

KALORISCHE EXZEßCHARAKTERISTIK FLÜSSIGER NICHELEKTROLYT-SYSTEME

III. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG UND VORAUSBERECHNUNG VON MITTLEREN MOLAREN MISCHUNGSENTHALPIEN DER TERNÄREN SYSTEMKOMBINATIONEN BENZOL/*n*-HEPTAN/*n*-TETRADECAN, BENZOL/*n*-DECAN/*n*-TETRADECAN UND BENZOL/TOLUOL/*n*-TETRADECAN

R. PFESTORF, D. KUCHENBECKER und K. QUITZSCH

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Eingegangen am 16. September, 1977)

Via a titration calorimetric method the molar enthalpies of mixing for the three ternary systems benzene/*n*-heptane/*n*-tetradecane, benzene/*n*-decane/*n*-tetradecane and benzene/toluene/*n*-tetradecane, as well as for all of the corresponding binary systems, were measured over the whole range of mole fractions at 298.15 K. On the basis of the experimental results the applicability of the Group Solution Model, proposed by Ratcliff et al. for predictive calculations of heats of mixing, was tested for the treatment of ternary systems mentioned above.

The differences between the measured and incrementally calculated heats of mixing were found to range from 0 to 12%.

Experimentelles

In Erweiterung der bisherigen Untersuchungen über das kalorische Exzeßverhalten binärer Systemkombinationen der Art *n*-Alkan/Aromat [z. B. 1–6] sollten die mittleren molaren Mischungsenthalpien der ternären Systeme Benzol/*n*-Heptan/*n*-Tetradecan, Benzol/*n*-Decan/*n*-Tetradecan und Benzol/Toluol/*n*-Tetradecan titrationskalorimetrisch bestimmt werden. Bei den experimentellen Untersuchungen kam ein Präzisionskalorimeter LKB 8700 kombiniert mit einer Autobürette ABU-13 zum Einsatz. Die exakte kalorimetrische Charakterisierung der korrespondierenden binären Systeme [6, 7] ist eine notwendige Voraussetzung für die Bestimmung von Exzeßenthalpien ternärer Systeme nach der Titrationsmethode. Durch Titration einer binären Mischung bekannter Zusammensetzung mit einer entsprechenden dritten Komponente ist eine Variation der Mischung hinsichtlich der Konzentration und der Mischungspartner möglich. Zur weiteren kalorimetrischen Untersuchung definierter binärer Gemische – d. h. im Prinzip bereits titrationskalorimetrisch untersuchter Mischsysteme – wurden kontinuierliche Anschlußmessungen durchgeführt, die es gestatten, in relativ kurzer Zeit ein breites Konzentrationsgebiet zu überstreichen. Abb. 1 zeigt den so erfaßten Konzentrationsbereich im System Benzol(1)/*n*-Heptan(2)/*n*-Tetradecan(3). Die Endpunkte wurden nach jeweils ein-, zwei- bzw. dreifacher Titration einer binären Mischung bekannter Zusammensetzung erreicht.

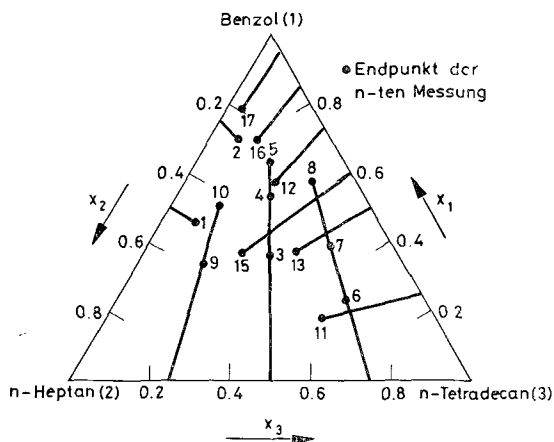


Abb. 1. Verlauf der Titrations im System Benzol (1)/n-Heptan(2)/n-Tetradecan(3)

Die Auswertung der experimentellen Temperatur-Zeit-Kurve erfolgte nach einem von Becker u.a. [8, 9] vorgeschlagenen und von Rehm und Bittrich [10] modifizierten Auswerteverfahren. Für die Auswertung der sogenannten Anschlußmessungen kam ein Algol-Programm zum Einsatz, welches den integralen Wärmeeffekt Q_1 der vorgelegten Mischung berücksichtigt, der zu dem jeweils gemessenen intermediären Wärmeeffekt $Q_m(t)$ addiert werden muß.

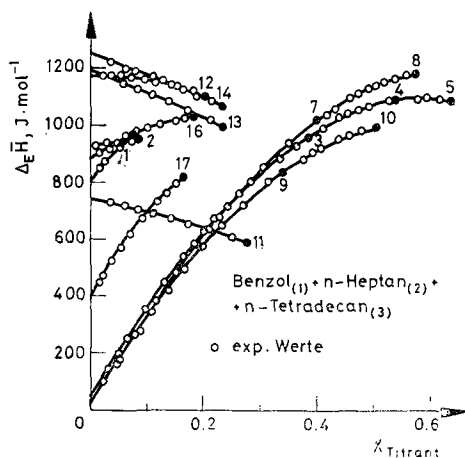


Abb. 2. Ausgleichskurven der experimentellen $\Delta_E \bar{H}$ -Werte für das System Benzol (1)/n-Heptan(2)/n-Tetradecan(3)

$$\Delta_E \bar{H} = - \frac{[Q_1 + Q_m(t)]}{\sum n_i} \quad (1)$$

Die berechneten Mischungswärmen der ternären Systeme wurden auf graphischem Wege ausgeglichen. Die so erhaltenen systemspezifischen Ausgleichskurven, wie sie exemplarisch in Abb. 2 für das System Benzol(1)/*n*-Heptan(2)/*n*-Tetradecan(3) dargestellt sind, bildeten die Grundlage für die Konstruktion der ternären Enthalpiediagramme.

Überträgt man die experimentelle Aussage dieser Ausgleichskurven in ein $\Delta_E \bar{H}/x$ -Raumdiagramm und projiziert Punkte gleicher Enthalpie auf das Konzentrationsdreieck, erhält man die in den Abb. 3–5 dargestellten Isenthalpen-Diagramme der betrachteten ternären Systeme.

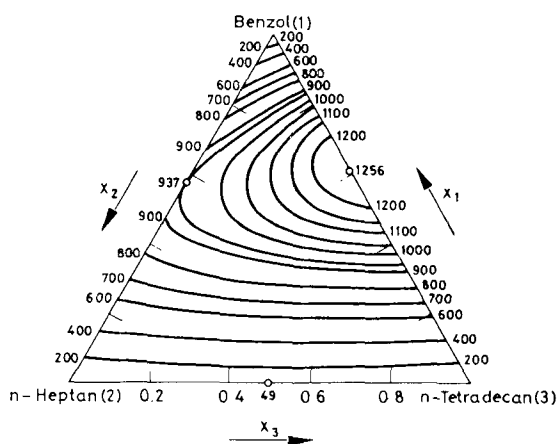


Abb. 3. Isenthalpendiagramm des Systems Benzol(1)/*n*-Heptan(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K

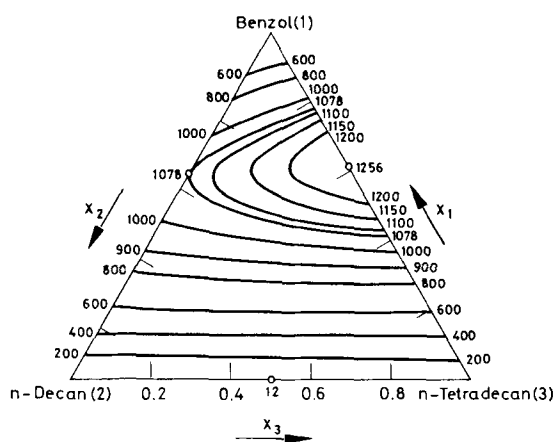


Abb. 4. Isenthalpendiagramm des Systems Benzol(1)/*n*-Decan(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K

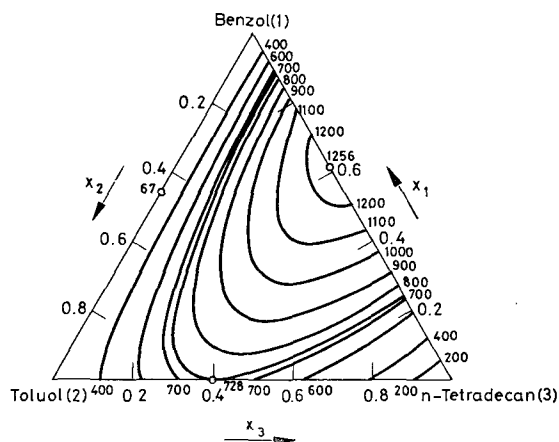


Abb. 5. Isenthalpendiagramm des Systems Benzol(1)/Toluol(2)/n-Tetradecan(3) bei 298.15 K

Anwendung des Gruppenlösungsmodells

Ausgehend von der erfolgreichen Anwendung des Gruppenlösungsmodells (GSM) auf binäre Systemkombinationen der Art Benzol/*n*-Alkan [6] sollte die Möglichkeit der Übertragbarkeit dieser Methode auf die Vorausberechnung ternärer Systeme getestet werden. Die vorliegenden Exzeßenthalpien der ternären Systeme sollten als Vergleichsdaten benutzt werden.

Unter Beachtung der entsprechenden grundlegenden Beziehungen des Gruppenlösungsmodells [11] wurden konzentrationsabhängige $H_{\text{CH}_2^-}$ - und $H_{\text{CH}_{\text{arom.}}^-}$ - Inkremente aus einem exakt untersuchten binären Referenzsystem erhalten und über die Funktion $H_k = f(X_k)$ als Polynom *n*-ten Grades ausgedrückt.

$$H_k = \sum_{n=0}^m A_n X_k^n \quad (2)$$

Die analytische Wiedergabe der aus dem Referenzsystem Benzol/*n*-Heptan bei 298.15 K erhaltenen Strukturgruppeninkremente erforderte einen Polynomausdruck mit 5 Konstanten, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1

Ausgleichskonstanten der Strukturgruppeninkremente für Systeme, die CH_2^- - und $\text{CH}_{\text{arom.}}^-$ - Strukturgruppen enthalten

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
$H_{\text{CH}_2^-}$	- 6.612	88.098	696.399	- 721.205	492.533
$H_{\text{CH}_{\text{arom.}}^-}$	798.011	- 2486.652	3266.743	- 2209.852	623.689

Aus den Strukturgruppenbeiträgen lassen sich Exzeßenthalpien beliebiger binärer und polynärer Mischungen berechnen, die aus *n*-Alkanen und Benzol bestehen. Die Tabellen 2 und 3 zeigen eine Gegenüberstellung einer repräsentativen Auswahl von berechneten und titrationskalorimetrisch ermittelten Daten im gesamten Konzentrationsfeld für die ternären Kombinationen Benzol(1)/*n*-Heptan(2)/*n*-Tetradecan(3) und Benzol(1)/*n*-Decan(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K.

Der relative Fehler gibt die prozentuale Abweichung zwischen Experiment und Berechnung an. Die Güte der Vorausberechnung liegt im günstigsten Fall bei absoluter Übereinstimmung und im ungünstigsten Fall bei 5%.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Vorausberechnung von Exzeßenthalpien solcher Systemkombinationen, die als Mischungspartner Toluol enthalten. Damit erhöht sich die Zahl der Strukturgruppen auf drei. Bei der Anwendung des Gruppenlösungsmodells auf Systeme dieser Art wurden die Methylsubstituenten am Benzolring wie die paraffinischen Alkylgruppen behandelt. Die Enthalpieinkremente der Aromatgruppen ($H_{C_{H_{arom}}} \pm$) wurden nach Tabelle 1 berechnet. Als Referenzsystem für die Ermittlung der CH_2 - und der aromatischen C-Gruppenbeiträge ($H_{C_{arom}}$) diente die Mischung Toluol/*n*-Heptan [7].

Der Verlauf der Funktion $H_{C_{arom}} = f(X_{CH_2})$ weist mehrere Extrema auf und konnte mit Gleichung (2) nur partiell ausgeglichen werden.

Tabelle 2

Vergleich von berechneten und gemessenen mittleren molaren Exzeßenthalpien für das System Benzol (1)/*n*-Heptan(2)/*n*-Tetradecan bei 298.15 K.

x_1	x_2	$\Delta_E \bar{H}_{exp}$	$\Delta_E \bar{H}_{GSM}$	rel. Fehler, %
		J/mol		
0.3928	0.4555	901	895	0.7
0.5044	0.3718	991	992	0.1
0.1677	0.6244	499	481	3.8
0.1073	0.6698	344	310	9.9
0.4000	0.1078	1020	973	4.7
0.1526	0.2127	485	447	7.8
0.2271	0.1940	676	642	5.0
0.3061	0.1742	854	817	4.3
0.4549	0.1356	1097	1065	2.9
0.5195	0.1207	1153	1123	2.6
0.7023	0.2395	938	956	1.9
0.4635	0.4630	946	934	1.3
0.2421	0.3788	719	669	6.9
0.5081	0.2459	1077	1062	1.4
0.5943	0.2028	1094	1095	0.1
0.2655	0.1844	767	734	4.3
0.6461	0.1171	1156	1141	1.3
0.4305	0.1387	1080	1031	4.5
0.5006	0.1660	1126	1090	3.2

Tabelle 3

Vergleich der berechneten und gemessenen mittleren molaren Exzeßenthalpien für das System Benzol(1)/*n*-Decan(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K

x_1	x_2	$\Delta_{Eo}\bar{H}_{xp}$	$\Delta_E\bar{H}_{GSM}$	rel. Fehler, %
		J/mol		
0.7013	0.2398	1038	1078	3.8
0.6806	0.2328	1068	1102	3.2
0.4477	0.4518	1016	1016	0.0
0.1059	0.6752	325	315	2.8
0.3485	0.4920	875	843	3.6
0.4427	0.4209	1007	1017	0.7
0.4999	0.3777	1050	1069	1.9
0.1962	0.4000	564	549	2.6
0.3609	0.3181	921	905	1.7
0.4808	0.2584	1081	1081	0.0
0.5290	0.2344	1116	1123	0.6
0.3695	0.1585	975	949	2.5
0.5448	0.1147	1175	1162	1.1
0.6350	0.1533	1180	1165	1.2
0.5989	0.2015	1168	1175	0.5
0.5452	0.2730	1134	1119	1.3
0.3963	0.2093	1010	989	2.0
0.4190	0.3017	1028	1006	2.1
0.4972	0.1714	1144	1114	2.7
0.7298	0.1414	1070	1099	2.8
0.7631	0.1023	1037	1074	3.6

Tabelle 4

Ausgleichskonstanten der Strukturgruppeninkremente für Systeme, die CH_2 -, CH_{arom} - und C_{arom} -Strukturgruppen enthalten

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
			0.143 < X_{CH_2} < 1		
H_{CH_2}	621.929	- 1854.962	2001.606	- 784.304	623.689
H_{CHarom}	798.011	- 2486.652	3266.743	- 2209.852	
			0.143 < X_{CH_2} < 0.4		
H_{Carom}	154.406	- 1904.490	6645.795	- 6099.562	
			0.4 < X_{CH_2} < 0.55		
H_{Carom}	- 871.551	4954.816	- 7954.376	3560.671	
			0.55 < X_{CH_2} < 0.85		
H_{Carom}	- 6573.741	43756.011	- 104682.9	- 102685.2	40452.3

Tabelle 5

Vergleich von berechneten und gemessenen mittleren molaren Exzeßenthalpien für das System Benzol(1)/Toluol(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K

x_1	x_2	$\Delta_E \bar{H}_{exp}$	$\Delta_E \bar{H}_{GSM}$	rel. Fehler, %
		J/mol		
0.1104	0.6666	695	689	0.9
0.1905	0.6066	717	733	2.2
0.3088	0.5179	714	690	3.3
0.4107	0.4416	702	672	4.3
0.1568	0.2107	778	716	8.0
0.2909	0.1772	994	902	9.3
0.3571	0.1606	1066	956	10.3
0.4940	0.1264	1155	1012	12.4
0.1937	0.1224	770	689	10.5
0.3241	0.1026	1004	899	10.5
0.4642	0.0814	1160	1027	11.5
0.5368	0.0718	1196	1044	12.7
0.2669	0.0366	850	741	12.8
0.3780	0.0310	1054	929	11.9
0.1803	0.4106	910	828	8.9
0.2629	0.3692	970	867	10.6
0.4689	0.2660	1016	890	12.4
0.5173	0.2418	1003	879	12.3
0.6067	0.2000	954	848	11.1
0.6267	0.1870	932	833	10.6

Mit Hilfe der Inkremente sollte die Vorausberechnung von Mischungsenthalpien solcher polynären Systeme möglich sein, die neben *n*-Alkanen und Benzol Toluol als Mischungspartner enthalten. Die Tabelle 5 zeigt eine Gegenüberstellung von berechneten und titrationskalorimetrisch ermittelten Daten in einem breiten Konzentrationsbereich für das ternäre System Benzol(1)/Toluol(2)/*n*-Tetradecan(3) bei 298.15 K.

Der angegebene relative Fehler der Tabellen 2, 3 und 5 weist aus, daß eine Übertragung des Gruppenlösungsmodells auf ternäre Systemkombinationen der Art Benzol/*n*-Alkan/*n*-Alkan und Benzol/Toluol/*n*-Alkan möglich ist.

Literatur

1. G. W. LUNDBERG, J. Chem. Eng. Data, 9 (1964) 193.
2. T. M. LETCHER and J. W. BAYLES, J. Chem. Eng. Data, 16 (1971) 266.
3. M. DIAZ PEÑA and C. MENDUIÑA, J. Chem. Thermodyn., 6 (1974) 387.
4. H. W. SCHNAIBLE, H. VAN NESS and J. H. SMITH, Am. Inst. Chem. Eng. J., 3 (1957) 147.
5. U. MESSOW, D. SCHÜTZE, R. PFESTORF, D. KUCHENBECKER and K. SÜHNEL, Z. Phys. Chem., 258 (1977) 24.
6. R. PFESTORF and D. KUCHENBECKER, Z. Phys. Chem., 258 (1977) 12.

7. R. PFESTORF and D. KUCHENBECKER, (unveröffentlicht).
8. F. BECKER, N. G. SCHMAHL and H. D. PFLUG, Z. Phys. Chem., N. F., 39 (1963) 306.
9. F. BECKER, J. BARTHEL and N. G. SCHMAHL, Z. Phys. Chem., N. F., 37 (1963) 33
10. K. REHM and H.-J. BITTRICH, Z. Phys. Chem., 251 (1972) 109.
11. G. A. RATCLIFF and T. H. NGUYEN, Can. J. Chem. Eng., 49 (1971) 889.

RÉSUMÉ — Les enthalpies de mélange des trois systèmes ternaires benzène/*n*-heptane/*n*-tétradécane, benzène/*n*-décane/*n*-tétradécane et benzène/toluène/*n*-tétradécane ont été mesurées ainsi que celles des systèmes binaires correspondants, à 298,15 K dans le domaine complet des fractions molaires, par une méthode de titrage calorimétrique. En se fondant sur les résultats expérimentaux, on examine la possibilité d'appliquer aux systèmes ternaires, tels que ceux mentionnés ci-dessus, le modèle proposé par Ratcliff et al. pour prévoir les chaleurs de mélange. L'écart entre les chaleurs de mélanges mesurées et celles calculées par incréments varie de 0 à 12%.

ZUSAMMENFASSUNG — Die mittleren molaren Exzeßenthalpien der ternären Systeme Benzol/*n*-Heptan/*n*-Tetradecan, Benzol/*n*-Decan/*n*-Tetradecan und Benzol/Toluol/*n*-Tetradecan sowie die der korrespondierenden binären Systeme wurden titrationskalorimetrisch bei 298,15 K über den gesamten Molenbruchbereich bestimmt. Auf der Grundlage dieser experimentellen Ergebnisse sollte die Anwendbarkeit des Gruppenlösungsmodells von Ratcliff u.a. zur Vorausberechnung mittlerer molarer Exzeßenthalpien an ternären Gemischkombinationen getestet werden. Die Abweichung zwischen den gemessenen und inkrementell berechneten Mischungsenthalpien lag bei den hier untersuchten Systemen im Bereich von 0 bis 12%.

Резюме — Используя метод калориметрического титрования, были измерены молярные энтальпии смешения для трех трехкомпонентных систем бензол/*n*-гептан/*n*-тетрадекан, бензол/*n*-декан/*n*-тетрадекан и бензол/толуол/*n*-тетрадекан, а также для всех соответствующих бинарных систем во всей области мольных фракций при 298,15 К. На основании экспериментальных результатов было показано, что для обработки трехкомпонентных систем применима модель группового решения, которая была предложена Рэтклиффом с сотр. для предсказующих вычислений теплот смешения. Отклонения между измеренными теплотами и вычисленными с помощью инкрементов составляли от 0 до 12%.