

# Phasentrennung als Folge der Konkurrenz zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung

Friedrich Becker, Michael Kiefer, Peter Rhensius und Hans-Dieter Schäfer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **32 a**, 456–461 [1977]; eingegangen am 23. März 1977)

*Interpretation of Phase Separation as the Result of a Competition between “Statistical” and “Chemical” Mixing*

The fact that common thermodynamic conditions are valid for all known types of critical phases (liquid-liquid, liquid-gas, and “gas-gas”) suggests that a common principle for the interpretation of material phase instability from a molecular point of view must exist. In this paper we show that the principle of competition between “statistical mixing” (i. e. random mixing) and “chemical mixing” (i. e. mixing effected under the influence of chemical interactions) can give this common interpretation. If the equilibrium states resulting from both types of mixing are sufficiently different, phase separation occurs. We refer to our earlier papers (since 1972) in which we have applied this principle to describe liquid-liquid phase equilibria by “chemical” models, using the equilibrium constants of exchange equilibria between nearest-neighbour complexes as a measure of “chemical” mixing. In this paper we show that the well-known reduced gas-liquid coexistence curve,  $T/T_c = f(\rho/\rho_c)$ , can accurately be fitted by a very simple “mixture” model of molecules A with “vacancies”, provided that the contributions of both statistical and chemical mixing are incorporated into the formula for  $G^E$ . From a discussion of the application to “gas-gas” phase equilibria in the hypercritical region it results that the weight factor  $\tau$ , by which the contribution of statistical mixing enters into  $G^E$ , must depend on the density of the gas mixture. Phase separation can only occur if, by increasing pressure, the contributions to  $G^E$  of statistical and chemical mixing have reached the same order of magnitude. From an attempt to apply the same principle to solid-liquid equilibria it is shown under which external conditions a critical point for this type of phase transition can be expected.

Für das Auftreten kritischer Phasen, die materiell, nicht mechanisch instabil sind, gelten analoge thermodynamische Bedingungen, unabhängig, ob es sich um die Phasentrennung flüssig-flüssig, flüssig-dampfförmig oder gasförmig-gasförmig im hyperkritischen Gebiet handelt<sup>1, 2</sup>. Auch die Formen der Koexistenzkurven weisen in allen drei Fällen Gemeinsamkeiten auf, die vermuten lassen, daß es ein allgemeingültiges Prinzip gibt, das die Entstehung kritischer Phasen vom Standpunkt eines molekularen Modells zu deuten erlaubt. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß es sich hierbei um das Prinzip von der Konkurrenz zwischen „statistischer“ (d. h. zufallsbedingter) und „chemischer“ (d. h. unter dem Einfluß chemischer Wechselwirkungen erfolgender) Vermischung handelt, das sich stets anwenden läßt, wenn die betreffende „ideale Mischphase“ einer statistischen Verteilung der Moleküle entspricht.

Bereits 1972<sup>3</sup> haben wir gezeigt, daß man mit „chemischen“ Modellen für die intermolekularen Wechselwirkungen in flüssigen Mischungen auch die

Phasengleichgewichte flüssig-flüssig behandeln kann, wenn man im Ansatz für  $G^E$  die Beiträge eines „statistischen“ und eines „chemischen“ Gleichgewichtes additiv koppelt. In einer Reihe weiterer Arbeiten<sup>4–6</sup> konnten wir nachweisen, daß man mit solchen Ansätzen auch kompliziertere flüssig-flüssig-Gleichgewichte beschreiben kann, wobei es bereits genügt, zwei konkurrierende Formen von intermolekularen Wechselwirkungen durch zwei unabhängige Gleichgewichtskonstanten zu berücksichtigen. Inzwischen wurde uns klar, daß der verwendete Ansatz verallgemeinerungsfähig ist; um dies zu zeigen, sollen zunächst noch einmal die Grundvorstellungen des Modells am Beispiel einer binären flüssigen Mischung aus den Komponenten A und B erläutert werden.

## 1. Binäre flüssige Mischungen

Hier handelt es sich um eine kondensierte Mischphase, in der die Moleküle so dicht gepackt sind, daß sie sich stets im Einflußbereich der Wechselwirkungen mit ihren Nachbarmolekülen befinden. Zur mathematischen Beschreibung dieser Wechselwirkungen bedienen wir uns eines „chemischen“

Reprint requests to Prof. Dr. F. Becker, Institut für Physikal. Chemie der Universität Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 11, D-6000 Frankfurt/M.

Modells. Der Tatsache, daß in Flüssigkeiten lediglich Nahordnung, aber keine Fernordnung herrscht, tragen wir dadurch Rechnung, daß wir uns auf die Betrachtung von „Nächstnachbarkomplexen“ beschränken, die aus einem herausgegriffenen Molekül und seinen  $z$  nächsten Nachbarn bestehen. Der Beitrag der weiteren Umgebung wird als molenbruchunabhängig angesehen. Ferner wird angenommen, daß sich die gesamte intermolekulare Wechselwirkungsenergie additiv aus den Energien der einzelnen Paar-Wechselwirkungen zusammensetzt.

In einer idealen flüssigen Mischung ist die Gesamtenergie gegenüber Paarvertauschungen von Molekülen invariant, d. h. die Energieparameter  $w_{AA}$ ,  $w_{AB}$  und  $w_{BB}$  erfüllen die Bedingung

$$w = w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2 = 0. \quad (1)$$

Die molare freie Mischungsenthalpie der idealen Mischung lautet

$$G_{id}^M = RT [N \ln N + (1 - N) \ln(1 - N)] \quad (2)$$

( $N = N_A^0 =$  analytischer Molenbruch der Komponente A). Sie ist unabhängig vom mittleren Abstand der Moleküle und hat daher in einer extrem verdünnten Gasmischung denselben Wert wie in einer flüssigen Mischung. Die Bildung der idealen Mischung bezeichnen wir als „statistische Vermischung“; ihre „Triebkraft“ ist die Abnahme des Ordnungsgrades der Moleküle. Dieser ist bei spontanen Prozessen eine monoton abnehmende Funktion, die im Gleichgewichtszustand ein Minimum erreicht. In diesem Gleichgewichtszustand sind die Moleküle statistisch verteilt; die ideale Mischung ist deshalb stets homogen.

Zur modellmäßigen Erfassung der intermolekularen Wechselwirkungen in einer nicht-idealen Mischung bedienen wir uns der Nächstnachbarkomplexe, mit deren Hilfe die „chemische Vermischung“ als Austauschgleichgewicht zwischen verschiedenen Nächstnachbarkomplexen formuliert wird. Auf diese Weise wird berücksichtigt, daß sich die Zahl der Paar-Wechselwirkungen beim Vermischen von Flüssigkeiten mit ähnlichen Molvolumina nur unwesentlich ändert; hauptsächlich findet ein Austausch von gleichartigen gegen andersartige Nachbarmoleküle statt. Im einfachsten Fall wird die Zahl der nächsten Nachbarn  $z = 1$  gesetzt; hier gibt es nur ein Austauschgleichgewicht,

$$\frac{1}{2} A - A + \frac{1}{2} B - B = A - B, \quad (3)$$

dessen Gleichgewichtszustand durch die Gleichge-

wichtskonstante  $K$  nach dem Massenwirkungsgesetz,

$$2K = N_{AB}/(N_{AA} \cdot N_{BB})^{1/2}, \quad (4)$$

charakterisiert wird.  $K$  ist so normiert, daß der Fall  $K = 1$  die statistische Mischung darstellt. Auch die chemische Vermischung nimmt bei den reinen flüssigen Komponenten A und B ihren Ausgang und verläuft in der Weise, daß die freie Enthalpie aller Paar-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eine monoton abnehmende Funktion ist, die im Gleichgewichtszustand ein Minimum erreicht. In diesem „chemischen“ Gleichgewichtszustand haben die Molenbrüche der Nächstnachbarkomplexe die durch die Gleichgewichtskonstante  $K$  bestimmten Werte.

Infolge der dichten Packung der Moleküle in der Flüssigkeit treten die für die „chemische Vermischung“ maßgeblichen Nächstnachbarkomplexe auch bei statistischer Vermischung mit einer nicht vernachlässigbaren Wahrscheinlichkeit auf. Der Beitrag, den jede einzelne A-B-Wechselwirkung zur molaren freien Zusatzenthalpie  $G^E$  der Mischung leistet (nämlich  $\Delta G_{AB} = -RT \ln K$  pro Mol A-B-Paare), ist allerdings unabhängig davon, ob das betreffende A-B-Paar seine Entstehung dem chemischen oder dem statistischen Vermischungsprozeß verdankt. Wesentlich ist nur, daß es zwei verschiedene Prozesse mit unabhängigen Ursachen gibt, die zur Bildung der gleichen Nächstnachbarkomplexe führen, nämlich die „chemische“ und die „statistische“ Vermischung. Diese unterscheiden sich jedoch hinsichtlich des resultierenden Gleichgewichtszustandes voneinander, sofern  $K \neq 1$  ist, und konkurrieren deshalb miteinander um so mehr, je stärker  $K$  von Eins abweicht. Werden dabei die für das Auftreten einer kritischen Phase gültigen thermodynamischen Bedingungen,

$$\begin{aligned} (\partial^2 G^M / \partial N^2)_{p,T} &= 0; \\ (\partial^3 G^M / \partial N^3)_{p,T} &= 0; \quad (\partial^4 G^M / \partial N^4)_{p,T} > 0 \end{aligned} \quad (5)$$

überschritten, so tritt Phasentrennung ein, d. h. der resultierende Gleichgewichtszustand der Mischung ist nicht mehr homogen, sondern heterogen. Entmischung findet also statt, wenn wegen  $K < 1$  die Triebkräfte von statistischer und chemischer Vermischung sich gegenläufig überlagern, und dabei ein unterer kritischer Grenzwert  $K_c^u$  unterschritten wird. Es gibt jedoch auch eine obere kritische Grenze  $K_c^o$ , bei der die Mischung ebenfalls materiell instabil wird, obwohl sich wegen  $K > 1$  beide Triebkräfte gleichsinnig überlagern, weil dann die entstehende flüssige Molekülverbindung A-B nicht

mehr ausreichend mit den Komponenten A – A und B – B mischbar ist (vgl. <sup>6</sup>).

Mathematisch wird der Unabhängigkeit der beiden Ursachen für das Zustandekommen der Nächstnachbarkomplexe in der Weise Rechnung getragen, daß man ihre Beiträge zu  $G^E$  additiv berücksichtigt (vgl. <sup>3</sup>):

$$G^E = RT \left[ \frac{1}{2} N_{AB} + \tau N(1-N) \right] \ln K. \quad (6)$$

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, den Gewichtsfaktor  $\tau$ , mit dem der Beitrag der statistischen Vermischung in Gl. (6) eingeht, so zu bestimmen, daß die resultierende Mischphase maximale Stabilität gegenüber Phasenzerrfall erhält (vgl. <sup>6</sup>). Die Größe  $\frac{1}{2} N_{AB}$  ist der halbe „chemische“ Molenbruch, die Größe  $N(1-N)$  der halbe „statistische“ Molenbruch des in diesem einfachsten Beispiel für die A – B-Wechselwirkungen allein maßgeblichen Nächstnachbarkomplexes AB. Die Anwendung von Gl. (5) auf Gl. (6) liefert als Bedingung für die kritische Gleichgewichtskonstante  $K_c (=K_c^u)$  für den Fall  $\tau = 1$  den Ausdruck

$$(K_c + 1) \ln K_c + 2 = 0 \quad \text{bei } N_c = \frac{1}{2}, \quad (7)$$

mit den Lösungen  $K_c = 0,1849085$  und  $G_c^E/RT_c = 0,553674$ .

## 2. Gleichgewicht flüssig-dampfförmig im Einstoffsystem

Zur Herstellung der formalen Analogie zwischen der Phasentrennung flüssig-flüssig in binären Mischungen und dem Phasengleichgewicht flüssig-dampfförmig im Einstoffsystem bedarf es der Einführung der „Leerkomponente“ L als Mischungs-partner von A. Der Vermischungsprozeß besteht jetzt darin, daß – ausgehend von reinem flüssigem A – die Moleküle A in den Nächstnachbarkomplexen A – A (Fall  $z = 1$ ) schrittweise durch Leerstellen L ersetzt werden, bis für den Fall  $N = 0$  reines L, d. h. Vakuum, erhalten wird. Setzt man den Existenzbereich der „Nächstnachbarkomplexe“ in der Mischung aus A und L mit demjenigen in flüssigem A gleich, so erhält „reines L“ dasselbe Molvolumen wie reines A ( $=V_A^{fl}$ ); auf diese Weise werden das Volumen von „1 Mol Mischphase“ und die Zahl der Paar-Wechselwirkungen molenbruchunabhängig, obwohl für  $N \rightarrow 0$  das Volumen, in dem 1 Mol A enthalten ist, gegen Unendlich strebt. Das für die „chemische Vermischung“ verantwortliche Austausch-

gleichgewicht lautet jetzt

$$\frac{1}{2} A - A + \frac{1}{2} L - L = A - L. \quad (8)$$

Der weitere Gang der Rechnung ist demjenigen für die flüssige Mischung aus A und B völlig analog, d. h. der kritische Punkt liegt wegen der Symmetrie der Paar-Wechselwirkungen bei  $N_c = \frac{1}{2}$ , und die kritische Gleichgewichtskonstante lautet  $K_c = 0,1849085$ . Gleichfalls aus Gründen der Symmetrie erhält man die Molenbrüche  $N' = N_{fl}$  und  $N'' = N_g$  der koexistenten Phasen für den Fall  $K < K_c$  aus der Bedingung

$$\left( \frac{dG^M/dN}{RT} = 0 = \ln [N/(1-N)] + (2N-1) (K/s+1) \ln K \right) \quad (9)$$

mit der Abkürzung (vgl. <sup>3</sup>)

$$s = [K^2 + 4N(1-N)(1-K^2)]^{1/2}. \quad (10)$$

Zu dem jeweils vorgegebenem Wert von  $K < K_c$  sind also die beiden symmetrisch zu  $N_c = \frac{1}{2}$  gelegenen Nullstellen  $N'$  und  $N'' = (1-N')$  ( $\neq \frac{1}{2}$ ) der Gl. (9) zu berechnen. Das Ergebnis ist eine symmetrische Koexistenzkurve, die man zweckmäßig in der reduzierten Form

$$N'/N_c = f[\ln(K/K_c)] \quad \text{bzw.} \quad N''/N_c = f[\ln(K/K_c)] \quad (11)$$

schreibt, wobei  $N_c = \frac{1}{2}$  ist. Der nächste Schritt besteht darin, Gl. (11) in die bekannte Form

$$T/T_c = f(\varrho/\varrho_c) \quad (12)$$

zu bringen. Hierfür ist zunächst eine Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten  $K$ ,

$$d \ln K/dT = w/RT^2, \quad (13)$$

erforderlich, wodurch diese mit dem Energieparameter  $w$  (Gl. (1)) verknüpft ist. Da im vorliegenden Fall die Komponente B durch Leerstellen ersetzt ist, gilt statt Gl. (1)

$$w = w_{AL} - \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{LL}) = -\frac{1}{2} w_{AA}. \quad (14)$$

$w_{AA}$  ist die Wechselwirkungsenergie pro Nachbarpaar A – A. Diese Größe läßt sich abschätzen, indem man den auf 1 Mol A entfallenden Anteil,  $\frac{1}{2} w_{AA}$ , gleich dem negativen Wert der normalen Verdampfungsenergie von flüssigem A setzt:

$$w = -\frac{1}{2} w_{AA} = \Delta U_v = \Delta H_v - RT_v, \quad (15)$$

( $T_v =$  Siedetemperatur bei 1 atm). Dann errechnet

sich mittels Gl. (13)

$$\frac{T}{T_c} = \frac{w/RT_c}{w/RT_c + \ln(K_c/K)} = \frac{\Delta U_v/RT_c}{\Delta U_v/RT_c + \ln(K_c/K)} \quad (16)$$

Zur weiteren Abschätzung von  $\Delta U_v/RT_c$  kann man sich der Beziehung  $T_c \approx 3 T_v/2$  und der Troutonschen Regel  $\Delta H_v/T_v \approx 89 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  bedienen, womit  $\Delta U_v/RT_v \approx 9,7$  und  $\Delta U_v/RT_c \approx 6,5$  resultiert. Diese Abschätzung steht mit den experimentellen Daten an nichtassozierten Flüssigkeiten im Einklang.

Ferner bedarf es einer Umrechnung von  $N/N_c$  in  $q/q_c$ . Als einfache Näherung für die Dampfphase (') benützen wir die ideale Zustandsgleichung

$$\frac{q''}{q_c} = \frac{N''}{N_c} [1 + \alpha(T_c - T)] = \frac{N''}{N_c} \cdot \frac{T_c}{T} = 2 N'' \cdot \frac{T_c}{T} \quad (17)$$

mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 1/T$ . Für die flüssige Phase (') benützen wir eine analoge Beziehung, setzen jedoch den Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  mit dem halben Wert von  $\alpha$  an, d. h.  $\gamma = 1/2 T$ :

$$q'/q_c = (N'/N_c) [1 + \gamma(T_c - T)] = N' (1 + T_c/T) \quad (18)$$

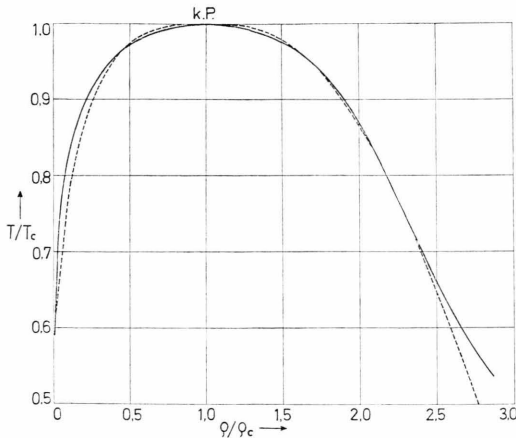


Abb. 1. Koexistenzkurve Flüssigkeit-Dampf in reduzierten Koordinaten.

— Mit dem Gleichgewichtsmodell  $z=1$  nach Gl. (9) bis (18) mit  $\Delta U_v/RT_c=6,5$  berechnete Kurve.  
 - - - Empirische Kurve nach Guggenheim<sup>7</sup>, Gleichung (19).

Abbildung 1 gibt die mit diesem Modell berechnete Koexistenzkurve Flüssigkeit-Dampf wieder. Zum Vergleich ist die von Guggenheim<sup>7</sup> angegebene em-

pirische Funktion

$$\begin{aligned} q'/q_c &= 1 + 0,75 (1 - T/T_c) + 1,75 (1 - T/T_c)^{1/3}, \\ q''/q_c &= 1 + 0,75 (1 - T/T_c) - 1,75 (1 - T/T_c)^{1/3} \end{aligned} \quad (19)$$

ingezeichnet, von der bekannt ist, daß sie mit den experimentellen Daten einer großen Zahl von einfachen Flüssigkeiten gut übereinstimmt. Angesichts der extremen Vereinfachungen gibt unser Modell die empirische Kurve überraschend gut wieder. Man kann daraus folgern, daß das von uns ursprünglich nur auf flüssige Mischungen angewandte Prinzip der Konkurrenz zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung allgemeinere Gültigkeit als Ursache der Phasentrennung besitzt.

Um den Einfluß der Koordinationszahl  $z$  zu untersuchen, haben wir die analoge Rechnung auch für den Fall  $z=4$  durchgeführt. Hier bestehen die sechs möglichen Nächstnachbarkomplexe  $A_5$ ,  $A_4B$ ,  $A_3B_2$ ,  $A_2B_3$ ,  $AB_4$  und  $B_5$  aus jeweils 5 Molekülen. Für  $G^E$  erhält man (vgl. <sup>3</sup>):

$$G^E = -2 RT [0,2 N^* + \tau N(1 - N)] \ln K \quad (20)$$

mit

$$N^* = N_{A_4B} + 1,5(N_{A_3B_2} + N_{A_2B_3}) + N_{AB_4}$$

Auch dieses Modell ist symmetrisch, d. h. der kritische Punkt liegt bei  $N_c = \frac{1}{2}$ . Die Bedingung für die Molenbrüche  $N''$  und  $N'$  der koexistenten Phasen, wenn  $K < K_c$  ist, lautet

$$(dG^M/dN)/RT = \ln[N/(1 - N)] - 2 [0,2 dN^*/dN + \tau(1 - 2N)] \ln K = 0 \quad (21)$$

(Für Einzelheiten der Rechnung vgl. <sup>3</sup>.) Bei der Umrechnung der primär erhaltenen Funktion (11) in die Funktion (12) ist zu beachten, daß  $A_5$  jetzt 10 A - A-Paar-Wechselwirkungen enthält, so daß  $-2 w_{AA} = \Delta U_v$  entspricht und mittels Gl. (14)  $w = \Delta U_v/4$  resultiert. Außerdem ist (vgl. <sup>3</sup>)  $K$  so festgesetzt, daß der Temperaturkoeffizient

$$d \ln K/dT = 2 w/RT^2 \quad (22)$$

lautet. An die Stelle von Gl. (16) tritt deshalb im Falle  $z=4$  der Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_c} &= \frac{2 w/RT_c}{2 w/RT_c + \ln(K_c/K)} \\ &= \frac{\Delta U_v/2 RT_c}{\Delta U_v/2 RT_c + \ln(K_c/K)}, \end{aligned} \quad (23)$$

während die Formeln (17) und (18) zur Umrechnung von  $N/N_c$  in  $q/q_c$  unverändert bleiben.

Interessant ist vor allem der Einfluß des Gewichts-faktors  $\tau$  auf die Form der Koexistenzkurve. Wir haben deshalb in Abb. 2 die Ergebnisse der Berech-

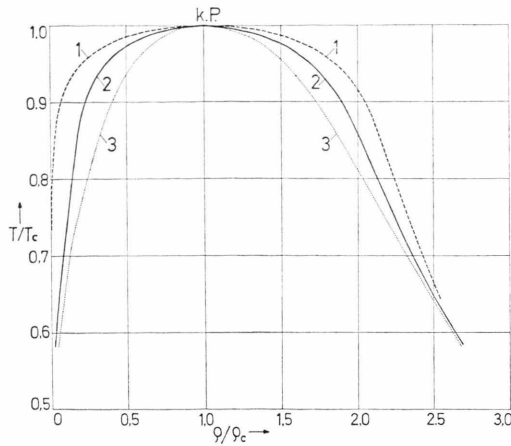


Abb. 2. Koexistenzkurve Flüssigkeit-Dampf in reduzierten Koordinaten. Einfluß des Gewichts-faktors  $\tau$  in Gl. (21) auf die Form der mit dem Gleichgewichtsmodell  $z=4$  berechneten Kurve. Kurve 1:  $\tau=1$ ; Kurve 2:  $\tau=0,75$ ; Kurve 3:  $\tau=0,625$ .

nungen für die Fälle

$\tau = 1,000$	$0,750$	$0,625$
$K_c = 0,522\ 454\ 08$	$0,406\ 884\ 46$	$0,296\ 633\ 54$

wiedergegeben. Wie wir bereits in l. c. <sup>6</sup> gezeigt haben, ist der „optimale“ Gewichts-faktor  $\tau$  für die Koordinatenzahl  $z=4$  kleiner als Eins. Auch die Feststellung, daß die für  $\tau=1$  berechnete Koexistenzkurve breiter ist als die empirische Kurve, weist darauf hin, daß der Gewichts-faktor des Beitrags der „statistischen“ Vermischung zu  $G^E$  zu groß angesetzt worden ist. Wählt man  $\tau = (z+1)/2$   $z=0,625$  (vgl. <sup>6</sup>), so wird die berechnete Koexistenzkurve zu schmal; mit  $\tau=0,750$  erhält man ungefähre Übereinstimmung mit der empirischen Kurve (19). Diese Berechnungen lassen die Bedeutung des Gewichts-faktors  $\tau$  im Ansatz für  $G^E$  klar erkennen und zeigen, daß es Möglichkeiten gibt, seinen Zahlenwert durch Anpassung an empirische Daten zu bestimmen.

### 3. „Gas-Gas“-Gleichgewicht im hyperkritischen Gebiet

Ohne an dieser Stelle bereits konkrete Berechnungen durchzuführen, soll gezeigt werden, welche grundsätzlichen Aussagen unser Modell über die Ursachen der Phasentrennung in gasförmigen

Mischungen oberhalb der kritischen Temperatur der schwererflüchtigen Komponente erlaubt. Auch hier sollen die intermolekularen Wechselwirkungen mit Hilfe von „Nächstnachbarkomplexen“ beschrieben werden. Betrachtet man ein aus ideal elastischen Kugeln bestehendes Gas, so hat jedoch ein den Zusammenstoß von mehr als zwei Molekülen erfordernder Komplex nur dann eine von Null verschiedene Bildungswahrscheinlichkeit, wenn man ihm einen räumlichen Existenzbereich zuordnet, der größere Molekülabstände als die Berührungsabstände zuläßt. Die statistische Bildungswahrscheinlichkeit der so definierten Nächstnachbarkomplexe ist dann dem Verhältnis des „freien Volumens“ in diesen Komplexen zum freien Gesamtvolumen der Gasmischung proportional; sie strebt mit abnehmender Dichte der Gasmischung gegen Null und erreicht erst bei hohen Dichten Werte, die von der gleichen Größenordnung sind, wie die Bildungswahrscheinlichkeiten derselben Nächstnachbarkomplexe unter dem Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen. Statt „Bildungswahrscheinlichkeit“ kann auch der Begriff „mittlere Verweilzeit“ des Nächstnachbarkomplexes innerhalb seines definierten Existenzbereiches verwendet werden.

Die für eine Phasentrennung gasförmig-gasförmig erforderliche Konkurrenz zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung tritt nur dann ein, wenn (1) die Beiträge der rein statistisch und der auf Grund einer chemischen Gleichgewichtsbeziehung entstandenen Nächstnachbarkomplexe zu  $G^E$  von gleicher Größenordnung sind, und (2) statistischer und chemischer Gleichgewichtszustand sich genügend voneinander unterscheiden. Im Ansatz für  $G^E$  nach Gl. (6) kann die Tatsache, daß die statistische Bildungswahrscheinlichkeit der Nächstnachbarkomplexe eine Funktion der Dichte der Gasmischung ist, durch eine Dichteabhängigkeit des Gewichts-faktors  $\tau$  ausgedrückt werden. Im flüssigen Zustand der Mischung hat  $\tau$  den maximalen Wert Eins; mit  $\rho \rightarrow 0$  strebt auch  $\tau \rightarrow 0$ . Die für flüssige Mischungen aufgefundenen Zusammenhänge (vgl. <sup>3-6</sup>) zwischen dem Verlauf der Grenzlinie von homogenem und heterogenem Zustandsgebiet als Funktion der intermolekularen Wechselwirkungen ausgedrückt durch die Funktion  $\ln K_{1c} = f(\ln K_{2c})$ , müssen deshalb auch bei „Gas-Gas“-Gleichgewichten im hyperkritischen Gebiet gelten. Von besonderem Interesse ist dabei die Modellaussage, daß immer dann die Möglichkeit für das Auftreten von zwei getrennten Mischungslücken

besteht, wenn in den Austauschgleichgewichten zwischen den Nächstnachbarkomplexen A – B-Wechselwirkungen (Gleichgewichtskonstante  $K_1$ ) und A – A-Wechselwirkungen (Gleichgewichtskonstante  $K_2$ ) miteinander konkurrieren. Die aus den Modellkurven ersichtliche Forderung, daß zwei getrennte Mischungslücken nur bei kleinen Werten von  $K_2$  auftreten können, findet sich offenbar bei den im hyperkritischen Gebiet untersuchten Systemen, z. B.  $N_2 - NH_3$ ,  $CH_4 - NH_3$ <sup>8</sup>, häufiger erfüllt als in flüssigen Mischungen unter Normaldruck. Tatsächlich entsprechen kleine  $K_2$ -Werte „endothermen“ A – A-Wechselwirkungen, die erst bei den durch die hohen Drucke erzwungenen geringen Molekülabständen zur Geltung kommen.

#### 4. Gleichgewicht fest-flüssig im Einstoffsystem

Hier handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen zwei kondensierten Phasen von ähnlicher Dichte, die sich dadurch unterscheiden, daß in der festen Phase Fernordnung, in der flüssigen Phase lediglich Nahordnung besteht. Bleibt man beim Bild der „Nächstnachbarkomplexe“, so heißt dies, daß die Komplexe beim Schmelzvorgang nicht zerstört werden, sondern lediglich ihre gegenseitige Orientierung im Gitter verlieren.

Die Beantwortung der Frage, ob sich das Prinzip von der Konkurrenz zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung auch auf das Phasengleichgewicht fest-flüssig anwenden läßt, hängt also davon ab, ob es eine Konkurrenz zwischen der zufallsbedingten und der unter dem Einfluß der Gitterkräfte erfolgenden Orientierung aller Nächstnachbarkomplexe im Gitter gibt. Auch hier muß man einen gewissen Bewegungsspielraum um die günstigste Orientierung als Existenzbereich der gitterorientierten Nächstnachbarkomplexe zulassen, damit die statistische Bildungswahrscheinlichkeit der festen Phase und damit der Gewichtsfaktor  $\tau$  des statistischen Beitrags zu  $G^E$  von Null verschieden werden. Insbesondere kommt es darauf an, ob man  $\tau$  durch Variation von Druck oder Temperatur variieren

kann. Während Druckänderungen das Gleichgewicht fest-flüssig nur wenig beeinflussen, wird durch Temperaturerhöhung der Bewegungsspielraum der Nächstnachbarkomplexe um ihre günstigste Orientierung im Gitter vergrößert. Damit wächst auch die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Orientierungen. Unter diesem Gesichtspunkt ist mit einem kritischen Punkt am Ende der Gleichgewichtskurve fest-flüssig erst bei höheren Temperaturen zu rechnen, und zwar dann, wenn sich beide Phasen hinsichtlich des Bewegungsspielraums der Nächstnachbarkomplexe nicht mehr unterscheiden. Gleichzeitig sind hohe Drucke erforderlich, um den kondensierten Zustand aufrechtzuerhalten. Ob ein unter diesen Umständen möglich werdender kritischer Punkt fest-flüssig bei konkreten Systemen noch im experimentell zugänglichen Bereich liegt, läßt sich auf Grund dieser allgemeinen Überlegungen nicht voraussagen.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß das Prinzip von der Konkurrenz zwischen „statistischer“ und „chemischer“ Vermischung geeignet ist, das Phänomen der Phasentrennung für alle Formen des Phasengleichgewichts unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu interpretieren. Für seine Anwendung ist es nicht notwendig, den „chemischen“ Vermischungsprozeß durch Gleichgewichtskonstanten für Austauschgleichgewichte zwischen Nächstnachbarkomplexen zu beschreiben, wie dies in der vorliegenden Arbeit geschehen ist. Vielmehr können auch andere Methoden zur Behandlung intermolekularer Wechselwirkungen, z. B. unter Verwendung bestimmter Ansätze für die intermolekularen Potentiale, benützt werden, sofern diese geeignet sind, die Konkurrenz zwischen der zufallsbedingten Bildung der betrachteten Molekülcluster und ihrer Bildung unter dem Einfluß der intermolekularen Potentiale darzustellen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt (Main), haben die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

<sup>1</sup> J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, London, Butterworth, 2nd ed. 1969.

<sup>2</sup> G. M. Schneider, *Fortschr. Chem. Forsch.* **13**, 559 [1970].

<sup>3</sup> F. Becker, M. Kiefer u. P. Rhensius, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1611 [1972].

<sup>4</sup> F. Becker, M. Kiefer, H. Koukol, P. Rhensius u. H. D. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 772 [1973].

<sup>5</sup> F. Becker u. M. Kiefer, *Proc. 3rd Int. Conf. Chem. Thermodynamics*, Baden near Vienna 1973, Vol. 2, 131–138.

<sup>6</sup> F. Becker, M. Kiefer u. P. Rhensius, *Z. Naturforsch.* **31 a**, 602 [1976].

<sup>7</sup> E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 2nd ed. 1950, p. 141.

<sup>8</sup> G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **76**, 325 [1972]; D. S. Tsiklis, *Zh. Fiz. Khim.* **50**, 1361 [1976].