

Die molare freie Zusatzenthalpie am kritischen Entmischungspunkt als Kriterium für Modelltheorien flüssiger Mischungen *

Friedrich Becker, Michael Kiefer und Peter Rhensius

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 31 a, 602–610 [1976]; eingegangen am 30. März 1976)

Molar Excess Free Energy at the Critical Solution Point as a Criterion of Model Theories for Liquid Mixtures

Theoretical expressions of G^E/RT for symmetric and unsymmetric binary liquid mixtures, as proposed by Guggenheim, Redlich and Kister, van Laar, Renon and Prausnitz, are compared with the equilibrium model theory which we have developed some years ago, with respect to their predictions of G_c^E/RT_c , and its dependence on the number of nearest neighbours, on the critical mole fraction, and on other model parameters. Equilibrium models allow discussion of critical mixing by means of a relation between the two equilibrium constants used. This is done for two typical examples: Mutual unspecific solvation of both components, coupled with (1) unsymmetric self-association, and (2) unsymmetric specific solvation. A discussion of phase separation at negative values of G_c^E/RT_c is given.

Von theoretischen Ansätzen, die den Verlauf der thermodynamischen Zusatzfunktionen binärer flüssiger Mischungen als Funktionen des Molenbruchs beschreiben, ist zu fordern, daß sie auch das Gleichgewichtsverhalten flüssig-flüssig, d. h. die Möglichkeit eines Zerfalls in zwei koexistente flüssige Phasen, wiedergeben. Die Bedingungen für das Auftreten eines kritischen Entmischungspunktes lauten:

$$(\partial^2 G^M / \partial N^2)_{p,T} = 0 \quad \text{und} \quad (\partial^3 G^M / \partial N^3)_{p,T} = 0, \quad (1)$$

d. h. die zweite und dritte Ableitung der molaren freien Mischungsenthalpie nach dem analytischen Molenbruch N ($N = N_A^0$; $1 - N = N_B^0$) müssen gleichzeitig verschwinden. Enthalten die Ansätze für G^M/RT ,

$$G^M/RT = G_{id}^M/RT + G^E/RT, \quad (2)$$

mit

$$G_{id}^M/RT = N \ln N + (1 - N) \ln(1 - N) \quad (\text{Idealanteil}), \quad (3)$$

$$G^E/RT = G^E(N, A, B)/RT \quad (\text{Zusatzanteil}) \quad (4)$$

außer N noch zwei weitere Parameter A und B als unabhängige Variable, so werden durch die Bedingungsgleichungen (1) am kritischen Entmischungspunkt (k. P.) zwei dieser Variablen festgelegt. Man kann also, indem man z. B. den Parameter B_c (Index c = kritisch) als unabhängige Variable

wählt, die Bedingungen für einen k. P. in Form der Funktionen

$$N_c = f(B_c) \quad \text{und} \quad A_c = f(B_c) \quad (5)$$

darstellen. Für jedes Wertetripel N_c, A_c, B_c hat die molare freie Zusatzenthalpie G_c^E einen eindeutigen Wert, so daß die Beschreibung der flüssig-flüssig-Entmischung auch in Form der Funktionen

$$G_c^E/RT_c = f(B_c) \quad \text{oder} \quad G_c^E/RT_c = f(N_c) \quad (6)$$

erfolgen kann. Da der k. P. noch zum Homogenitätsbereich der Mischung gehört, darf G_c^E/RT_c den Betrag von G_{id}^M/RT_c nach Gl. (3) niemals überschreiten, da sonst in unmittelbarer Nachbarschaft des k. P. kein homogener Zustand der flüssigen Mischung möglich wäre. Es existiert also für G_c^E/RT_c eine obere Grenze, die bei binären Mischungen durch

$$G_c^E/RT_c < |N_c \ln N_c + (1 - N_c) \ln(1 - N_c)| \quad (7)$$

gegeben ist. Andererseits stellt die vom Modell erreichte Annäherung an diese obere Grenze ein Maß für die Stabilität dar, welche dieses Modell der flüssigen Mischung gegenüber einem Phasenzersfall verleiht.

Wegen der zu ihrer Berechnung erforderlichen 2- bzw. 3maligen Differentiation nach dem Molenbruch machen sich etwaige Modellfehler im Verlauf der Funktionen (5) bzw. (6) besonders empfindlich bemerkbar. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit ein Vergleich zwischen einigen in der Literatur häufig verwendeten Modellansätzen für G^E/RT und den von uns entwickelten Gleichgewichtsmodel-

* Auszugsweise vorgetragen auf der „Dense Fluid Mixtures Discussion“, Oxford University, Oxford, England, 9.–10. April 1975.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Friedrich Becker, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 11, D-6000 Frankfurt (Main).



len ¹⁻³ hinsichtlich ihrer Aussagen über den Verlauf von G_c^E/RT_c bzw. von N_c vorgenommen werden.

1. Symmetrische Mischungen

Enthält der Ansatz für G^E/RT außer N nur noch einen einzigen Parameter A , so werden sowohl N_c wie A_c durch die Bedingungen (1) eindeutig festgelegt. Als einzig möglicher Wert für N_c kommt praktisch nur $N_c = 1/2$ in Frage, d. h. man hat es zwangsläufig mit „symmetrischen“ Mischungen zu tun, deren thermodynamische Zusatzfunktionen eine symmetrische Abhängigkeit vom Molenbruch aufweisen. Am bekanntesten ist der sog. „Portersche Ansatz“ ⁴:

$$G^E/RT = A_0 \cdot N(1 - N). \quad (8)$$

Hier ergibt die Anwendung der Bedingungen (1) für einen k. P.:

$$N_c = 1/2; \quad A_0^c = 2; \quad G_c^E/RT_c = 1/2, \quad (9)$$

d. h. der Phasenzerrfall tritt ein, wenn G^E/RT ca. 72% des theoretischen Maximalwertes erreicht hat.

Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung der „quasi-chemischen“ Näherung auf das Gittermodell für flüssige Mischungen nach Guggenheim ^{5, 6}, in der für symmetrische Mischungen ausgearbeiteten Form. Der Ansatz für F^E/RT enthält den Energieparameter w für die Paar-Wechselwirkungen,

$$w = w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2, \quad (10)$$

die Koordinationszahl z des Gitters und den Molenbruch N :

$$F^E/RT = f(w, z, N).$$

Die Anwendungen der Bedingungen (1) für einen k. P. ermöglicht eine Elimination von N und w , so daß lediglich z als unabhängige Variable verbleibt. Für die symmetrische Mischung mit $N_c = 1/2$ ergibt sich

$$\begin{aligned} w_c/RT_c &= z \ln[z/(z-2)]; \\ F_c^E/RT_c &= (z/2) \ln[z/(z-1)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Formeln (11) sind auf den Fall $z=2$ (lineare Kette von Gitterpunkten) nicht anwendbar; auch der Fall $z=3$ ergibt kein räumliches Gitter, sondern nur ein ebenes Netz und ist deshalb auszuschließen. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, nimmt F_c^E/RT_c mit wachsendem z monoton ab und nähert sich mit $z \rightarrow \infty$ dem Wert $1/2$. Dieses Verhalten widerspricht eigentlich den Voraussetzungen des Modells, wonach bei Gleichwertigkeit der nächsten Nachbarn

Tab. 1. Energieparameter und molare freie Zusatzenergie am kritischen Entmischungspunkt für das Gittermodell symmetrischer flüssiger Mischungen in der quasi-chemischen Näherung nach Guggenheim ^{5, 6}.

z	w_c/RT_c	F_c^E/RT_c	z	w_c/RT_c	F_c^E/RT_c
3	3,2958	0,6082	8	2,3015	0,5341
4	2,7726	0,5754	12	2,1878	0,5221
6	2,4328	0,5470	∞	2,0000	0,5000

die Stabilität der Mischung gegenüber Phasenzerrfall mit der Zahl dieser nächsten Nachbarn zunehmen und nicht abnehmen sollte.

Die von uns entwickelten Gleichgewichtsmodelle ¹⁻³ benützen kein Gitter, sondern behandeln die Wechselwirkungen eines jeden Moleküls mit seinen z nächsten Nachbarn in Form von Austauschgleichgewichten zwischen „Nächstnachbarkomplexen“, auf welche das ideale Massenwirkungsgesetz angewandt wird. Es gibt $(z+2)$ Nächstnachbarkomplexe $A_i B_{z+1-i}$ ($i=0, 1, 2, \dots, z+1$) aus je $(z+1)$ Molekülen A, B mit jeweils $z(z+1)/2$ Paar-Wechselwirkungen. Die statistischen Gewichte der einzelnen Komplexe sind gleich den Binomialkoeffizienten von $(A+B)^{(z+1)}$. Dem Vermischungsprozeß entspricht im Modell die Bildung „gemischter“ Nächstnachbarkomplexe $A_j B_{z+1-j}$ ($j=1, 2, \dots, z$), von denen es z verschiedene gibt. Die Gleichgewichtseinstellung wird durch eine Anzahl von Austauschgleichgewichten des Typs

$$\begin{aligned} A_{k+2} B_{z-1-k} + A_k B_{z+1-k} \\ = 2 A_{k+1} B_{z-k} \quad [k=0, 1, 2, \dots, (z-1)] \end{aligned} \quad (12)$$

beschrieben; der vollständige Satz besteht aus z unabhängigen solchen Gleichgewichtsbeziehungen. Die im Ansatz für G^E/RT benützten Parameter sind die Gleichgewichtskonstanten der Austauschgleichgewichte (12); außerdem werden die in den Temperaturkoeffizienten dieser Gleichgewichtskonstanten auftretenden Energieparameter benützt. Diese Parameter sind insofern interpretierbar, als sie eine Berechnung der Konzentrationen aller im Modell berücksichtigten Nächstnachbarkomplexe – und damit der Abweichung der tatsächlichen von der statistischen Verteilung der Moleküle – als Funktion des analytischen Molenbruchs und der Temperatur erlauben.

Wesentlicher Gesichtspunkt, der unsere Modelle von den bekannten „chemischen“ Modellen für flüssige Mischungen – etwa vom Modell der „ideal assoziierten Mischung“ nach Prigogine ⁷ – unter-

scheidet, ist die Kopplung zwischen einem „chemischen“ und einem „statistischen“ Gleichgewicht im Ansatz für G^E/RT . Hierin ist gewissermaßen ein Versuch zu sehen, das für homogene Phasen gültige Massenwirkungsgesetz, das in seiner ursprünglichen Form keinen Unterschied zwischen der Gasphase und kondensierten Phasen macht, derart zu modifizieren, daß es den Besonderheiten der Gleichgewichtseinstellung in flüssigen Mischungen, d. h. in unverdünnten Systemen, Rechnung zu tragen vermag.

Der Ansatz für G^E/RT für ein symmetrisches System enthält (für alle z) im einfachsten Fall nur eine einzige Gleichgewichtskonstante K als Parameter. Berücksichtigt man nur einen nächsten Nachbarn, d. h. ist $z=1$, so ist die molare freie Bildungsenthalpie des „Nächstnachbarkomplexes“ AB durch

$$\Delta G_{AB} = -RT \ln K \quad (13)$$

gegeben. Multiplizieren wir diese Größe mit dem halben „chemischen“ Molenbruch N_{AB} , wie er durch das Austauschgleichgewicht

$$1/2 A - A + 1/2 B - B = A - B \quad (14)$$

gegeben ist,

$$[G^E/RT]_{ch} = -1/2 N_{AB} \cdot \ln K, \quad (15)$$

so besitzt dieser Ansatz weder einen kritischen Entmischungspunkt, noch den richtigen Grenzwert für $K \rightarrow 0$ (vgl. ¹). Eine brauchbare Lösung muß berücksichtigen, daß

1. sämtliche in der Mischung vorhandenen Nachbarpaare A–B in derselben Weise zu G^E beitragen, unabhängig, ob sie ihre Existenz einem „chemischen“ oder einem „statistischen“ Gleichgewicht verdanken,

2. eine homogene flüssige Mischung auch bei Fehlen jeglicher „chemischer Triebkraft“ allein aufgrund der damit verbundenen Entropiezunahme das Bestreben hat, den Zustand statistischer Verteilung der Moleküle einzunehmen. Vermischt man verdünnte Lösungen von A und B, so ist die statistische Wahrscheinlichkeit der Bildung von A-B-Paaren so gering, daß sie gegenüber dem Einfluß des chemischen Gleichgewichtes vernachlässigt werden kann.

Aus diesem Grund können die Einstellung des „chemischen“ und des „statistischen“ Gleichgewichts in flüssigen Mischungen als unabhängige Vorgänge angesehen werden, die additiv zur Bildung der

Nachbarpaare A–B beitragen, d. h. Gl. (15) ist durch

$$[G^E/RT]_{st} = -N(1-N) \ln K \quad (16)$$

zu ergänzen, wobei $N(1-N)$ den halben statistischen Molenbruch der A-B-Paare darstellt. Bei beschränkter Mischbarkeit ist das statistische Gleichgewicht natürlich nur auf den jeweiligen Homogenitätsbereich anwendbar. Der vollständige Ansatz für G^E/RT lautet somit nach Gl. (15) und (16):

$$G^E/RT = -[1/2 N_{AB} + \tau \cdot N(1-N)] \ln K. \quad (17)$$

Offen bleibt noch die Frage, ob der Gewichtungsfaktor τ , mit dem das statistische Gleichgewicht (16) in den Überlagerungsansatz (17) eingeht, den Wert Eins oder einen davon abweichenden Wert besitzt.

Eine Möglichkeit zur Festlegung des Zahlenwertes von τ ergibt sich aus der Forderung, daß die resultierende Mischung maximale Stabilität gegenüber einem Phasenzerrfall erhalten soll. Dadurch werden die beiden Bedingungen (1) durch die dritte Bedingung

$$(1/RT_c) (\partial G_c^E / \partial \tau)_{p,T,N} = 0 \quad (18)$$

ergänzt, so daß alle 3 Parameter N , K und τ des Ansatzes (17) am k. P. einen festen Wert besitzen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der auf diese Weise

Tab. 2. Gleichgewichtsmodelle für symmetrische Mischungen. Aus den Bedingungen für einen kritischen Entmischungspunkt berechnete Werte von K_c , τ_c und G_c^E/RT_c für $z=1$ bis 6 ($N_c=1/2$).

z	K_c	τ_c	G_c^E/RT_c	% von $\ln 2$
1	0,190 875	1,016 755	0,553 695	79,88
2	0,124 622	0,756 168	0,582 753	84,05
3	0,220 817	0,672 875	0,602 448	86,91
4	0,307 022	0,634 664	0,617 608	89,10
5	0,380 210	0,614 468	0,629 854	90,87
6	0,441 570	0,603 130	0,640 118	92,35

für die einparametrischen Gleichgewichtsmodelle $z=1$ bis $z=6$ berechneten Werte von K_c , τ_c und G_c^E/RT_c mit $N_c=1/2$. Erwartungsgemäß wächst G_c^E/RT_c monoton mit z und nähert sich für $z \rightarrow \infty$ vermutlich dem maximal möglichen Wert $\ln 2 = 0,693 15$. Allerdings erreichen auch reale Flüssigkeiten nicht den maximal möglichen Wert von G_c^E/RT_c . Aus den wenigen vorliegenden Meßdaten (vgl. ¹) ist zu folgern, daß ein Phasenzerrfall bereits bei etwa 80% des Maximalwertes von G_c^E/RT_c eintritt.

Eine mögliche Interpretation für die Tatsache, daß die aus der Bedingung (18) errechneten Werte

von τ_c mit wachsendem z abnehmen und sich dabei vermutlich mit $z \rightarrow \infty$ dem Grenzwert $1/2$ nähern, liefert folgende Überlegung. Dem „statistischen Gleichgewicht“ entspricht vom Standpunkt des Modells die ideale Vermischung aller (d. h. mit Berücksichtigung ihrer statistischen Gewichte) vorhandenen $2^{(z+1)}$ Nächstnachbarkomplexe; die freie Mischungsenthalpie dieses Prozesses errechnet sich zu

$$[G_{\text{id}}^M/RT]^* = (z+1) [N \ln N + (1-N) \ln(1-N)] \quad (19)$$

Die Abhängigkeit von z ist also in dem Faktor $(z+1)$ enthalten; dieser erscheint in den Endformeln für G^E/RT nicht, weil sich G^E/RT auf 1 Mol Mischung aus den analytischen Komponenten A und B, und nicht auf 1 Mol Nächstnachbarkomplexe aus jeweils $(z+1)$ Molekülen bezieht. Die Abhängigkeit des „chemischen Gleichgewichts“ von z ist einerseits in der Zahl z der voneinander unabhängigen Austauschgleichgewichte (12), andererseits in der Zahl z der dabei gebildeten „gemischten“ Nächstnachbarkomplexe $A_j B_{z+1-j}$ ($j=1, 2, \dots, z$) von unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten. Es ist also gewissermaßen die „Triebkraft“ für die Einstellung des statistischen Gleichgewichts proportional $(z+1)$, diejenige für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts proportional $2z$, so daß der Gewichtungsfaktor des statistischen Gleichgewichts

$$\tau = (z+1)/2z \quad (z=1, 2, 3 \dots) \quad (20)$$

lautet, wenn man denjenigen des chemischen Gleichgewichts gleich Eins setzt. Die Gewichtungsfaktoren τ nach Gl. (20) unterscheiden sich nur geringfügig von den mittels der Bedingung (18) errechneten Werten τ_c . Tabelle 3 enthält zum Vergleich die für symmetrische Mischungen $z=1$ bis $z=6$ aus den Bedingungen (1) zusammen mit τ nach Gl. (19) errechneten Werte von K_c und G_c^E/RT_c .

Tab. 3. Gleichgewichtsmodelle für symmetrische Mischungen. Aus den Bedingungen für einen kritischen Entmischungspunkt mit τ nach Gl. (20) berechnete Werte für K_c und G_c^E/RT_c ($N_c=1/2$).

z	K_c	τ	G_c^E/RT_c	% von $\ln 2$
1	0,184 909	1	0,553 674	79,88
2	0,121 808	3/4	0,582 558	84,05
3	0,215 978	2/3	0,602 407	86,91
4	0,296 634	5/8	0,617 387	89,07
5	0,360 503	3/5	0,628 874	90,73
6	0,408 983	7/12	0,636 772	91,87

2. Unsymmetrische Mischungen

Unsymmetrische Ansätze für G^E/RT enthalten außer N mindestens zwei Modellparameter als unabhängige Variable, so daß bei Anwendung der Bedingungen (1) einer davon als unabhängige Variable übrigbleibt. Bei komplizierten Ansätzen für G^E/RT ist eine Auflösung des Gleichungssystems (1) nach dem Eliminationsverfahren nicht möglich, so daß numerische Rechenverfahren angewandt werden müssen. Hierbei handelt es sich um eine simultane Nullstellensuche, wobei die Wertebereiche der Variablen in der Regel aus physikalischen Gründen eingeschränkt sind.

a) Ansatz nach Redlich und Kister⁸

Wir untersuchen diesen Ansatz in der 3-parametrischen Form

$$G^E/RT = N(1-N) [A_0 + A_1(2N-1) + A_2(2N-1)^2] \quad (21)$$

Im Falle $A_1=0$ läßt sich das Gleichungssystem (1) analytisch lösen; die Resultate lauten:

$$\begin{aligned} G_c^E/RT_c &= \{11 - 1/[N_c(1-N_c)]\}/12 \\ A_0^c &= \{1 - 5/[48 N_c(1-N_c)]\}/[N_c(1-N_c)]; \\ A_2^c &= 1/[48 N_c^2(1-N_c)^2]. \end{aligned} \quad (22)$$

Wie aus Abb. 1, Kurve I, hervorgeht, hat die Funktion $G_c^E/RT_c = f_c(A_2^c)$ bei $A_2^c=1/3$ einen Extremwert mit $G_c^E/RT_c=7/12$, $N_c=1/2$ und $A_0^c=7/3$. Für jedes $A_2^c > 1/3$ gibt es zwei symmetrisch zu $N_c=1/2$ gelegene Lösungen N_c , die sich mit wach-

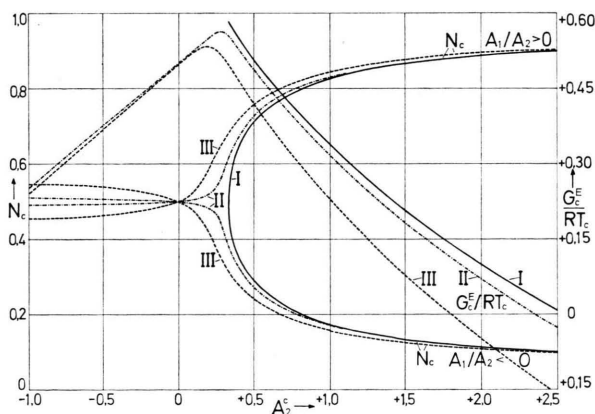


Abb. 1. Ansatz nach Redlich u. Kister⁸, Gleichung (21). Bedingungen für einen kritischen Entmischungspunkt. Funktionen $G_c^E/RT_c = f(A_2^c)$ und $N_c = f(A_2^c)$. Kurve I: $A_1=0$; Kurve II: $A_1 = \pm 0,1 A_2$; Kurve III: $A_1 = \pm 0,5 A_2$.

sendem A_2^c den Rändern des Molenbruchbereiches nähern. Für $N_c(1 - N_c) < 1/11$ wird G_c^E/RT_c negativ. Der Verlauf der Funktion $G_c^E/RT_c = f(N_c)$ ist in Abb. 4, Kurve II, wiedergegeben. Ist $A_2^c < 1/3$, so gibt es nur die Lösungen $N_c = 1/2$ und $G_c^E/RT_c = 1/2$, identisch mit Gleichung (9). Der Fall $A_1 = 0$ liefert, wie aus Abb. 1, Kurven II und III hervorgeht, die Grenzkurven, denen sich die Funktionen $G_c^E/RT_c = f(A_2^c)$ und $N_c = f(A_2^c)$ für A_1 mit kleiner werdendem $|A_1|$ nähern. Wegen der Invarianz von G_c^E/RT_c und des spiegelbildlichen Verhaltens von N_c gegenüber einem Vorzeichenwechsel von A_1 bedeutet diese Operation lediglich eine Vertauschung von A und B, und nicht eine Änderung des Typs der A-B-Wechselwirkung.

b) Ansatz von van Laar⁹

Wir verwenden den 2-parametrischen Ansatz in der Form

$$G^E/RT = A \cdot N(1 - N) / [N + B(1 - N)] \quad (23)$$

Auch hier läßt sich das Gleichungssystem (1) analytisch lösen:

$$\begin{aligned} G_c^E/RT_c &= 9 N_c(1 - N_c) / [2(1 + N_c)(2 - N_c)], \\ A_c &= 27 N_c / [2(1 + N_c)(2 - N_c)]; \quad (24) \\ B_c &= N_c(2 - N_c) / (1 - N_c^2). \end{aligned}$$

Die Funktion $G_c^E/RT_c = f(N_c)$ (Abb. 4, Kurve III) ist symmetrisch und hat ein Maximum bei $G_c^E/RT_c = 1/2$. Für $N_c = 0$ und $N_c = 1$ hat G_c^E/RT_c den Wert Null. Eine solche Verschiebung von N_c bis an den Rand des Molenbruchbereiches bei experimentell realisierbaren Werten von G_c^E/RT_c ist sicher unrealistisch. Außerdem schränkt die Symmetrie der Funktion $G_c^E/RT_c = f(N_c)$ das Anpassungsvermögen des Ansatzes (23) ein.

c) Ansatz nach Renon¹⁰, Prausnitz u. Scott

Um deutlich zu machen, daß in diesem, aus der „non-random two-liquid“-Theorie (NRTL) hervorgegangenen Ansatz für G^E/RT aus Symmetriegründen nur 3 von den 4 benützten Parametern wirklich unabhängig sind, schreiben wir ihn in der Form

$$\begin{aligned} G^E/RT &= N(1 - N) \quad (25) \\ &\cdot \left\{ \frac{A e^{-\alpha A}}{e^{-\alpha A} + N(1 - e^{-\alpha A})} + \frac{B e^{-\alpha B}}{1 - N(1 - e^{-\alpha B})} \right\} \end{aligned}$$

mit den 3 Parametern α , A und B . Bei der Lösung der Bedingungsgleichungen (1) für einen k. P. wäh-

len wir A_c als unabhängige Variable, bei vorgegebenem festem Verhältnis A_c/B_c . Der Extremwert von G_c^E/RT_c liegt stets bei $G_c^E/RT_c = 1/2$ und $N_c = 1/2$. Die Funktion $G_c^E/RT_c = f(N_c)$, vgl. Abb. 4, Kurve IV, verläuft jedoch im Gegensatz zu den bisher behandelten Ansätzen unsymmetrisch. Auf der Seite $N_c > 1/2$ nähert sie sich weitgehend der Kurve III des van Laarschen Ansatzes, während sie auf der Seite $N_c < 1/2$ sich erst bei negativen Werten von G_c^E/RT_c dem Rand des Molenbruchbereiches nähert. Diese Unsymmetrie verleiht dem Ansatz von Renon ein größeres Anpassungsvermögen gegenüber verschiedenartigen Typen von A-B-Wechselwirkungen.

d) Gleichgewichtsmodelle $z = 4$

Es sollen zwei Grundtypen von Gleichgewichtsmodellen betrachtet werden, in deren G^E -Ansätzen zwei Gleichgewichtskonstanten, K und q , als Parameter enthalten sind. Sie erlauben es, zwei unterschiedliche Wechselwirkungstypen zu berücksichtigen. In beiden Fällen soll der erste Wechselwirkungstyp die unspezifische, symmetrische gegenseitige Solvation von A und B sein, wobei die Symmetrie dadurch zustandekommt, daß sich beide Molekülarten hinsichtlich der maximalen Zahl der Paar-Wechselwirkungen dieses Typs nicht unterscheiden. Dieser Vorgang wird durch Austauschgleichgewichte nach Gl. (12) mit der Gleichgewichtskonstanten K charakterisiert. Damit gekoppelt ist:

Fall I: Eine Eigenassoziation der Komponente A, charakterisiert durch die Gleichgewichtskonstante q in der Weise, daß jeweils der Bruchteil $q/(1 + q)$ der Komponente A im assoziierten Zustand vorliegt, und außerdem der Abbau der Eigenassoziation von A in dem Maße erfolgt, in dem auf Zusatz von B die Kontaktpaare A-A in den Nächstnachbarkomplexen durch Kontaktpaare A-B ersetzt werden. Der Ansatz für G^E/RT lautet in diesem Fall:

$$\begin{aligned} G^E/RT &= -2 \ln K [0,2 N^* + \tau N(1 - N)] \\ &+ 0,2 \cdot [q \ln q / (1 + q)] [N^{**} + \tau N(1 - N) \\ &\quad \cdot (4 - 3N)], \quad (26) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} N^* &= N_{A_4B} + 1,5(N_{A_3B_2} + N_{A_2B_3}) + N_{AB_4}, \\ N^{**} &= 0,2[N_{A_4B} + 3N_{A_3B_2} + 4,5N_{A_2B_3} + 4N_{AB_4}]. \end{aligned}$$

Der K -abhängige Anteil entspricht – bis auf den Gewichtungsfaktor τ – dem in¹ beschriebenen Ansatz. Im q -abhängigen Anteil sind die Nächstnachbarkom-

plexe zusätzlich mit den Gewichtungsfaktoren 0,2 – 0,4 – 0,6 – 0,8 versehen, womit impliziert ist, daß ihr Beitrag zur Entassoziaton von A dem Anteil an B-Molekülen in diesen Komplexen proportional ist. Die Unsymmetrie des Ansatzes (26) geht am deutlichsten aus den Grenzsteigungen von G^E/RT hervor:

$$\begin{aligned} (1/RT) (dG^E/dN)_{N=0} &= -4 \ln K + (8/5) [\varrho \ln \varrho / (1 + \varrho)], \\ (1/RT) (dG^E/dN)_{N=1} &= +4 \ln K - (2/5) [\varrho \ln \varrho / (1 + \varrho)]. \end{aligned} \quad (27)$$

Ist $\varrho > 1$, so ist die Steigung von G^E/RT auf der Seite $N \rightarrow 0$ stärker positiv bzw. weniger negativ als der negative Wert der Steigung auf der Seite $N \rightarrow 1$, weil der Abbau der Eigenassoziation von A ein endothermer Prozeß ist, der mit zunehmender Verdünnung durch B fortschreitet. Ohne Hinzunahme eines weiteren Parameters sind Varianten dieses Ansatzes dadurch möglich, daß man die Abstufung des Abbaus der Eigenassoziation von A in den Komplexen $A_4B - A_3B_2 - A_2B_3 - AB_4$ in anderer Weise als in Gl. (26) vornimmt, um hierdurch dem Vorliegen einer stärkeren bzw. schwächeren Eigenassoziation von A besser als durch die Variation von ϱ alleine Rechnung zu tragen. Der Verlauf der Funktionen

$$\begin{aligned} \ln K_c &= f(\ln \varrho_c); \quad G_c^E/RT_c = f(\ln \varrho_c); \\ N_c &= f(\ln \varrho_c), \end{aligned} \quad (28)$$

wie er sich durch Anwendung der Bedingungen (1) auf Gl. (26) mittels einer simultanen Nullstellensuche errechnet, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die beiden ersten Funktionen (28) für den analogen Fall einer symmetrischen Eigenassoziation beider Komponenten A und B eingezeichnet. Da hier die Bedingung $\partial^3 G^M / \partial N^3 = 0$ an der Stelle $N_c = 1/2$ stets erfüllt ist, genügt die einfache Nullstellensuche $\partial^2 G^M / \partial N^2 = 0$ für $N_c = 1/2$, wodurch sich der Aufwand an Rechenarbeit ganz erheblich vermindert.

Die Kurve $\ln K_c = f(\ln \varrho_c)$ stellt den Verlauf der Entmischungsgrenze in der (K, ϱ) -Ebene dar; oberhalb der Kurve ist das System homogen, darunter heterogen. Charakteristisch für Gleichgewichtsmodelle mit Eigenassoziation einer oder beider Komponenten ist das Minimum der Funktion $\ln K_c = f(\ln \varrho_c)$, welches die Möglichkeit des Auftretens von zwei getrennten Entmischungsgebieten in einem sol-

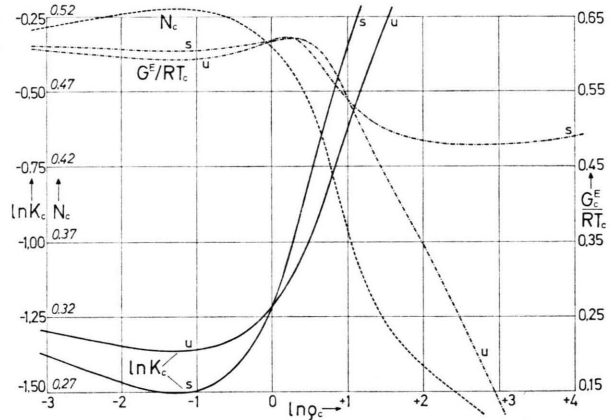


Abb. 2. Gleichgewichtsmodell $z=4$, Kopplung von Solvata-tion und Eigenassoziation nach Gl. (26): (s) symmetrische Eigenassoziation von A und B, (u) einseitige Eigenassozia-tion von A. Bedingungen für einen kritischen Entmischungs-punkt: Verlauf der Funktionen $\ln K_c = f(\ln \varrho_c)$; $G_c^E/RT_c = f(\ln \varrho_c)$ und $N_c = f(\ln \varrho_c)$.

chen System impliziert (vgl. ²). Allerdings läßt der Kurvenverlauf auch erkennen, daß hierfür ganz bestimmte, experimentell nicht leicht zu realisierende Voraussetzungen bezüglich der Beträge und der Temperaturkoeffizienten beider Gleichgewichtskonstanten erfüllt sein müssen. Daß K_c für $\varrho_c > 1$ mit wachsendem ϱ_c steigt, bedeutet, daß bei zunehmender Eigenassoziation eine immer bessere gegenseitige Solvata-tion von A und B erforderlich ist, um die Mischung homogen zu halten. Ist $\varrho_c < 1$, so verschiebt sich N_c aus der Mitte zu höheren A-Konzentrationen, jedoch bleibt diese Verschiebung klein. Dagegen findet bei großen ϱ -Werten eine immer stärkere Verschiebung von N_c zu höheren B-Konzentrationen statt. Die Veränderungen von G_c^E/RT_c gehen mit denen von N_c nur zum Teil parallel. Negative Werte erreicht G_c^E/RT_c erst bei sehr großen, kaum noch realistischen Werten von ϱ_c . Der Verlauf der Funktion $G_c^E/RT_c = f(N_c)$ ist in Abb. 4, Kurve V, wiedergegeben. Abgesehen von der besseren Approximation an den theoretischen Maximalwert besteht hier der Unterschied gegenüber den anderen Modellen in der ausgeprägten Unsymmetrie und in dem erheblich verkleinerten Spielraum für die Variation von N_c . Dies stimmt insofern mit der Erfahrung überein, als auch bei stark unsymmetrischen Mischungen der kritische Entmischungs-punkt nicht an den Rand des Molenbruchbereichs rückt.

Fall II: Der unspezifischen gegenseitigen Solva-tion von A und B überlagert sich eine spezifische

A-B-Wechselwirkung derart, daß jeweils der Bruchteil $\varrho/(1+\varrho)$ der A-B-Paare in dieser Form vorliegt. Eine Unsymmetrie resultiert, wenn man außerdem annimmt, daß A solche spezifischen A-B-Paare mit maximal vier B-Molekülen bilden kann, B jedoch nur mit einem einzigen A-Molekül. Der unter diesen Voraussetzungen hergeleitete Ansatz für G^E/RT unterscheidet sich von Gl. (26) nur durch das Vorzeichen des ϱ -abhängigen Gliedes; auch in den Grenzsteigungen von G^E/RT nach Gl. (27) kehrt sich lediglich das Vorzeichen des ϱ -Anteils um. Ist $\varrho > 1$, so hat nunmehr G^E/RT auf der Seite $N \rightarrow 0$ die größere negative bzw. geringere positive Steigung, weil die Besetzung der spezifischen Kontaktstellen von A mit wachsendem Anteil von B in der Mischung zunimmt. Natürlich gibt es noch andere Möglichkeiten, Unterschiede in der Zahl der spezifischen Kontaktstellen von A und B zu berücksichtigen, um dem Ansatz für G^E/RT in konkreten Fällen eine verbesserte Anpassungsfähigkeit zu verleihen; die grundsätzlichen Eigenschaften dieses Modells werden davon aber nicht berührt.

In Abb. 3 ist der Verlauf der Funktionen (28) für den Fall II wiedergegeben. Zum Vergleich sind

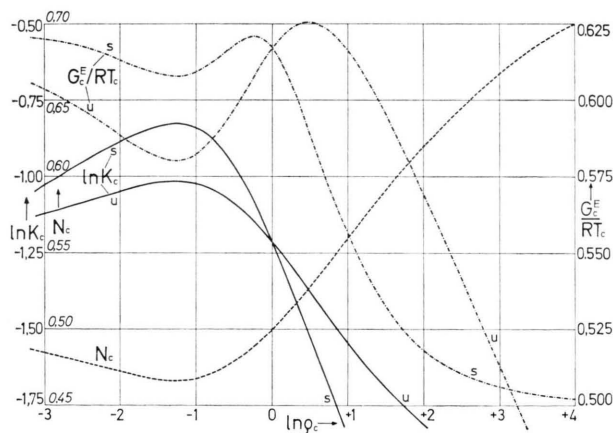


Abb. 3. Gleichgewichtsmodell $z=4$, Kopplung von unspezifischer und spezifischer Solvation: (s) symmetrische spez. A-B-Wechselwirkung, (u) A hat 4, B hat 1 spez. Kontaktstelle. Bedingungen für einen kritischen Entmischungspunkt: Verlauf der Funktionen $\ln K_c = f(\ln \varrho_c)$; $G_c^E/RT_c = f(\ln \varrho_c)$ und $N = f(\ln \varrho_c)$.

auch die Kurven für die analoge symmetrische Mischung, bei der sich A und B hinsichtlich der Zahl der spezifischen Kontaktstellen nicht unterscheiden, mit eingezeichnet. Charakteristisch für Fall II ist das Maximum der Funktion $\ln K_c = f(\ln \varrho_c)$, wodurch

die Möglichkeit des Auftretens einer geschlossenen Mischungslücke gegeben ist (vgl.¹). Ist $\varrho_c > 1$, so nimmt K_c mit wachsendem ϱ_c immer mehr ab, weil die spezifischen A-B-Wechselwirkungen die Homogenisierung der Mischung begünstigen. G_c^E/RT_c weist bei $\varrho_c = 0,275$ ein Minimum, bei $\varrho_c = 1,61$ ein Maximum auf, d. h. je nach der Größe von ϱ_c verringern bzw. erhöhen die spezifischen A-B-Wechselwirkungen die Stabilität der Mischung gegenüber einem Phasenzerrfall. Das Absinken von G_c^E/RT_c bei größeren ϱ_c -Werten rührt hauptsächlich von der Verschiebung von N_c zu höheren Konzentrationen von A her. Allerdings ist, wie aus Abb. 4, Kurve VI hervorgeht, der Spielraum für Variationen von N_c im Fall II noch geringer als im Fall I, sofern man mit den Werten (K_c, ϱ_c) in einem realistischen Bereich bleibt.

3. Flüssig-flüssig-Entmischung bei negativen Werten von G^E/RT

Aus Abb. 4 geht hervor, daß mehrere Modellansätze die Möglichkeit einer flüssig-flüssig-Entmischung auch bei negativen Werten von G^E/RT enthalten. Die von den Ansätzen nach Redlich und

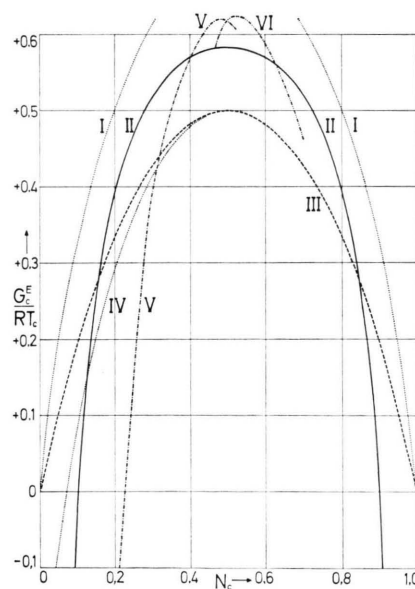


Abb. 4. Vergleich des Verlaufs der Funktionen $G_c^E/RT_c = f(N_c)$ am kritischen Entmischungspunkt für verschiedene Modellansätze: I Obere Grenze für G_c^E/RT_c nach Gl. (7); II Ansatz nach Redlich u. Kister⁸, Gl. (21) mit $A_1=0$; III Ansatz nach van Laar⁹, Gl. (23); IV Ansatz nach Renon, Prausnitz u. Scott¹⁰, Gl. (25); V Gleichgewichtsmodell $z=4$, Fall I; VI Gleichgewichtsmodell $z=4$, Fall II.

Kister bzw. nach Renon und Scott (Kurven II und IV) gleichzeitig geforderte extreme Verschiebung des kritischen Molenbruchs N_c an den Rand des Molenbruchbereiches ließ sich allerdings bisher experimentell nicht verifizieren. Auch das hier beschriebene Gleichgewichtsmodell, Fall I, führt erst bei extrem hohen Werten der Gleichgewichtskonstanten q für die Eigenassoziation zu negativen Werten von G_c^E/RT_c .

Genauer untersucht ist bisher nur das System Essigsäure-Triäthylamin¹¹, bei dem trotz stark exothermer Reaktion zwischen den Komponenten eine flüssig-flüssig-Entmischung eintritt. Dies läßt vermuten, daß die Ursache der Entmischung eine zu geringe Löslichkeit der überschüssigen Komponenten in der entstandenen flüssigen Molekülverbindung ist. Tatsächlich gibt es eine ganze Anzahl analoger Systeme¹², wie z. B. N-Methylpyrrolidin – Tri-n-butylamin, in denen der gleiche Effekt beobachtet wird. Die einschränkende Bedingung besteht darin, daß die entstehende Molekülverbindung flüssig bleiben muß, und nicht – wie es gewöhnlich der Fall ist – auskristallisiert. Da es sich um echte chemische Reaktionen zwischen den Komponenten handelt, ist die Anwendung eines „chemischen“ Modells zur Interpretation dieser Vorgänge sicherlich gerechtfertigt.

Unser Gleichgewichtsmodell vermag solche Erscheinungen zwanglos zu beschreiben, indem man – hier für ein Zweikomponentensystem – den Entmischungsvorgang als den Zerfall einer flüssigen Molekülverbindung in ihre Komponenten A und B behandelt, wobei begrenzte Mischbarkeit besteht. Entsprechend der Richtungsumkehr des betrachteten physikalischen Vorgangs bedarf es hierzu lediglich einer Vorzeichenumkehr von G^M/RT (vgl. Gl. (2)), und zwar gilt dies sowohl für den Idealanteil wie für den Zusatzanteil. Bei einer Umkehrung aller Vorzeichen bleiben aber die Lösungen der Bedingungsgleichungen (1) für einen kritischen Entmischungspunkt unverändert. Die errechnete Gleichgewichtskonstante K_c bezieht sich aber jetzt auf die Dissoziation, und nicht auf die Bildung der A-B-Komplexe, bzw. für die Bildung gilt der Kehrwert

dieser Konstanten. Im einfachsten Fall der Bildung einer Molekülverbindung A-B aus den Komponenten A und B liefert das Gleichgewichtsmodell $z = 1$ für den kritischen Entmischungspunkt:

$$1/K_c = 5,408; \quad G_c^E/RT_c = -0,5534.$$

Überschreitet also im Falle des Austauschgleichgewichtes (14) die Gleichgewichtskonstante den kritischen Wert $K_c = 5,408$, so tritt, falls die Molekülverbindung A – B flüssig bleibt, flüssig-flüssig-Entmischung ein. Es gibt also für die Gleichgewichtskonstante K , durch welche die gegenseitige Solvata-tion der Komponenten A und B beschrieben wird, einen oberen und einen unteren kritischen Wert, die den Homogenitätsbereich der Mischung nach beiden Seiten begrenzen. Natürlich besagt eine solche Modellbetrachtung nicht, daß diese Werte in jedem konkreten Fall experimentell zugänglich sind.

Die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten für Austauschgleichgewichte zwischen Nächstnachbarkomplexen in unseren Ansätzen für G^E/RT hat den Vorteil, daß man den intermolekularen Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der funktionellen Gruppen der Moleküle Rechnung tragen kann, ohne die Zahl der Parameter übermäßig zu vergrößern. Aufgrund unserer Erfahrungen kann man bereits mit zwei Gleichgewichtskonstanten eine Vielfalt von selektiven Modellen aufstellen, die – sofern sie richtig gewählt wurden – auch in komplizierten Fällen eine einwandfreie Anpassung an experimentelle Daten für die thermodynamischen Zustandsfunktionen erlauben. Man kann daraus folgern, daß Gleichgewichtskonstanten für passend gewählte Gleichgewichtsbeziehungen besonders geeignete empirische Parameter sind, um Gleichgewichtseigenschaften flüssiger Mischungen wiederzugeben. Darüberhinaus sind diese Gleichgewichtskonstanten so angesetzt, daß eine detailliertere theoretische Interpretation, etwa mit den Mitteln der statistischen Thermodynamik, möglich ist.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

¹ F. Becker, M. Kiefer u. P. Rhensius, Z. Naturforsch. **27 a**, 1611 [1972].

² F. Becker, M. Kiefer, H. Koukol, P. Rhensius u. H. D. Schäfer, Z. Naturforsch. **28 a**, 772 [1973].

³ F. Becker, M. Kiefer, P. Rhensius u. H. D. Schäfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **92**, 169 [1974].

⁴ A. W. Porter, Trans. Faraday Soc. **16**, 336 [1920]; **18**, 19 [1922].

⁵ E. A. Guggenheim, Mixtures, Clarendon Press, Oxford 1952.

⁶ E. A. Guggenheim, Applications of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford 1966; insbes. Chap. 6, p. 97.

- ⁷ I. Prigogine u. R. Defay, Chemical Thermodynamics, Longmans, Green and Co., London 1954; Chap. 26, Associated Mixtures.
- ⁸ O. Redlich u. A. T. Kister, Ind. Engn. Chem. **40**, 341, 345 [1948]; vgl. a. J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1969; insbes. Chap. 6, pp. 242–243.
- ⁹ J. J. van Laar, Z. physik. Chem. **72**, 723 [1910]; **83**, 599 [1913].
- ¹⁰ R. L. Scott, J. chem. Physics **25**, 193 [1956]; H. Renon u. J. M. Prausnitz, Chem. Engn. Sci. **18**, 244 [1968]; vgl. a. J. M. Prausnitz, l. c. ⁸, pp. 309 ff.
- ¹¹ F. Kohler, E. Liebermann, G. Miksch u. Ch. Kainz, J. physik. Chem. **76**, 2764 [1972].
- ¹² lfd. Untersuchungen mit A. Spoerner.