

Massenspektrometrische Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten in Dreistoffsystemen

Von

A. Neckel und Sigurd Wagner*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 11. Februar 1969)

Das für Zweistoffsysteme angegebene Auswerteverfahren¹ zur Ermittlung der freien Zusatzenthalpie ΔG^E und der chemischen Zusatzpotentiale μ_i^E aus massenspektrometrischen Daten wird auf Dreistoffsysteme erweitert.

Mass Spectrometric Determination of Thermodynamic Activities in Ternary Systems

A method for the evaluation of the excess Gibbs free energy ΔG^E and the excess chemical potentials μ_i^E from mass spectrometric data, previously derived for binary systems¹, is applied to ternary systems.

Die Absolutmessung von Partialdrücken mit Hilfe eines Massenspektrometers auf Grund der Beziehung

$$p_i = K \frac{I_i T}{\sigma_i \gamma_i N_i^k} \quad (1)$$

- p_i : Partialdruck im Dampfraum der Knudsenzelle,
- K : apparative Konstante,
- I_i : Intensität des Ionenstromes,
- σ_i : Ionisationsquerschnitt,
- γ_i : Detektorempfindlichkeit,
- N_i^k : Isotopenhäufigkeit,

* Gegenwärtige Anschrift: The Ohio State Univ., Dept. of Metallurgical Engineering, Columbus, Ohio, USA.

¹ A. Neckel und S. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73** (1969), im Druck.

stößt auf Schwierigkeiten, da die apparative Konstante K bei einem Probenwechsel in unkontrollierbarer Weise verändert wird. Die Bestimmung der thermodynamischen Aktivität a_i der Komponente i einer Mischphase durch Messung von p_i und des Dampfdruckes p_{i0} des Reinstoffes i in getrennten Experimenten ist daher ohne besondere apparative Anordnungen^{2, 3} praktisch nicht möglich. Mißt man jedoch die Intensitäten der Ionenströme zweier Komponenten i und j gleichzeitig, so enthält der Ausdruck für das Partialdruckverhältnis die apparative Konstante K nicht mehr

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{I_i}{I_j} \frac{\sigma_j \gamma_j N_j^m}{\sigma_i \gamma_i N_i^k} \quad (2)$$

Ersetzt man in der Differenz der chemischen Zusatzpotentiale zweier Komponenten

$$\mu_i^E - \mu_j^E = RT \ln \frac{p_i x_j}{p_j x_i} - RT \ln \frac{p_{i0}}{p_{j0}} \quad (3)$$

das Partialdruckverhältnis durch den massenspektrometrisch zu ermittelnden Ausdruck (3), so gelangt man zu

$$\mu_i^E - \mu_j^E = RT \ln \frac{I_i x_j}{I_j x_i} + C_{j, i} \quad (4)$$

wobei in $C_{j, i}$ alle konzentrationsunabhängigen Glieder zusammengefaßt sind.

Kürzlich konnte gezeigt werden¹, daß man mit Hilfe von Gl. (4) ein Auswerteverfahren zur Ermittlung der thermodynamischen Mischungsfunktionen ΔG^E , μ_i^E , ΔH und ΔH_i von Zweistoffsystemen aufbauen kann. Im folgenden wird über ein analoges Auswerteverfahren für Dreistoffsysteme berichtet⁴. Obwohl jeder beliebige Weg innerhalb des Dreistoffsystems gewählt werden kann, wird die Anwendung dieses Verfahrens durch das Vorliegen von Meßpunkten entlang eines Konzentrationschnittes bei einem konstant gehaltenen Molenbruch oder eines Konzentrationschnittes bei konstantem Verhältnis zweier Molenbrüche wesentlich erleichtert. Die folgenden Ableitungen beziehen sich auf konstante Temperatur. Die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale wird vernachlässigt.

² A. Büchler und J. L. Stauffer, Thermodynamics, Bd. 1, Proc. Ser. IAEO Wien, 1966, S. 271.

³ J. Drowart, A. Pattoret und S. Smoes, Proc. Brit. ceram. Soc. 8, 67 (1967).

⁴ S. Wagner, Dissertation, Univ. Wien, 1968.

1. Konzentrationschnitt bei einem konstanten Molenbruch

Ausgehend von

$$\Delta G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E + x_3 \mu_3^E \quad (5)$$

erhält man durch Differentiation von ΔG^E nach x_2 bei konstantgehaltenem x_3

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \right)_{x_3} = \mu_2^E - \mu_1^E. \quad (6)$$

Verwendung von (4) ergibt

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \right)_{x_3} = RT \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} + C_{1,2} \quad (7)$$

wobei die Konstante $C_{1,2}$ alle konzentrationsunabhängigen Größen enthält. Der Index 1, 2 gibt an, daß es sich um einen Schnitt bei konstantem x_3 handelt. $C_{1,2}$ ist gleich der Konstanten C für das Zweistoff-System 1—2¹.

Die Konstante $C_{1,2}$ kann ferner auf Grund der thermodynamischen Bedingung

$$\int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2=1-x_3} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \right)_{x_3} dx_2 = \Delta G^E(0, 1-x_3, x_3) - \Delta G^E(1-x_3, 0, x_3)^* \quad (8)$$

bei Kenntnis der ΔG^E -Werte in den zugehörigen Zweistoff-Systemen ermittelt werden.

Für $C_{1,2}$ erhält man auf Grund von (8)

$$C_{1,2} = \frac{1}{1-x_3} \left\{ \Delta G^E(0, 1-x_3, x_3) - \Delta G^E(1-x_3, 0, x_3) - \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2=1-x_3} RT \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} dx_2 \right\}. \quad (9)$$

Bei bekanntem $\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \right)_{x_3}$ erhält man ΔG^E entlang des Schnittes $x_3 = \text{const}$ durch Integration von (7). Zu (7) analoge Beziehungen erhält man auch für die beiden anderen unabhängigen partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_1} \right)_{x_2}$ und $\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_3} \right)_{x_1}$.

* $e(x_1, x_2, x_3)$ bedeutet den Wert der Eigenschaft e für die in Klammer angegebenen Molenbrüche.

Die chemischen Zusatzpotentiale der Komponenten sind durch die bekannten Beziehungen

$$\mu_i^E = \Delta G^E + x_j \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} \right)_{x_k} + x_k \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} \right)_{x_j} \quad (10)$$

gegeben, wobei i, j, k die Komponenten bezeichnen. Die Berechnung der chemischen Zusatzpotentiale nach (10) für eine bestimmte Konzentration erfordert entweder Messungen entlang dreier sich im betrachteten Konzentrationspunkt schneidender Konzentrationschnitte mit jeweils $x_1 = \text{const}$, $x_2 = \text{const}$ und $x_3 = \text{const}$ oder die Kenntnis der Konstanten $C_{i,j}$ aus den binären Systemen. In Analogie zu den Zweistoff-Systemen können ferner die chemischen Zusatzpotentiale der Komponenten entlang des Schnittes $x_3 = \text{const}$ auf Grund der im folgenden angegebenen Gleichungen ermittelt werden.

Differenziert man μ_1^E [Gl. (10)] bei konstantem x_3 nach x_2 , so erhält man:

$$\left(\frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_2} \right)_{x_3} = -x_2 \left(\frac{\partial (\mu_2^E - \mu_1^E)}{\partial x_2} \right)_{x_3} - x_3 \left(\frac{\partial (\mu_3^E - \mu_1^E)}{\partial x_2} \right)_{x_3}. \quad (11)$$

Ersetzt man die Differenzen der chemischen Zusatzpotentiale auf der rechten Seite von (11) durch (4), so erhält man nach Integration

$$\begin{aligned} \mu_1^E(x_1, x_2, x_3) &= \mu_1^E(1 - x_3, 0, x_3) - \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2} x_2 RT \, d \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} - \\ &\quad - x_3 \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2} RT \, d \ln \frac{I_3 x_1}{I_1 x_3}. \end{aligned} \quad (12)$$

Das zweite Integral in (12) kann direkt gelöst werden und liefert:

$$\begin{aligned} & - x_3 \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2} RT \, d \ln \frac{I_3 x_1}{I_1 x_3} = \\ & = - x_3 RT \left\{ \ln \frac{I_3(x_1, x_2, x_3) x_1}{I_1(x_1, x_2, x_3) x_3} - \ln \frac{I_3(1 - x_3, 0, x_3) (1 - x_3)}{I_1(1 - x_3, 0, x_3) x_3} \right\}_{(x_3=\text{const})} \end{aligned} \quad (13)$$

In gleicher Weise erhält man für μ_2^E entlang des Schnittes $x_3 = \text{const}$

$$\begin{aligned} \mu_2^E(x_1, x_2, x_3) = & \mu_2^E(0, 1-x_3, x_3) - \int_{\substack{x_1=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_1} x_1 RT d \ln \frac{I_1 x_2}{I_2 x_1} - \\ & - x_3 RT \left\{ \ln \frac{I_3(x_1, x_2, x_3) x_2}{I_2(x_1, x_2, x_3) x_3} - \ln \frac{I_3(0, 1-x_3, x_3) (1-x_3)}{I_2(0, 1-x_3, x_3) x_3} \right\}_{(x_3=\text{const})} \end{aligned} \quad (14)$$

Für μ_3^E erhält man:

$$\begin{aligned} \mu_3^E(x_1, x_2, x_3) = & \mu_3^E(1-x_3, 0, x_3) - \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2} x_1 RT d \ln \frac{I_1 x_3}{I_3 x_1} - \\ & - \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_2} x_2 RT d \ln \frac{I_2 x_3}{I_3 x_2} . \end{aligned} \quad (15)$$

Die Anwendung von (15) setzt die Kenntnis von μ_3^E im Zweistoff-System 1—3 voraus. Ist hingegen μ_3^E im Zweistoff-System 2—3 bekannt, so differenziert man μ_3^E Gl. (10) zweckmäßigerweise nach x_1 bei konstantem x_3 und erhält dann:

$$\begin{aligned} \mu_3^E(x_1, x_2, x_3) = & \mu_3^E(0, 1-x_3, x_3) - \int_{\substack{x_1=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_1} x_1 RT d \ln \frac{I_1 x_3}{I_3 x_1} - \\ & - \int_{\substack{x_1=0 \\ (x_3=\text{const})}}^{x_1} x_2 RT d \ln \frac{I_2 x_3}{I_3 x_2} . \end{aligned} \quad (16)$$

In vollkommen analoger Weise können Ausdrücke für die chemischen Zusatzpotentiale entlang der Konzentrationsschnitte $x_1 = \text{const}$ und $x_2 = \text{const}$ abgeleitet werden.

2. Konzentrationsschnitt bei konstantem Verhältnis zweier Molenbrüche

Geht man von (5) aus und differenziert beispielsweise bei konstantem Verhältnis x_1/x_3 nach x_2 , so erhält man:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3} = \frac{1}{1 + \frac{x_3}{x_1}} (\mu_2^E - \mu_1^E) + \frac{1}{1 + \frac{x_1}{x_3}} (\mu_2^E - \mu_3^E) . \quad (17)$$

Ersetzt man die Differenzen der chemischen Potentiale auf der rechten Seite von (17) durch (4), so gelangt man zu:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2}\right)_{x_1/x_3} = \frac{1}{1 + \frac{x_3}{x_1}} RT \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} + \frac{1}{1 + \frac{x_1}{x_3}} RT \ln \frac{I_2 x_3}{I_3 x_2} + C_{x_1/x_3}. \quad (18)$$

Die Konstante C_{x_1/x_3} ist durch die Bedingung

$$\begin{aligned} \Delta G^E(x'_1, 0, x'_3) + \frac{1}{1 + \frac{x_3}{x_1}} \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2=1} RT \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} dx_2 + \\ + \frac{1}{1 + \frac{x_1}{x_3}} \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2=1} RT \ln \frac{I_2 x_3}{I_3 x_2} dx_2 + C_{x_1/x_3} = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

bestimmt (x_i bedeutet den Molenbruch der Komponente i im Zweistoffsystem). Die Ermittlung von C_{x_1/x_3} nach (19) setzt die Kenntnis von ΔG^E im Zweistoff-System 1—3 voraus. C_{x_1/x_3} kann aber auch aus den Konstanten $C_{1,2}$ und $C_{3,2}$ berechnet werden. Ist C_{x_1/x_3} bekannt, so erhält man $\Delta G^E(x_1, x_2, x_3)$ durch Integration entlang des Schnittes $\frac{x_1}{x_3} = \text{const}$. Mit bekanntem $\Delta G^E(x_1, x_2, x_3)$ und $\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2}\right)_{x_1/x_3}$ gelangt man zum chemischen Zusatzpotential der Komponente 2 ($i=2$) auf Grund der Beziehung

$$\mu_i^E = \Delta G^E + (1 - x_i) \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i}\right)_{x_j/x_k}. \quad (20)$$

Um zu μ_1^E und μ_3^E nach diesem Verfahren zu gelangen, bedarf es Konzentrationsschnitte bei konstantem Molverhältnis x_2/x_3 bzw. x_1/x_2 . Die chemischen Zusatzpotentiale lassen sich jedoch auch noch auf folgende Weise aus Meßpunkten entlang des Konzentrationsschnittes $x_1/x_3 = \text{const}$ gewinnen:

Differenziert man μ_1^E , Gl. (20), bei konstantem x_1/x_3 nach x_2 und bedient sich der Gl. (4), so erhält man nach Integration

$$\begin{aligned} \mu_1^E(x_1, x_2, x_3) = \mu_1^E(x'_1, 0, x'_3) + \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2} x_2 RT d \ln \frac{I_1 x_2}{I_2 x_1} + \\ + \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2} x_3 RT d \ln \frac{I_1 x_3}{I_3 x_1}. \end{aligned} \quad (21)$$

Auf gleichem Wege erhält man auch eine weitere Beziehung für μ_2^E :

$$\mu_2^E(x_1, x_2, x_3) = \int_{\substack{x_1=1 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2} x_1 RT \, d \ln \frac{I_2 x_1}{I_1 x_2} + \int_{\substack{x_2=1 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_2} x_3 RT \, d \ln \frac{I_2 x_3}{I_3 x_2}. \quad (22)$$

μ_3^E ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mu_3^E(x_1, x_2, x_3) &= \mu_3^E(x'_1, 0, x'_3) + \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_3} x_1 RT \, d \ln \frac{I_3 x_1}{I_1 x_3} + \\ &+ \int_{\substack{x_2=0 \\ (x_1/x_3=\text{const})}}^{x_3} x_2 RT \, d \ln \frac{I_3 x_2}{I_2 x_3}. \end{aligned} \quad (23)$$

Analoge Beziehungen können für die anderen Konzentrationschnitte bei einem konstanten Molverhältnis abgeleitet werden.

In vollkommen analoger Weise zu den hier angegebenen Beziehungen für ΔG^E und μ_i^E , können, ausgehend von

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \left(\frac{\mu_i^E}{T} \right), \quad (24)$$

Gleichungen für die Bestimmung der Mischungswärme ΔH und der partiellen molaren Mischungswärmen $\Delta \bar{H}_i$ abgeleitet werden.

Auch die Methode zur Bestimmung der chemischen Potentiale durch Messung der Ionenstromintensitäten der im Dampfraum über der kondensierten Mischphase auftretenden homo- oder heteronuklearen zweiatomigen Moleküle ist in einfacher Weise auf Dreistoffsysteme übertragbar.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, danken wir für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei auch an dieser Stelle für die Bereitstellung der massenspektrometrischen Ausrüstung gedankt.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Dr. G. R. Belton, School of Metallurgy and Materials Science, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, USA, hat uns freundlicherweise mitgeteilt, daß auch er eine Methode zur Ermittlung thermodynamischer Aktivitäten in Dreistoffsystemen auf Grund massenspektrometrischer Daten entwickelt hat.