

Eine Methode, die thermodynamische Konsistenz isothermer Phasengleichgewichtsdaten ternärer Systeme mit beschränkter Mischbarkeit innerhalb der Mischungslücke nachzuprüfen

Von HORST SCHUBERTH

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Formeln hergeleitet, mit deren Hilfe man die thermodynamische Konsistenz dreiphasiger Phasengleichgewichtsdaten (flüssig-flüssig-dampförmig) ternärer entmischender Systeme nachprüfen kann. Am Beispiel des früher von uns vermessenen Systems Phenol/n-Butylacetat/Wasser (siehe hierzu ²⁾ u. ³⁾) wird das Verfahren demonstriert.

Theoretische Überlegungen

Es werde angenommen, eine flüssige Mischung mit den Komponenten $k = S_1, S_2, L_0$ sei bei einer vorgegebenen Temperatur $T = \text{const}$ so be-

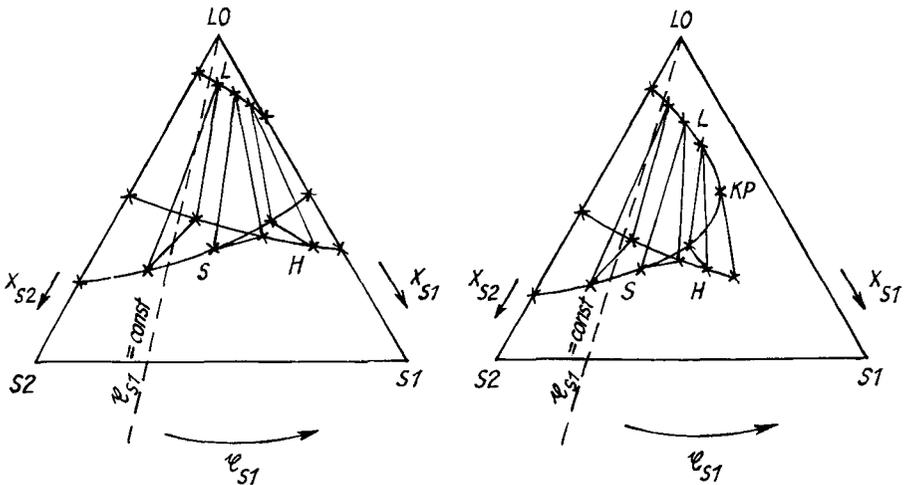


Abb. 1. Prinzipskizze ternärer Mischungen. a) mit durchgehender Mischungslücke, b) mit einseitiger Mischungslücke

schaffen, daß zwischen S1 und S2 vollständige, jedoch mindestens zwischen S2 und L0 unvollständige Mischbarkeit vorliegt. Dann hat das System entweder eine bis zur Seite S1/L0 durchgehende Mischungslücke (siehe Abb. 1a), oder es existiert ein kritischer Löslichkeitspunkt KP im Inneren des Systems (siehe Abb. 1b). In beiden Fällen kann der der Komponente L0 benachbarte Zweig der Binodalkurve mit L und der dem System S1/S2 benachbarte Zweig der Binodalkurve mit S bezeichnet werden. In gleicher Weise soll die dem Heterogebiet zugehörige Dampflinie die Bezeichnung H tragen. Punkte, die auf dem Rand dieser Linien liegen, also einem binären System Si/L0 (i = 1, 2) angehören, werden in nachfolgender Schreibweise durch das Zeichen 0 im zweiten rechten unteren Index kenntlich gemacht.

Zunächst mögen folgende Definitionen vorangestellt werden:

Freie Exzess-Enthalpie: $\Delta^E \bar{G} \equiv Q \cdot RT$ (1)

Aktivitätskoeffizient: $f_k \equiv \frac{x_k'' P}{x_k' P_{0k}}$ (k = S1, S2, L0) (2)

Aktivität im Heterogebiet: $a_{k,H} \equiv \frac{x_{k,H}'' P_H}{P_{0k}} \equiv f_{k,G} x'_{k,G}$ (G = S, L) (3)

Relative Flüchtigkeiten:

$\alpha_{0(S1)} \equiv \frac{P_{0S1}}{P_{0L0}}$ (i = 1, 2) (4) $\alpha_0 \equiv \frac{\alpha_{0(S1)}}{\alpha_{0(S2)}} \equiv \frac{P_{0S1}}{P_{0S2}}$ (5)

$\alpha_{G(S1)} \equiv \frac{f_{S1,G}}{f_{L0,G}} \cdot \alpha_{0(S1)} \equiv \frac{x_{S1,H}'' x'_{L0,G}}{x_{S1,G}'' x'_{L0,H}}$ (6) $\alpha_G \equiv \frac{\alpha_{G(S1)}}{\alpha_{G(S2)}} \equiv \frac{f_{S1,G}}{f_{S2,G}} \cdot \alpha_0$ (7)

Selektivität: $\beta \equiv \frac{\alpha_S}{\alpha_L} \equiv \frac{\alpha_{S(S1)} \cdot \alpha_{L(S2)}}{\alpha_{S(S2)} \cdot \alpha_{L(S1)}}$ (8)

sowie außerdem die Abkürzungen

$c_{S1} \equiv \frac{x'_{S1,0S}}{x'_{S1,0L}}$; $c_{L0(S1)} \equiv \frac{1 - x'_{S1,0L}}{1 - x'_{S1,0S}}$ (9)

und

$\Delta[\Phi_G] \equiv \Phi(x'_{S1,L}, x'_{S2,L}) - \Phi(x'_{S1,S}, x'_{S2,S})$. (10)

Für das Gebiet der Mischungslücke im ternären System muß dann gelten (G = S, L; k = S1, S2, L0):

$\Delta[Q_G] = \sum_k \Delta[x'_{k,G} \ln f_{k,G}]$ (11)

und

$d\Delta[Q_G] = \sum_k \Delta[dx'_{k,G} \ln f_{k,G} + x'_{k,G} d \ln f_{k,G}]$
 $= \sum_k \Delta[\ln f_{k,G} dx'_{k,G}]$ (12)

wegen der Gültigkeit der GIBBS-DUHEMSchen Beziehung; vgl.¹⁾ Wird noch

$dx'_{L0} = - \sum_i dx'_{Si}$ (i = 1, 2) (13)

¹⁾ H. SCHUBERTH, Z. physik. Chem. 222, 87 (1963).

berücksichtigt, so ist

$$d\Delta[Q_G] = \Delta \left[\ln \frac{f_{S1,G}}{f_{L0,G}} dx'_{S1,G} + \ln \frac{f_{S2,G}}{f_{L0,G}} dx'_{S2,G} \right]. \quad (14)$$

Liegt das teilweise mischbare binäre System Si/L0 vor, so nimmt die Funktion $\Delta[Q_G]$ einen aus den Löslichkeitsgrenzen $x'_{S1,0G}$ der Zusammensetzung des Heterozeotrops bzw. Heteroazeotrops $x''_{S1,0H}$ und den Dampfdrücken P_{oS1} , P_{oL0} der reinen Komponenten vorausberechenbaren Wert an:

$$\begin{aligned} \Delta[Q_G]_{(S1)} &= \Delta \left[x'_{S1,0G} \ln f_{S1,0G} + (1 - x'_{S1,0G}) \ln f_{L0,0G} \right]_{(S1)} \\ &= \Delta \left[\left[x'_{S1,0G} \ln \left(\frac{a_{S1,0H}(1-x'_{S1,0G})}{a_{L0,0H} \cdot x'_{S1,0G}} \right) \right]_{(S1)} - \Delta[\ln(1 - x'_{S1,0G})] \right] \\ &= \Delta \left[\left[x'_{S1,0G} \ln \frac{\alpha_{G(S1)}}{\alpha_{0(S1)}} \right]_{(S1)} - \ln c_{L0(S1)} \right] \quad (15) \\ &\equiv \Delta \left[x'_{S1,0G} \left(\ln \frac{x''_{S1,0H}(1-x'_{S1,0G})}{x'_{S1,0G}(1-x''_{S1,0H})} - \ln \frac{P_{oS1}}{P_{oL0}} \right) \right]_{(S1)} \\ &\quad - \Delta[\ln(1 - x'_{S1,0G})]. \end{aligned}$$

Folglich ist im Fall einer durchgehenden Mischungslücke

$$\int_{(S2)}^{(S1)} d\Delta[Q_G] = \Delta \left[x'_{S1,0G} \ln \frac{\alpha_{G(S1)}}{\alpha_{0(S1)}} \right]_{(S1)} - \Delta \left[x'_{S2,0G} \ln \frac{\alpha_{G(S2)}}{\alpha_{0(S2)}} \right]_{(S2)} + \ln \frac{c_{L0(S2)}}{c_{L0(S1)}} \quad (16)$$

und im Fall einer einseitigen Mischungslücke wegen $\Delta[Q_G]_{(KP)} = 0$

$$\int_{(S2)}^{(KP)} d\Delta[Q_G] = \ln c_{L0(S2)} - \Delta \left[x'_{S2,0G} \ln \frac{\alpha_{G(S2)}}{\alpha_{0(S2)}} \right]_{(S2)}. \quad (17)$$

Andererseits ist jedoch gemäß (14)

$$\begin{aligned} \int_{(S2)}^{(S1)} d\Delta[Q_G] &= \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,0G}} \ln \frac{\alpha_{G(S1)}}{\alpha_{0(S1)}} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_0^{x'_{S2,0G}} \ln \frac{\alpha_{G(S2)}}{\alpha_{0(S2)}} dx'_{S2,G} \right] \\ &= \Delta[x'_{S2,0G}] \ln \alpha_{0(S2)} - \Delta[x'_{S1,0G}] \ln \alpha_{0(S1)} \quad (18) \\ &\quad + \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,0G}} \ln \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_0^{x'_{S2,0G}} \ln \alpha_{G(S2)} dx'_{S2,G} \right] \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \int_{(S2)}^{(KP)} d\Delta[Q_G] &= \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,KP}} \ln \frac{\alpha_{G(S1)}}{\alpha_{0(S1)}} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_{x'_{S2,KP}}^{x'_{S2,0G}} \ln \frac{\alpha_{G(S2)}}{\alpha_{0(S2)}} dx'_{S2,G} \right] \\ &= \Delta[x'_{S2,0G}] \ln \alpha_{0(S2)} \quad (19) \\ &\quad + \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,KP}} \ln \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_{x'_{S2,KP}}^{x'_{S2,0G}} \ln \alpha_{G(S2)} dx'_{S2,G} \right]. \end{aligned}$$

Daher gewinnt man im erstgenannten Fall das Konsistenzkriterium

$$\begin{aligned} & \lg \frac{c_{L^0(S2)}}{c_{L^0(S1)}} + \Delta [x'_{S1,0G} \lg \alpha_{G(S1)}]_{(S1)} - \Delta [x'_{S2,0G} \lg \alpha_{G(S2)}]_{(S2)} \\ & = \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,0G}} \lg \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_0^{x'_{S2,0G}} \lg \alpha_{G(S2)} dx'_{S2,G} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

bzw. im Fall der einseitigen Mischungslücke das Konsistenzkriterium

$$\begin{aligned} & \lg c_{L^0(S2)} - \Delta [x'_{S2,0G} \lg \alpha_{G(S2)}]_{(S2)} \\ & = \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,KP}} \lg \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_{x'_{S2,KP}}^{x'_{S2,0G}} \lg \alpha_{G(S2)} dx'_{S2,G} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Führt man unter Zuhilfenahme der Definition des relativen Molenbruchs eine Koordinatentransformation gemäß

$$\begin{aligned} x'_{S1,G} &= \xi'_{S1,G} (1 - x'_{L^0,G}) \\ dx'_{S1,G} &= (1 - x'_{L^0,G}) d\xi'_{S1,G} - \xi'_{S1,G} dx'_{L^0,G} \\ dx'_{S2,G} &= -(1 - x'_{L^0,G}) d\xi'_{S1,G} - \xi'_{S2,G} dx'_{L^0,G} \end{aligned} \quad (22)$$

durch, so lauten für den Fall der durchgehenden bzw. der einseitigen Mischungslücke die entsprechenden Konsistenzkriterien

$$\begin{aligned} & \lg \frac{c_{L^0(S2)}}{c_{L^0(S1)}} + \Delta [x'_{S1,0G} \lg \alpha_{G(S1)}]_{(S1)} - \Delta [x'_{S2,0G} \lg \alpha_{G(S2)}]_{(S2)} \\ & = \Delta \left[\int_0^1 (1 - x'_{L^0,G}) \lg \alpha_G d\xi'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_{(S2)}^{(S1)} (\xi'_{S1,G} \lg \alpha_{G(S1)} + \xi'_{S2,G} \lg \alpha_{G(S2)}) dx'_{L^0,G} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & \lg c_{L^0(S2)} - \Delta [x'_{S2,0G} \lg \alpha_{G(S2)}]_{(S2)} \\ & = \Delta \left[\int_{(S2)}^{(KP)} (1 - x'_{L^0,G}) \lg \alpha_G d\xi'_{S1,G} \right] - \Delta \left[\int_{(S2)}^{(KP)} (\xi'_{S1,G} \lg \alpha_{G(S1)} + \xi'_{S2,G} \lg \alpha_{G(S2)}) dx'_{L^0,G} \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Die Auswertung setzt in jedem Falle die Kenntnis der Grenzwerte $\lim_{\xi'_{S1} \rightarrow 0} \lg \alpha_{G(Si)}$ ($G = S, L; i = 1, 2$) voraus, doch sind diese durch Extrapolation der Kurven $\lg \alpha_{G(Si)} = f(x'_{S1,G}$ bzw. $\xi'_{S1,G}$) leicht zu finden.

Beispiel: System Phenol/Butylacetat/Wasser

Die Phasengleichgewichte dampfförmig-flüssig und flüssig-flüssig des Systems Phenol/n-Butylacetat/Wasser (S1/S2/L0) sind bei $t = 44,4^\circ\text{C}$ von uns vermessen und die Ergebnisse in dieser Zeitschrift bereits mitgeteilt worden²⁾³⁾. Danach koexistieren miteinander die in Tab. 1 wiedergegebenen

²⁾ H. SCHUBERTH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. **6**, 31 u. 332 (1958).

³⁾ R. WELLER, H. SCHUBERTH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. **21**, 234 (1963).

Tabelle 1
Konnodenendwerte im System Phenol/n-Butylacetat/Wasser (S1/S2/L0)

$\bar{x}_{S1,S}$	$\bar{x}_{S2,S}$	$\bar{x}_{L0,S}$	$\bar{y}_{S1,S}$	$\bar{x}_{S1,L}$	$\bar{x}_{S2,L}$	$\bar{x}_{L0,L}$	$\bar{y}_{S1,L}$	$\bar{x}_{S1,H}$	$\bar{x}_{S2,H}$	$\bar{x}_{L0,H}$	$\bar{y}_{S1,H}$
0,000	0,900	0,100	0,000	0,0000	0,0009	0,9991	0,000	0,0000	0,3020	0,6980	0,000
0,066	0,824	0,110	0,074	0,0004	0,0009	0,9987	0,308	0,0010	0,2804	0,7403	0,004
0,130	0,746	0,124	0,148	0,0010	0,0009	0,9981	0,526	0,0019	0,2587	0,7394	0,007
0,203	0,651	0,146	0,238	0,0019	0,0008	0,9973	0,704	0,0030	0,2305	0,7665	0,013
0,269	0,542	0,189	0,332	0,0031	0,0008	0,9961	0,795	0,0036	0,1963	0,8001	0,018
0,341	0,419	0,240	0,449	0,0045	0,0008	0,9947	0,849	0,0042	0,1511	0,8447	0,027
0,397	0,301	0,302	0,569	0,0065	0,0006	0,9929	0,905	0,0061	0,1060	0,8879	0,054
0,423	0,238	0,339	0,640	0,0077	0,0006	0,9917	0,928	0,0082	0,0798	0,9120	0,083
0,448	0,183	0,369	0,710	0,0098	0,0005	0,9897	0,951	0,0095	0,0565	0,9340	0,144
0,451	0,130	0,419	0,776	0,0119	0,0003	0,9878	0,975	0,0108	0,0372	0,9520	0,225
0,447	0,112	0,441	0,800	0,0125	0,0003	0,9872	0,977	0,0112	0,0318	0,9570	0,260
0,443	0,105	0,452	0,808	0,0127	0,0003	0,9870	0,977	0,0111	0,0301	0,9588	0,269
0,437	0,095	0,468	0,821	0,0129	0,0003	0,9868	0,977	0,0112	0,0275	0,9613	0,289
0,392	0,048	0,560	0,891	0,0157	0,0002	0,9841	0,987	0,0122	0,0151	0,9727	0,447
0,382	0,041	0,577	0,903	0,0162	0,0002	0,9836	0,988	0,0121	0,0136	0,9743	0,471
0,370	0,035	0,595	0,914	0,0166	0,0002	0,9832	0,988	0,0120	0,0119	0,9761	0,502
0,351	0,024	0,625	0,936	0,0173	0,0002	0,9825	0,989	0,0122	0,0089	0,9789	0,578
0,340	0,019	0,641	0,947	0,0177	0,0002	0,9821	0,989	0,0121	0,0075	0,9804	0,617
0,320	0,012	0,668	0,964	0,0186	0,0002	0,9812	0,989	0,0126	0,0049	0,9825	0,720
0,319	0,012	0,669	0,964	0,0186	0,0002	0,9812	0,989	0,0126	0,0047	0,9827	0,728
0,303	0,007	0,690	0,977	0,0197	0,0001	0,9802	0,995	0,0129	0,0028	0,9843	0,822
0,267	0,000	0,733	1,000	0,0213	0,0000	0,9787	1,000	0,0129	0,0000	0,9871	1,000

Tabelle 2
Trennfaktoren zu den in Tab. 1 dargestellten Werten

$\lg \alpha_{L(S_1)}$	$\lg \alpha_{L(S_2)}$	$\lg \alpha_{S(S_1)}$	$\lg \alpha_{S(S_2)}$	$\lg \alpha_L$	$\lg \alpha_S$	$\lg \beta$
(0,56996)	2,68151	(0,35005-3)	0,68187-2	(-2,11155)	(-1,33182)	(0,77973)
0,52802	2,62356	0,35238-3	0,70381-2	-2,09554	-1,35143	0,74411
0,40909	2,58883	0,38934-3	0,76462-2	-2,17974	-1,37528	0,80446
0,31260	2,57392	0,44948-3	0,82892-2	-2,26132	-1,37944	0,88188
0,16017	2,48501	0,49982-3	0,93222-2	-2,32484	-1,43240	0,89244
0,04100	2,34713	0,54394-3	0,01072-1	-2,30613	-1,46678	0,83935
0,02078	2,29579	0,71817-3	0,07846-1	-2,27501	-1,36029	0,91472
0,06371	2,16017	0,85769-3	0,09552-1	-2,09646	-1,23783	0,85863
0,01157	2,07809	0,92314-3	0,08636-1	-2,06652	-1,16322	0,90330
0,97391-1	2,10958	0,02284-2	0,10003-1	-2,13567	-1,07719	1,05848
0,96581-1	2,03862	0,06258-2	0,11661-1	-2,07281	-1,05403	1,01878
0,95410-1	2,01410	0,07225-2	0,13066-1	-2,06000	-1,05841	1,00159
0,94998-1	1,97359	0,09621-2	0,14891-1	-2,02361	-1,05270	0,97091
0,89553-1	1,88304	0,25334-2	0,25792-1	-1,98751	-1,00458	0,98293
0,87743-1	1,83664	0,27323-2	0,29314-1	-1,95921	-1,01991	0,93930
0,86219-1	1,77764	0,29601-2	0,31660-1	-1,91545	-1,02059	0,89486
0,84991-1	1,64992	0,34616-2	0,37438-1	-1,80001	-1,02822	0,77179
0,83556-1	1,57484	0,36680-2	0,41179-1	-1,73928	-1,04499	0,69429
0,83027-1	1,38863	0,42765-2	0,44342-1	-1,55836	-1,01577	0,54259
0,83020-1	1,37033	0,42959-2	0,42586-1	-1,54013	-0,99627	0,54386
0,81431-1	1,44529	0,47480-2	0,44778-1	-1,63098	-0,97298	0,65800
0,77851-1	(1,24993)	0,55485-2	(0,49996-1)	(-1,47242)	(-0,94511)	(0,52731)

Konzentrationswerte (Eckpunkte der Konnodendreiecke im heterogenen Dreiphasengebiet). Diese erlauben die Berechnung der in Tab. 2 dargestellten Trennfaktoren (die in Klammern stehenden Werte sind die durch Extrapolation gefundenen). Trägt man die Integrale

$$\int_0^{x'_{S1,0G}} \lg \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} = f(x'_{S1,G}) \quad (i = 1, 2; G = S, L) \quad (25)$$

graphisch auf, vgl. Abb. 2, so sollte wegen

$$\lg \frac{c_{L(S2)}}{c_{L(S1)}} + \Delta [x'_{S1,0G} \lg \alpha_{G(S1)}]_{(S1)} - \Delta [x'_{S2,0G} \lg \alpha_{G(S2)}]_{(S2)} = 0,066 \quad (26)$$

gemäß Gl. (20)

$$0,066 - \Delta \left[\int_0^{x'_{S1,0G}} \lg \alpha_{G(S1)} dx'_{S1,G} \right] + \Delta \left[\int_0^{x'_{S2,0G}} \lg \alpha_{G(S2)} dx'_{S2,G} \right] = 0 \quad (27)$$

sein. Man findet jedoch durch Ausplanimetrieren den Wert 0,167. Um ein ungefähres Maß für die Güte der experimentellen Messung zu haben, kann man alle positiv bzw. negativ zu wertenden Flächenteile jeweils zusammen-

zählen; die Summen mögen mit $|F^+|$ bzw. $|F^-|$ benannt werden. Dabei ist der Zahlenwert der linken Seite der Gl. (20) je nach seinem Vorzeichen mit einzubeziehen; im vorliegenden Fall ist somit 0,066 ein Anteil von $|F^+|$. Dann läßt sich ein Gütegrad λ gemäß

$$\lambda \equiv \frac{2 \cdot \text{Min}(|F^+|; |F^-|)}{|F^+| + |F^-|} \quad (28)$$

definieren. Setzt man die entsprechenden Werte

$$|F^+| = 0,9875 \quad \text{und} \quad |F^-| = 0,8201 \quad (29)$$

in die Formel ein, so erhält man

$$\lambda = 0,907 \approx 91\% \quad (30)$$

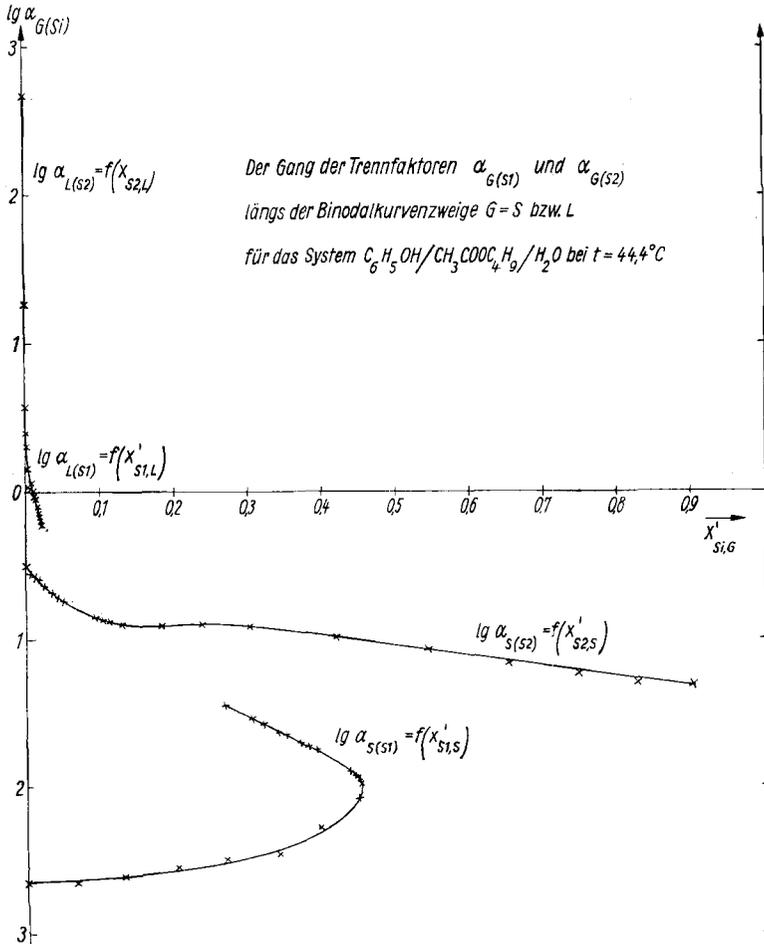


Abb. 2. Der Gang der Trennfaktoren $\alpha_{G(S1)}$ und $\alpha_{G(S2)}$ längs der Binodalkurvenzweige $G = S$ bzw. L für das System $C_6H_5OH/CH_3COOC_4H_9/H_2O$ bei $t = 44,4^\circ C$

Ungefähr den gleichen Gütegrad erhält man, wenn man die Auswertung der Meßergebnisse unter Zuhilfenahme des Konsistenzkriteriums (23) vornimmt.

Mit den hier gegebenen Darlegungen ist somit die in unserer Veröffentlichung³⁾ noch fehlende Konsistenzüberprüfung nunmehr erbracht.

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 30. Juni 1964.