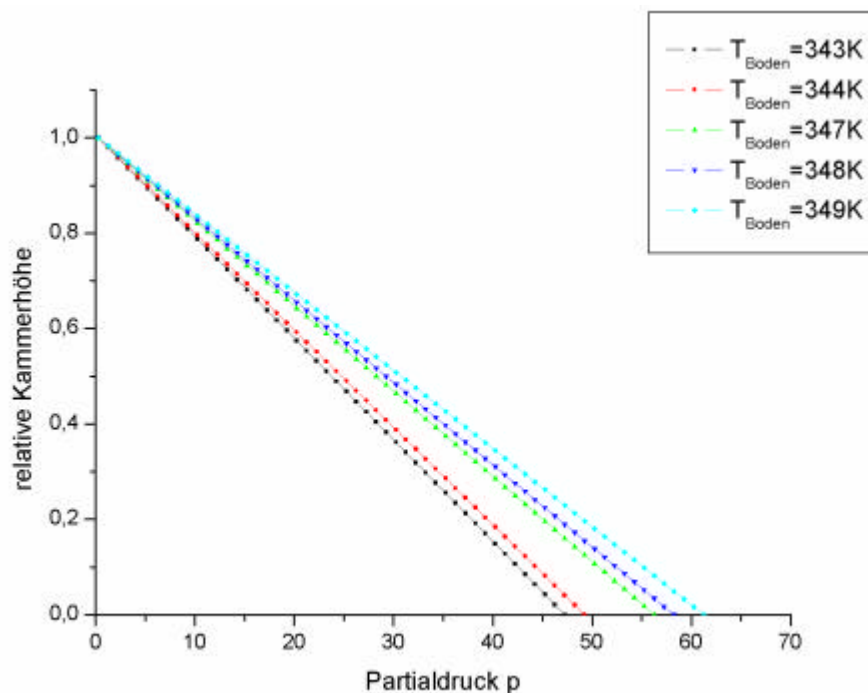


Abb.3

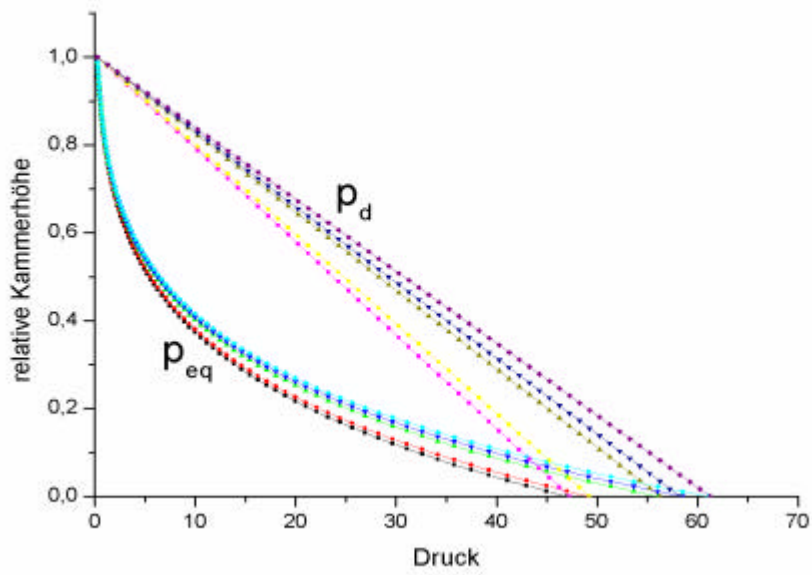


Abb.4

4. Verlauf der Übersättigung in der Kammer

Um die Übersättigung in der Kammer darzustellen wird die relative Kammerhöhe gegen die Übersättigung aufgetragen (Abb.5). Dabei ist die Übersättigung der Quotient aus dem Dampfdruck und dem Gleichgewichtsdruck: $S=p/p_{eq}$

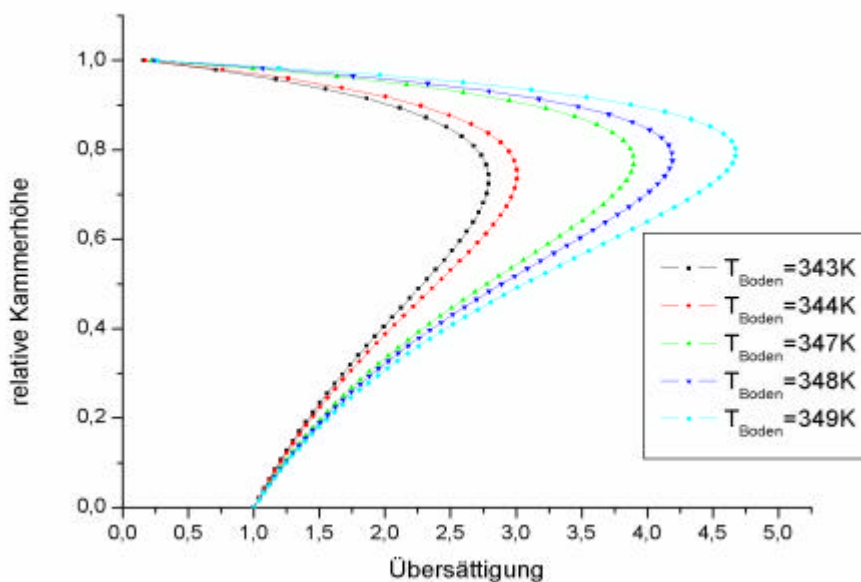


Abb.5

5. Bestimmung der Teilchenzahl in einem kritischen Kondensationskeim

Trägt man \ln Tropfenrate gegen \ln Übersättigung auf, gibt die Steigung der Geraden die Teilchenzahl N in einem kritischen Kondensationskeim an. Wir wollen dabei zwei Fälle unterscheiden: a) mit elektrischem Feld (Abb.6)

b) ohne elektrischem Feld.(Abb.7)

Messung	S	$\ln S$	$\ln J$	$\ln J$
			mit el. Feld	ohne el. Feld
1	2,79041	1,02619	0,26236	0,55961
2	3,00648	1,10077	1,03318	1,50407
3	3,89557	1,35984	2,33795	2,67138
4	4,19130	1,43301	2,90362	3,17930
5	4,67318	1,54184	3,16463	3,44041

Tabelle 2

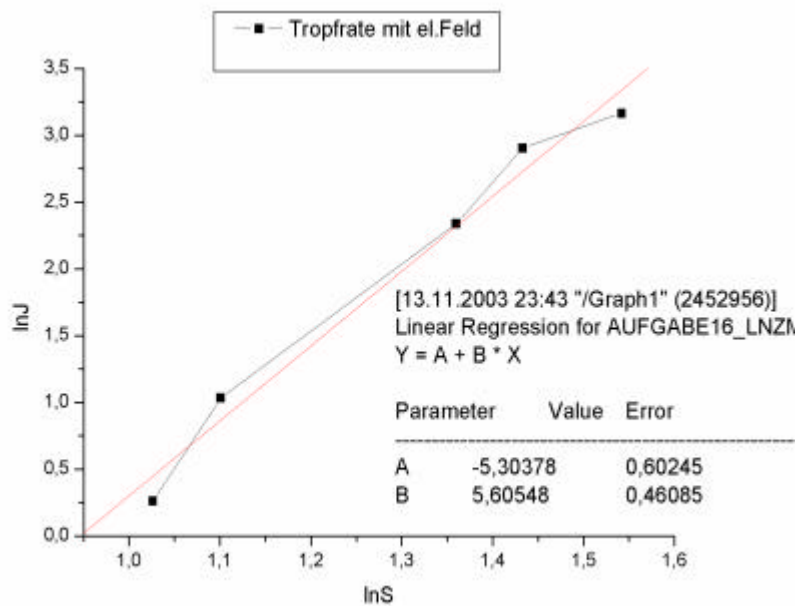


Abb.6

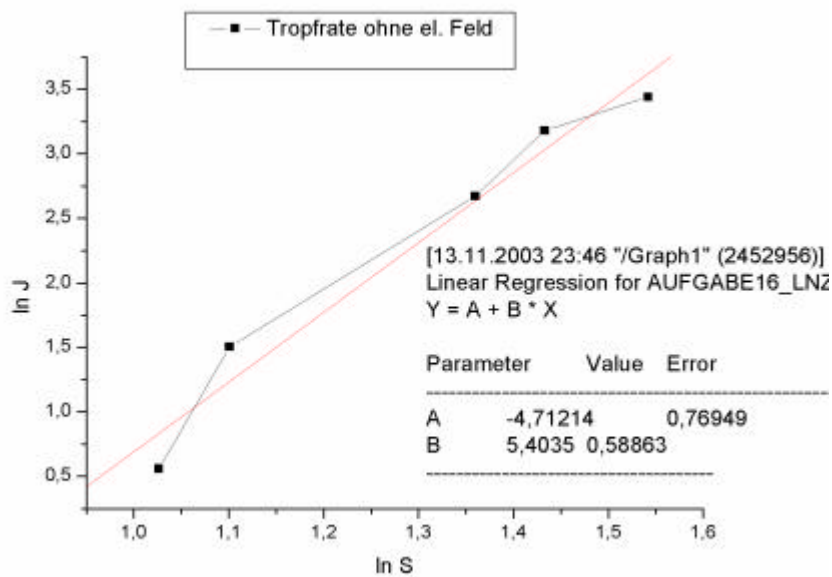


Abb.7

Wir können den Graphen also folgende Teilchenzahlen N entnehmen:

- a) mit el. Feld aus Abb. 6 => $N_1 = 5,60548$, wobei mit einem Fehler $f_{N1} = 0,46085$ belastet
- b) ohne el. Feld aus Abb.7 => $N_2 = 5,4035$, wobei mit einem Fehler $f_{N2} = 0,58863$ belastet.

6. Berechnung des Radius eines kritischen Kondensationskeimes

Der Radius ergibt sich bei Annahme kugelförmiger Ausdehnung des Kondensationskeimes über das Volumen. Es gilt

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{m}{\rho}$$

Über $m = nM$ ergibt sich

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{nM}{\rho}$$

Die Stoffmenge n kann man über $n = N/N_A$ ersetzen

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{N \cdot M}{N_A \rho}$$

Die Dichte kann aus dem Idealen Gasgesetz $p \cdot V = nRT$ berechnet werden:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \Rightarrow \frac{m}{MV} = \frac{p}{RT} \Rightarrow r = \frac{pM}{RT}$$

Nach Einsetzen und Umformen ergibt sich für den Radius:

$$r = \left(\frac{3NRT}{4N_A p M} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Bei einer mittleren Temperatur von 281,2 K und einem mittleren Druck von 1493,8506 Nm⁻² ergibt sich dann für $r_1 = 15,2\text{nm}$ und $r_2 = 14,99\text{nm}$.

Fehlerbetrachtung

Da die Steigung der Ausgleichsgeraden und damit die Teilchenzahl mit einem Fehler belastet ist, pflanzt sich dieser gemäß den allgemeinen Gesetzen zur Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung des kritischen Radius fort. Für den Fehler von r gilt

$$f_r = \left(\frac{\partial r}{\partial N} \right) \cdot f_N$$
$$\Rightarrow f_r = \frac{1}{3} \left(\frac{3NRT}{4N_A p p} \right)^{-2/3} \cdot \left(\frac{3RT}{4N_A p p} \right) \cdot f_N$$

Somit ergeben sich die Fehler zu: $f_{r1} = \pm 0,42\text{nm}$ und $f_{r2} = \pm 0,54\text{nm}$.
Für die kritischen Radien eines Kondensationskeimes erhält man folglich

$$r_1 = 15,2\text{nm} \pm 0.42 \text{ nm}$$

und $r_2 = 14,99\text{nm} \pm 0.54\text{nm}$

Aus diesem Ergebnis erkennt man, dass die Messmethode trotz vieler Fehlerquellen sehr genau ist (relativer Fehler liegt bei ungefähr 3-4%). Möglichen Fehlerquellen wären zum Beispiel die Ionen, die man aber durch das elektrische Feld weitestgehend beseitigt. An Tabelle 1 sieht man die Auswirkung des elektrischen Feldes. Ohne das el. Feld erhöht sich die Tropfrate, d.h. die Ionen stellen zusätzliche Kondensationskeime dar, an denen das Gas kondensiert. Die kritischen Radien unterscheiden sich geringfügig. Immerhin kann man aus den Radien schlussfolgern, dass bei einer heterogenen Kondensation weniger Moleküle gebraucht werden, die durch ihr Zusammenlagern einen Keim bilden. Eine weitere Fehlerquelle ist zum Beispiel die Wand der Kammer, an der das Gas ebenfalls kondensieren kann. Dieser Fehler wird weitestgehend durch das Beheizen der Wand beseitigt. Man darf im Inneren der Kammer nicht zu viele Tröpfchen erzeugen, sonst stellen diese ebenfalls Kondensationskeime dar. Dies würde bedeuten, dass alles verdampftes Nonan direkt wieder kondensiert. Weiterhin ist der Prozess wie man an den Graphen erkennt temperatur- und druckabhängig.

Literatur

1. R. Becker, W. Döring, Annalen der Physik, 1935, 24, 719-752
2. P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH, 2001