

## Einige Bemerkungen zur Frage der thermodynamischen Konsistenz isothermer Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichtsdaten binärer Systeme mit beschränkter Mischbarkeit

VON H. SCHUBERTH

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Es wird dargelegt, welche prinzipielle Forderungen an Funktionen gestellt werden müssen, die man zur mathematischen Interpretation des Ganges experimentell ermittelter Werte eines isothermen Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichtes binärer Systeme mit beschränkter gegenseitiger Löslichkeit verwenden will.

—————

Bekannterweise werden bei Vorliegen eines isothermen Phasengleichgewichtes in einem System mit den Komponenten  $k = \text{Si}$  und  $\text{LO}$  die Aktivitätskoeffizienten  $f_k$  durch die Beziehung

$$f_k \equiv \frac{P_k}{x'_k P_{0k}} = \frac{x'_k}{x'_k} \cdot \frac{P}{P_{0k}} \equiv \frac{a_k}{x'_k} \quad (1)$$

definiert. Hat nun dieses System eine von  $x'_{\text{Si},L}$  bis  $x'_{\text{Si},S}$  reichende Mischungslücke  $M$ , so müssen die Aktivitätskoeffizienten auf Grund des Umstands, daß innerhalb von  $M$  nach der GIBBSSchen Phasenregel das System nur noch univariant ist, folgenden Verlauf zeigen:

$$\log f_{\text{Si}} = \Phi_{\text{Si},L}(x'_{\text{Si}}); \quad \log f_{\text{L}0} = \Phi_{\text{L}0,L}(x'_{\text{Si}}) \quad \text{für } 0 \leq x'_{\text{Si}} \leq x'_{\text{Si},L} \quad (2a)$$

$$\log f_{\text{Si}} = \log a'_{\text{Si},M} - \log x'_{\text{Si}}; \quad \log f_{\text{L}0} = \log a_{\text{L}0,M} - \log (1 - x'_{\text{Si}}) \quad \text{für } x'_{\text{Si},L} \leq x'_{\text{Si}} \leq x'_{\text{Si},S} \quad (2b)$$

$$\log f_{\text{Si}} = \Phi_{\text{Si},S}(x'_{\text{Si}}); \quad \log f_{\text{L}0} = \Phi_{\text{L}0,S}(x'_{\text{Si}}) \quad \text{für } x'_{\text{Si},S} \leq x'_{\text{Si}} \leq 1. \quad (2c)$$

Dabei gilt

$$\lim_{x'_{\text{Si}} \rightarrow 0} \log f_{\text{Si}} = \Phi_{\text{Si},L}(0); \quad \lim_{x'_{\text{Si}} \rightarrow 0} \log f_{\text{L}0} = 0 \quad (3a)$$

$$\lim_{x'_{\text{Si}} \rightarrow 1} \log f_{\text{Si}} = 0; \quad \lim_{x'_{\text{Si}} \rightarrow 1} \log f_{\text{L}0} = \Phi_{\text{L}0,S}(1) \quad (3b)$$

sowie auf Grund des stetigen Übergangs der Aktivitätskoeffizienten an den Sättigungsgrenzen

$$\left. \begin{aligned} \log f_{\text{SI},\text{L}} &= \Phi_{\text{SI},\text{L}}(x'_{\text{SI},\text{L}}) = \log a_{\text{SI},\text{M}} - \log x'_{\text{SI},\text{L}}; \\ \log f_{\text{L}0,\text{L}} &= \Phi_{\text{L}0,\text{L}}(x'_{\text{SI},\text{L}}) = \log a_{\text{L}0,\text{M}} - \log (1 - x'_{\text{SI},\text{L}}) \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

$$\left. \begin{aligned} \log f_{\text{SI},\text{S}} &= \Phi(x'_{\text{SI},\text{S}}) = \log a_{\text{SI},\text{M}} - \log x'_{\text{SI},\text{S}}; \\ \log f_{\text{L}0,\text{S}} &= \Phi_{\text{L}0,\text{S}}(x'_{\text{SI},\text{S}}) = \log a_{\text{L}0,\text{M}} - \log (1 - x'_{\text{SI},\text{S}}) \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

wobei die Aktivitäten  $a_{\text{SI},\text{M}}$  und  $a_{\text{L}0,\text{M}}$  gemäß

$$a_{\text{SI},\text{M}} \equiv x''_{\text{SI},\text{M}} \cdot \frac{P_{\text{M}}}{P_{0\text{SI}}} ; \quad a_{\text{L}0,\text{M}} \equiv (1 - x''_{\text{SI},\text{M}}) \cdot \frac{P_{\text{M}}}{P_{0\text{L}0}} \quad (5)$$

aus den Phasengleichgewichtsdaten innerhalb der Mischungslücke und aus den Dampfdruckwerten der reinen Komponenten bestimmbar sind.

Es ist nun wichtig zu wissen, ob der experimentell ermittelte Gang der Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch widerspruchsfrei ist. Eine notwendige Bedingung hierfür ist z. B. die HERINGTONSche Integralbedingung<sup>1)</sup>

$$\int_0^1 \log \frac{f_{\text{SI}}}{f_{\text{L}0}} dx'_{\text{SI}} = 0. \quad (6)$$

Von den zur mathematischen Interpretation dienenden Funktionen  $\Phi(x'_{\text{SI}})$  muß daher die Erfüllbarkeit dieser Bedingung verlangt werden. Demzufolge muß gelten:

$$\int_{x'_{\text{SI},\text{L}}}^{x'_{\text{SI},\text{S}}} \log \frac{f_{\text{SI}}}{f_{\text{L}0}} dx'_{\text{SI}} = \int_1^{x'_{\text{SI},\text{S}}} \log \frac{f_{\text{SI}}}{f_{\text{L}0}} dx'_{\text{SI}} + \int_{x'_{\text{SI},\text{L}}}^0 \log \frac{f_{\text{SI}}}{f_{\text{L}0}} dx'_{\text{SI}}. \quad (7)$$

Das Integral auf der linken Seite der Gleichung ist auf Grund der Beziehung (2b) sofort berechenbar; es gilt nämlich

$$\int_{x'_{\text{SI},\text{L}}}^{x'_{\text{SI},\text{S}}} \log \frac{f_{\text{SI}}}{f_{\text{L}0}} dx'_{\text{SI}} = (x'_{\text{SI}} - x'_{\text{SI},\text{L}}) \log \frac{a_{\text{SI},\text{M}}}{a_{\text{L}0,\text{M}}} - \int_{x'_{\text{SI},\text{L}}}^{x'_{\text{SI},\text{S}}} \log \frac{x'_{\text{SI}}}{1 - x'_{\text{SI}}} dx'_{\text{SI}}, \quad (8)$$

und nach Ausrechnung des rechten Integrals in Gl. (8)

$$\begin{aligned} - \int_{x'_{\text{SI},\text{L}}}^{x'_{\text{SI},\text{S}}} \log \frac{x'_{\text{SI}}}{1 - x'_{\text{SI}}} dx'_{\text{SI}} &= -x'_{\text{SI},\text{S}} \log x'_{\text{SI},\text{S}} + x'_{\text{SI},\text{L}} \log x'_{\text{SI},\text{L}} - (1 - x'_{\text{SI},\text{S}}) \log (1 - x'_{\text{SI},\text{S}}) \\ &\quad + (1 - x'_{\text{SI},\text{L}}) \log (1 - x'_{\text{SI},\text{L}}) \end{aligned} \quad (9)$$

und Umformung der Aktivitäten unter Verwendung der Beziehungen (4)

$$(x'_{\text{SI},\text{S}} - x'_{\text{SI},\text{L}}) \log \frac{a_{\text{SI},\text{M}}}{a_{\text{L}0,\text{M}}} = (x'_{\text{SI},\text{S}} - x'_{\text{SI},\text{L}}) \log \frac{x'_{\text{SI},\text{S}}}{1 - x'_{\text{SI},\text{L}}} + (x'_{\text{SI},\text{S}} - x'_{\text{SI},\text{L}}) \log \frac{f_{\text{SI},\text{S}}}{f_{\text{L}0,\text{L}}} \quad (10)$$

<sup>1)</sup> E. F. G. HERINGTON, Nature **160**, 610 (1947).

folgt schließlich nach Addition von (9) und (10) gemäß Gl. (8)

$$\int_{x'_{S1,L}}^{x'_{S1,S}} \log \frac{f_{S1}}{f_{L0}} dx'_{S1} = (1 - x'_{S1,S}) \log c_{L0} - x'_{S1,L} \log c_{S1} + (x'_{S1,S} - x'_{S1,L}) \log \frac{f_{S1,S}}{f_{L0,L}} \quad (11)$$

Dabei wurde von den Abkürzungen

$$c_{S1} \equiv \frac{x'_{S1,S}}{x'_{S1,L}}; \quad c_{L0} \equiv \frac{1 - x'_{S1,L}}{1 - x'_{S1,S}} \quad (12)$$

Gebrauch gemacht. Gl. (11) stellt somit den Flächeninhalt unter der Kurve  $\log \frac{f_{S1}}{f_{L0}} = \frac{\Phi_{S1}(x'_{S1})}{\Phi_{L0}(x'_{S1})}$  im Bereich der Mischungslücke dar. Eingesetzt in Gl. (7) erhält man

$$\begin{aligned} & (1 - x'_{S1,S}) \log c_{L0} - x'_{S1,L} \log c_{S1} + (x'_{S1,S} - x'_{S1,L}) \log \frac{f_{S1,S}}{f_{L0,L}} \\ &= \int_1^{x'_{S1,S}} \log \frac{f_{S1}}{f_{L0}} dx'_{S1} + \int_0^{x'_{S1,L}} \log \frac{f_{S1}}{f_{L0}} dx'_{S1} \end{aligned} \quad (13)$$

Man kann die Erfüllbarkeit der Gl. (13) als eine grundlegende Bedingung für thermodynamische Konsistenz bei isothermen binären Systemen mit beschränkter Mischbarkeit ansehen.

Wir wollen an dieser Stelle einige spezielle Fälle genauer betrachten:

1. Liegt ein stark nichtideales System vor, das sich bereits durch den einfachen HENRY-RAOULTSchen Ansatz genügend genau wiedergeben läßt (vgl. 2)), so ist

$$\log f_{S1} = \log f_{S1,L} = \log c_{S1}; \quad \log f_{L0} = \log f_{L0,L} = 0 \quad \text{für } 0 \leq x'_{S1} \leq x'_{S1,L} \quad (14a)$$

$$\log f_{S1} = \log f_{S1,S} = 0; \quad \log f_{L0} = \log f_{L0,S} = \log c_{L0} \quad \text{für } x'_{S1,S} \leq x'_{S1} \leq 1, \quad (14b)$$

und Gl. (13) wird somit unmittelbar zur Identität. Damit ist bewiesen, daß der HENRY-RAOULTSche Ansatz im Prinzip thermodynamisch konsistent ist.

2. Interpretiert man das System mittels eines zweiseitigen PORTERSchen Ansatzes (vgl. 3)), so ist

$$\log f_{S1} = A_L (1 - x'_{S1})^2; \quad \log f_{L0} = A_L x'_{S1}^2 \quad \text{für } 0 \leq x'_{S1} \leq x'_{S1,L} \quad (15a)$$

$$\log f_{S1} = A_S (1 - x'_{S1})^2; \quad \log f_{L0} = A_S x'_{S1}^2 \quad \text{für } x'_{S1,S} \leq x'_{S1} \leq 1, \quad (15b)$$

wobei  $A_L$  und  $A_S$  gemäß

$$A_L = \frac{(1 - x'_{S1,S})^2 \log c_{L0} + x'_{S1,S} \log c_{S1}}{x'_{S1,S} (1 - x'_{S1,L})^2 - x'_{S1,L} (1 - x'_{S1,S})^2}; \quad A_S = \frac{(1 - x'_{S1,L})^2 \log c_{L0} + x'_{S1,L} \log c_{S1}}{x'_{S1,S} (1 - x'_{S1,L})^2 - x'_{S1,L} (1 - x'_{S1,S})^2} \quad (16)$$

2) H. SCHUBERTH, Abhdlg. DAW Berlin, Klasse f. Chemie, Geologie u. Biologie, 3 (1960).

3) H. SCHUBERTH, Z. phys. Chem. 217, 236 (1961).

aus den Löslichkeitsgrenzen bestimmbar sind. Gl. (13) lautet dann

$$(1 - x'_{Si,S}) \log c_{L0} - x'_{Si,L} \log c_{Si} + (x'_{Si,S} - x'_{Si,L}) [A_S (1 - x'_{Si,S})^2 - A_L x'_{Si,L}^2] \\ = x'_{Si,S} (1 - x'_{Si,S}) A_S - x'_{Si,L} (1 - x'_{Si,L}) A_L \quad (17)$$

und wird, wie sich durch Einsetzen von (16) in (17) zeigen läßt, ebenfalls zur Identität. Damit ist bewiesen, daß auch der zweiseitige PORTERSche Ansatz im Prinzip thermodynamisch konsistent ist.

3. Kann man den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten hinreichend genau durch einen zweiseitigen MARGULESSchen Ansatz wiedergeben:

$$\log f_{Si} = [A_L + B_L (4 x'_{Si} - 1)] (1 - x'_{Si})^2; \quad \log f_{L0} = [A_L + B_L (4 x'_{Si} - 3)] x'_{Si}^2 \\ \text{für } 0 \leq x'_{Si} \leq x'_{Si,L} \quad (18a)$$

$$\log f_{Si} = [A_S + B_S (4 x'_{Si} - 1)] (1 - x'_{Si})^2; \quad \log f_{L0} = [A_S + B_S (4 x'_{Si} - 3)] x'_{Si}^2 \\ \text{für } x'_{Si,S} \leq x'_{Si} \leq 1, \quad (18b)$$

wobei  $A_L$ ,  $B_L$  und  $A_S$ ,  $B_S$  auf Grund der Grenzbedingungen (4) gemäß

$$A_L = \frac{(1 - x'_{Si,L})^2 (4 x'_{Si,L} - 1) \cdot \log \frac{a_{L0,M}}{1 - x'_{Si,L}} - x'_{Si,L}^2 (4 x'_{Si,L} - 3) \cdot \log \frac{a_{Si,M}}{x'_{Si,L}}}{2 x'_{Si,L}^2 (1 - x'_{Si,L})^2} \\ A_S = \frac{(1 - x'_{Si,S})^2 (4 x'_{Si,S} - 1) \cdot \log \frac{a_{L0,M}}{1 - x'_{Si,S}} - x'_{Si,S}^2 (4 x'_{Si,S} - 3) \cdot \log \frac{a_{Si,M}}{x'_{Si,S}}}{2 x'_{Si,S}^2 (1 - x'_{Si,S})^2} \quad (19a) \\ B_L = \frac{x'_{Si,L}^2 \cdot \log \frac{a_{Si,M}}{x'_{Si,L}} - (1 - x'_{Si,L})^2 \cdot \log \frac{a_{L0,M}}{1 - x'_{Si,L}}}{2 x'_{Si,L}^2 (1 - x'_{Si,L})^2} \\ B_S = \frac{x'_{Si,S}^2 \cdot \log \frac{a_{Si,M}}{x'_{Si,S}} - (1 - x'_{Si,S})^2 \cdot \log \frac{a_{L0,M}}{1 - x'_{Si,S}}}{2 x'_{Si,S}^2 (1 - x'_{Si,S})^2} \quad (19b)$$

aus den Löslichkeitsgrenzen und bei Kenntnis der Aktivitäten (5) bestimmbar sind, so lautet Gl. (13)

$$(1 - x'_{Si,S}) \log c_{L0} - x'_{Si,L} \log c_{Si} + (x'_{Si,S} - x'_{Si,L}) \left( \log \frac{a_{Si,M}}{x'_{Si,S}} - \log \frac{a_{L0,M}}{1 - x'_{Si,L}} \right) \\ = x'_{Si,S} (1 - x'_{Si,S}) [A_S + B_S (2 x'_{Si,S} - 1)] - x'_{Si,L} (1 - x'_{Si,L}) [A_L + B_L (2 x'_{Si,L} - 1)]. \quad (20)$$

Auch hier ergibt sich eine Identität, wie sich durch Einsetzen von (19) in (20) zeigen läßt. Somit hat man gefunden, daß der allein auf der Kenntnis der Löslichkeitsgrenzen, der Phasengleichgewichtsdaten im heterogenen Gebiet und der Dampfdruckwerte der reinen Komponenten beruhende zweiseitige MARGULESSche Ansatz ebenfalls prinzipiell thermodynamisch konsistent ist.

Im allgemeinen, insbesondere bei extremer Seitenlage der Mischungslücke, wird nicht zu erwarten sein, daß man das System durch einen zweiseitigen MARGULESSchen Ansatz in befriedigender Annäherung an die experimentell gefundenen Daten beschreiben kann. Es ist anzunehmen, daß hierzu Ansätze erforderlich sind, die komplizierteren Charakter tragen und deren Konstanten zusätzlich noch durch experimentelle Meßwerte aus dem Inneren der Mischbarkeitsbereiche bestimmt werden müssen. Für diesen Fall ist Gl. (13) dann keine Identitätsbeziehung mehr. Daher kann man sie z. B. zur Bestimmung einer dieser Konstanten verwenden. Welche allgemeine Forderungen sind nun an derartige Ansätze zu stellen, damit thermodynamische Konsistenz bei der mathematischen Interpretation gewahrt bleibt? Folgende Antworten können auf diese Frage gegeben werden:

1. Der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten muß zunächst den allgemeinen Beziehungen (2), (3) und (4) entsprechen.
2. Die DUHEM-MARGULESSche Differentialgleichung

$$x'_{S1} \frac{\partial \log f_{S1}}{\partial x'_{S1}} + (1 - x'_{S1}) \frac{\partial \log f_{L0}}{\partial x'_{S1}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad x'_{S1} \frac{\partial \Phi_{S1}}{\partial x'_{S1}} + (1 - x'_{S1}) \frac{\partial \Phi_{L0}}{\partial x'_{S1}} = 0 \quad (21)$$

muß abschnittsweise erfüllt sein.

3. Die Integralbedingung (6) bzw. Gl. (13) muß erfüllt sein.

4. Nach allen empirischen Erfahrungen kann höchstens ein Extremwert der Funktion  $\Phi_{S1}(x'_{S1})$  und wegen (21) ein an der gleichen Stelle liegender Extremwert der Funktion  $\Phi_{L0}(x'_{S1})$  zugelassen werden.

5. Für die Differentialquotienten  $\frac{\partial \log f_{S1}}{\partial x'_{S1}}$ ;  $\frac{\partial \log f_{L0}}{\partial x'_{S1}}$  muß gelten:

$$\lim_{x'_{S1} \rightarrow 1} \frac{\partial \log f_{S1}}{\partial x'_{S1}} = 0; \quad \lim_{x'_{S1} \rightarrow 0} \frac{\partial \log f_{L0}}{\partial x'_{S1}} = 0, \quad (22)$$

sowie wegen (1) und wegen des monotonen Verlaufs der Partialdruckkurven

$$\lim_{x'_{S1} \rightarrow x'_{S1,L}} \frac{\partial \log f_{S1}}{\partial x'_{S1}} > -\frac{1}{x'_{S1}}; \quad \lim_{x'_{S1} \rightarrow x'_{S1,L}} \frac{\partial \log f_{L0}}{\partial x'_{S1}} < \frac{1}{1 - x'_{S1}} \quad \text{für } x'_{S1} \leq x'_{S1,L} \quad (23a)$$

$$\lim_{x'_{S1} \rightarrow x'_{S1,S}} \frac{\partial \log f_{S1}}{\partial x'_{S1}} > -\frac{1}{x'_{S1}}; \quad \lim_{x'_{S1} \rightarrow x'_{S1,S}} \frac{\partial \log f_{L0}}{\partial x'_{S1}} < \frac{1}{1 - x'_{S1}} \quad \text{für } x'_{S1,S} \leq x'_{S1}. \quad (23b)$$

Antwort 5. legt zugleich mit Gl. (2b) die in Abb. 1 wiedergegebenen qualitativen Eigenschaften der Funktionen  $\Phi(x'_{S1})$  in der Umgebung der Löslichkeitsgrenzen fest. Nur die bestmögliche Approximierung der experimentell gefundenen Werte der Aktivitätskoeffizienten durch Funktionen, die zugleich den aufgestellten 5 Forderungen Rechnung tragen, hat nach Ansicht des Verfassers Anspruch, eine thermodynamisch konsistente mathe-

matische Interpretation des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten genannt zu werden.

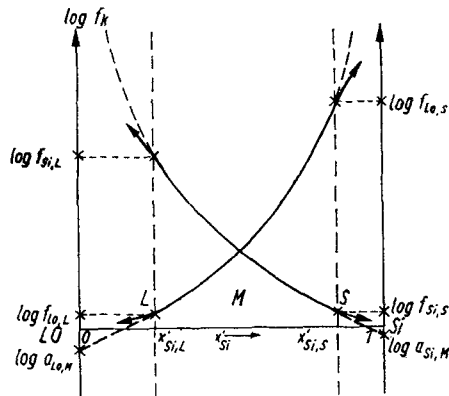


Abb. 1

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1962.