

# Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 6. Mitt.:

Berechnung der Grenzaktivitätskoeffizienten und der  
Zusatzfunktionen (Excess Functions) eines binären Systems  
unter Anwendung des Matrizenkalküls\*

Von

F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. März 1965)

Durch Hinzunahme von Dampfdruckmessungen, die *Schreinemakers* für den Temperaturbereich 50—75° beim System Wasser (1)/Aceton (3) angestellt hat, wurden die in der vorigen Mitteilung gefundenen Resultate erweitert, so daß nunmehr der gesamte Temperaturbereich von 50—200° der Berechnung zugänglich wurde. Die Grenzaktivitätskoeffizienten  $A$  und  $B$  wurden mit Hilfe des *Gaußschen* Algorithmus unter Verwendung der Kehrmatrix berechnet. Durch Verwendung des Ansatzes von *Musil—Breitenhuber*, dessen Brauchbarkeit zur Zerlegung der Totaldrucke in die Partialdrucke für das vorliegende System bereits festgestellt wurde, gelingt, es die thermodynamischen Zusatzfunktionen (excess functions)  $\Delta\bar{G}^E$ ,  $\Delta\bar{H}$  und  $T\Delta\bar{S}^E$  und hieraus abgeleitet die vierte Zusatzfunktion  $\Delta\bar{C}_p^E$  zu berechnen. Diese Zusatzfunktionen sind graphisch dargestellt, ihr Verlauf wird zur Diskussion der speziellen Verhältnisse des Systems herangezogen.

Vapor-tension measurements of *Schreinemakers* have been combined with data of *Griswold* and *Wong* for the water(1)/acetone (3) binary system. The range of temperature between 50 and 200° has therefore been thrown open for the calculation of the limiting values of the activity coefficients for vanishing concentra-

---

\* Herrn Dr. *R. Domiaty* von der Ersten Lehrkanzel für Mathematik an der Technischen Hochschule in Graz sei für seine liebenswürdige Hilfe bei Berechnung der in dieser Abhandlung vorkommenden Kehrmatrix herzlich gedankt.

tions  $A$  and  $B$  (Grenzaktivitätskoeffizienten). The Algorithmus of *Gauß* under application of the inverse matrix gives great savings of calculation. The separation of total vapor pressures in the partial pressures has been made by using of the *Musil—Breitenhuber* statement which has been turned out to be useful for these purposes. The excess functions  $\Delta\bar{G}^E$ ,  $\Delta\bar{H}$ ,  $T \Delta\bar{S}^E$  and  $\Delta\bar{C}_p^E$  are calculated by using this statement. Plotting the values of these excess functions as a function of the concentration shows the special relations of our binary system. These relations are analysed and discussed.

In der vorigen Mitteilung<sup>1</sup> wurde für die Temperaturen 100, 150 und 200° das System Wasser (1)—Aceton (3) hinsichtlich seiner von *Griswold* und *Wong*<sup>2</sup> gemessenen Dampfdrucke untersucht. Der Ansatz von *Musil* und *Breitenhuber*<sup>3</sup> wurde in Verbindung mit dem Verfahren von *Runge* und *Kutta*<sup>4</sup> zur numerischen Integration verwendet und hat sich für das vorliegende System als brauchbar erwiesen. *Schreinemakers*<sup>5</sup> hat die Totaldampfdrucke unseres Systems für die Temperaturen 50—75° bestimmt. Der Autor teilt jedoch für die Temperaturen 68° und 75° nur teilweise Ergebnisse mit, so daß für diese beiden Temperaturen die Bestimmungen unvollständig erscheinen. Trotzdem konnten die Untersuchungen auf Grund der vorliegenden Angaben von *Schreinemakers* auf den Bereich von 50—200° ausgedehnt werden. Diese verhältnismäßig große Temperaturspanne ließ genügend genaue Aufschlüsse über die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, die thermodynamischen Zustandfunktionen und ihre Änderung mit der Temperatur erwarten.

Die bekannte Beziehung

$$\log p_i = \left(1 - \frac{\Delta\bar{H}_i}{L_i}\right) \cdot \log p_{0i} + \text{const.} \quad (1)$$

liefert die Partialdrucke beider Bestandteile des Systems im ganzen Konzentrationsbereich für die einzelnen Temperaturen. Die in der 5. Mitt. für 100, 150 und 200° errechneten Partialdrucke wurden für die Konzentrationen von 0,1—0,9 ausgeglichen und durch Extrapolation auf den Kehrwert der absoluten Temperatur für 50° die Partialdrucke für 50° ermittelt (Abb. 1).

Die Ausgleichung ergab in sehr guter Annäherung Gerade, die der Gleichung

$$\log p_i = a_i + b_i \cdot \log p_{0i} \quad (1a)$$

<sup>1</sup> 1.—5. Mitt.: *F. Göllés*, *Mh. Chem.* **92**, 981 (1961); **93**, 191 (1962); **93**, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964).

<sup>2</sup> *J. Griswold* und *S. Y. Wong*, zit. in der 5. Mitt. unter <sup>2</sup>.

<sup>3</sup> *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, *Allgem. Wärmetechnik* **5**, 103/8 (1954).

<sup>4</sup> *C. Runge*, *Math.* **46**, 167 (1895).

<sup>5</sup> *F. A. H. Schreinemakers*, *Z. physik. Chem.* **39**, 485 (1902).

gehoren. Die Werte von  $a_i$  und  $b_i$  sowie der mittleren Fehler  $m_a$  und  $m_b$  sind in Tab. 1 verzeichnet.

Je tiefer die Temperatur sinkt, desto mehr macht sich die Abweichung vom idealen Gaszustand geltend. Diese Abweichung ist um so stärker, je schwerer flüchtig der Bestandteil des binären Gemisches ist. Beim Wasser (Bestandteil 1) wurde daher die Realgaskorrektur mit Hilfe der Gleichung

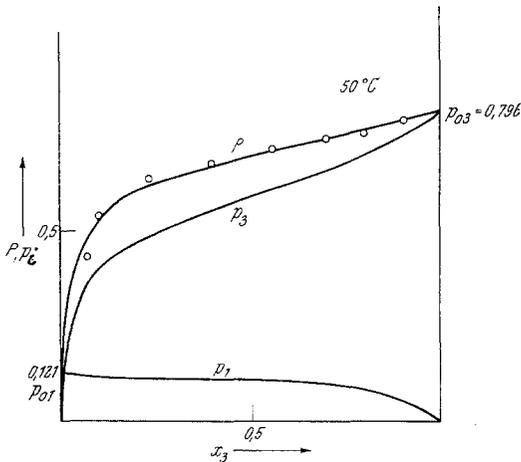


Abb. 1. Total- und Partialdampfdrucke des Systems Wasser (1)/Aceton (3) für 50°. Kreise stellen die experimentellen Werte von *Schreinemakers* dar

von *Van der Waals*<sup>6</sup> vorgenommen und aus den so korrigierten Aktivitätskoeffizienten  $f_1$  die Aktivitätskoeffizienten  $f_3$  des Acetons nach der Gl. von *Duhem—Margules*<sup>7</sup> durch graphische Integration ermittelt. Die solcherart erhaltenen AK finden sich in Abb. 2.

Die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten  $A$  und  $B$  wurden nach dem Differenzenspiegel ermittelt. Wie schon in der 5. Mitt. für

den Temperaturbereich 100 bis 200°, wurde nun für 50° die Zerlegung der Totaldrucke in die Partialdrucke mit Hilfe des Ansatzes von *Musil* und *Breitenhuber* vorgenommen und mit den Werten von *Schreinemakers* verglichen\*. Es zeigt sich, daß schon die erste Näherung eine gute Genauigkeit besitzt. Die Anwendung des Differenzspiegels ergab für

	50°	56,5°	68°	75°
$B =$	0,9442	0,9407	0,9453	0,8904
$A =$	0,6056	0,5901	—	—

Für 68° und 75° konnte  $A$  auf diese Weise nicht bestimmt werden, da, wie schon erwähnt, die Dampfdruckkurven nicht vollständig mitgeteilt wurden. Diese Werte von  $B = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \log f_2$  und  $A = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \log f_1$  wurden nun

\* Abb. 2 bringt das Diagramm der Total- und Partialdrucke unseres Systems für die Versuchstemp. 50°.

<sup>6</sup> *F. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, „Theorie d. Destillation u. Extraktion von Fl.“, Springer, Berlin 1952, S. 65.

<sup>7</sup> siehe *F. Göllés*, 4. Mitt.<sup>1</sup>.

mit den Werten für 100 bis 200° in der Tab. 1 der 5. Mitteilung kombiniert und ausgeglichen. Es ergab sich in beiden Fällen eine Gerade, für die die Gleichung

$$B = 0,2593 + 227,04 \cdot T^{-1} \quad (2a)$$

$$A = 0,19905 + 123,66 \cdot T^{-1} \quad (2b)$$

gilt.

Die Fehler dieser beiden Geraden betragen

für *B*:

$$m = 0,022 \quad m_b = 0,024 \quad m_a = 0,065$$

für *A*:

$$m = 0,045 \quad m_b = 0,053 \quad m_a = 0,14,$$

sie sind also für *A* etwa doppelt so groß wie für *B*.

Mit Hilfe einer einfachen Überlegung wurden *A* und *B* aus den Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten in folgender Weise bestimmt und hiebei eine sehr gute Übereinstimmung mit den nach dem Differenzenspiegel in erster Näherung erhaltenen und nach Formeln (2a und b) auf einer Geraden liegenden Werten festgestellt.

Man trägt die Werte von  $(\log f_i)^{-1/2}$ , die man sich aus den berechneten Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  gebildet hat, für die Konzentrationen  $x_i = 0,1$  bis  $0,5$  als Funktion der Quotienten  $x_i/x_{1-i} = \xi$  auf. Man erhält in guter Näherung Parabeln zweiter Ordnung. Das Näherungspolynom läßt sich also darstellen

$$\bar{y}_i = (\log f_i)^{1/2} = a_0 + a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2 \quad (3)$$

Dies stellt aber die Aufgabe dar, eine Parabel zweiter Ordnung durch

Tabelle 1. Konstanten  $a_i$  und  $b_i$  der Gl. (1a) und ihre mittleren Fehler  $m_a$  und  $m_b$

	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$a_1$	0,2223	0,282	0,45	0,571	0,838	1,076	2,621	2,621	0,611
$b_1$	0,9854	0,976	0,969	0,973	0,9824	0,966	0,950	0,9106	0,8764
$m_{a1}$	0,0102	0,0099	0,040	0,025	0,019	0,0095	0,0066	0,014	0,006
$m_{b1}$	0,0164	0,0250	0,025	0,041	0,029	0,015	0,015	0,011	0,005
$a_3$	0,2543	0,1923	0,1709	0,1437	0,1266	0,1159	0,0944	0,079	0,046
$b_3$	0,855	0,9086	0,9310	0,9326	0,9420	0,9630	0,9740	0,994	1,002
$m_{a3}$	0,0060	0,007	0,014	0,020	0,0126	0,00	0,0015	0,007	0,0109
$m_{b3}$	0,0095	0,0067	0,014	0,019	0,0121	0,00	0,0013	0,009	0,0107

fünf Punkte zu legen. Nach *Gauß* gilt für die drei Koeffizienten des Näherungspolynoms

$$Q = (\bar{y}_i - y_i)^2 = \text{Min.}! \quad (4)$$

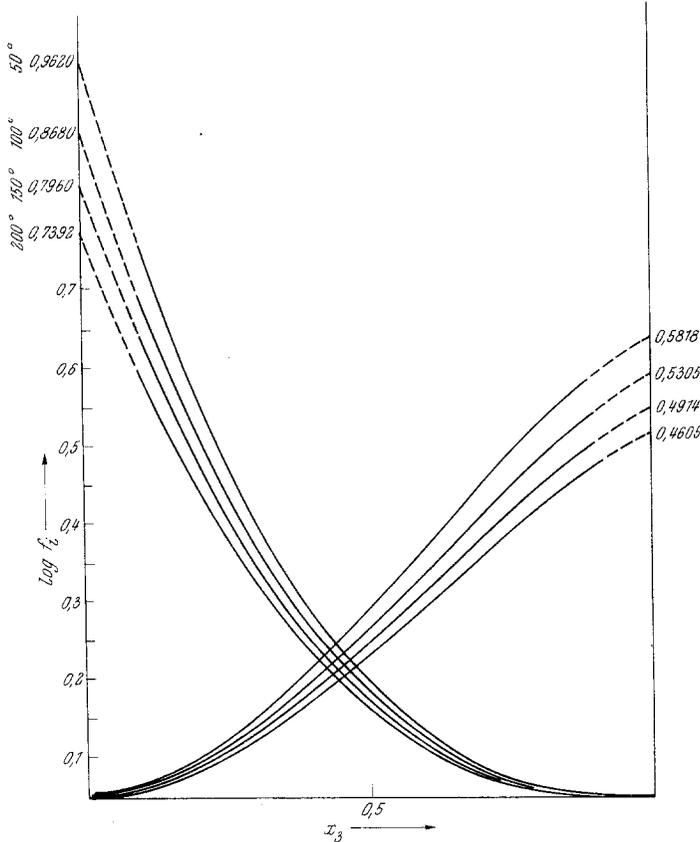


Abb. 2. Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser (1)/Aceton (3) für 50—200° C. Erste Näherung nach *Musil* für die vier untersuchten Temperaturen ausgeglichen

Die Berechnung der Unbekannten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  erfolgt mit Hilfe der linearisierten Fehlergleichungen nach dem verketteten *Gauß*'schen Algorithmus. Die Einzelheiten finden sich bei *Grossmann*<sup>8</sup>.

Für die Berechnung ergibt sich folgende Matrix der Koeffizienten, die bei den einmal gewählten Abszissen  $\xi$  stets dieselbe ist.

$$A = \begin{pmatrix} 5 & 2,4564 & 1,7029 \\ 2,4564 & 1,7029 & 1,3920 \\ 1,7029 & 1,3920 & 1,2353 \end{pmatrix} \quad (5)$$

<sup>8</sup> *W. Grossmann*, Grundzüge d. Ausgleichrechnung, 2. Aufl. S. 308 ff. Springer, Berlin, 1961.

Mit Hilfe der Kehrmatrix  $A^{-1}$ , die ebenfalls für alle binären Systeme bei einmal gewählten Abszissen  $\xi$  dieselbe ist, lassen sich die Konstanten  $a_i$

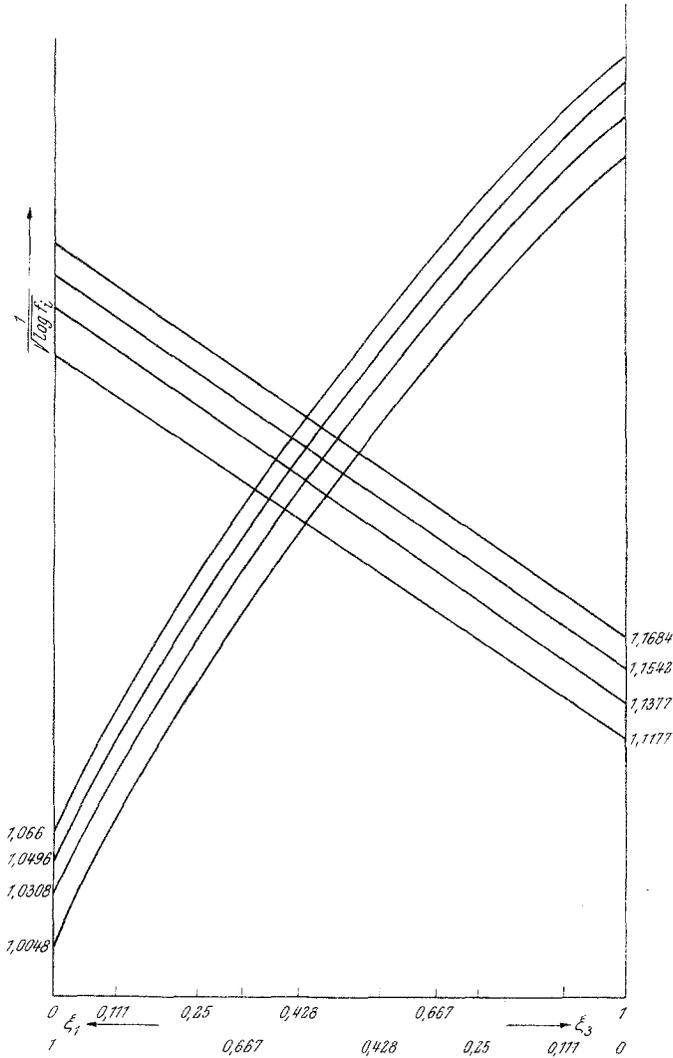


Abb. 3. Funktion  $(\log f_i)^{-1/2}$  für  $x_i = 0,1-0,5$  gegen  $\frac{x_i}{x_i - 1}$  als Abszisse. Durch Extrapolation wurden hieraus die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten A und B gefunden

direkt berechnen. Uns interessiert die Unbekannte  $a_0$ , die durch Multiplikation der Elemente der ersten Zeile der Kehrmatrix mit den Ausdrücken  $[y]$ ,  $[\xi y]$  und  $[\xi^2 y]$  erhalten wird. Für das binäre System hat bei einmal gewählten Abszissen  $\xi$  die Kehrmatrix folgende Elemente

Tabellc 2. Konstanten  $A$  und  $B$  sowie ihre ersten und zweiten Ableitungen nach der Temperatur  $A', B'$  und  $A'', B''$  für den Temperaturbereich von  $50-200^\circ$

$T$	$A$	$B$	$A'$	$B'$	$A''$	$B''$
$50^\circ$	0,5818	0,9620	$-1,1850 \cdot 10^{-3}$	$-2,1785 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$11,40 \cdot 10^{-3}$
$100^\circ$	0,5305	0,8680	$-0,8886 \cdot 10^{-3}$	$-1,6340 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-3}$
$150^\circ$	0,4914	0,7960	$-0,6910 \cdot 10^{-3}$	$-1,270 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$
$200^\circ$	0,4605	0,7392	$-0,5525 \cdot 10^{-3}$	$-1,016 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-3}$

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} +1,9988 & -8,0000 & +6,2577 \\ -8,0000 & +39,476 & -33,452 \\ +6,2577 & -33,452 & +29,885 \end{pmatrix} \quad (5a)$$

Die Kehrmatrix ist also ebenso wie die Matrix selbst symmetrisch. Abb. 3 zeigt die mit Hilfe von (5a) erhaltenen Parabeln zweiter Ordnung. Der jeweilige Wert von  $a_0$  ist angedermt und entspricht dem zugehörigen Wert von  $B$  bzw.  $A$  in Abb. 2.

Mit Hilfe der so gefundenen Werte von  $A$  und  $B$  wurde nun für jede der Temperaturen von  $50$  bis  $200^\circ$  in Abständen von je  $10^\circ$  in erster Näherung für den ganzen Konzentrationsbereich die Berechnung von  $\log f_i$  vorgenommen. Gegen  $1/T$  aufgetragen, liegen die Werte auf einer Geraden. Es gilt die Beziehung

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{\Delta \bar{H}_i}{R}. \quad (6)$$

Da aber weiter gilt

$$\Delta \bar{H} = (1-x) \cdot \Delta \bar{H}_1 + x \cdot \Delta \bar{H}_2, \quad (7)$$

läßt sich aus der Steigung der Geraden der jeweilige Wert von  $\Delta \bar{H}$  berechnen.

Es wäre grundsätzlich möglich, die Zusatzfunktion  $\Delta \bar{G}^E$  als Potenzreihe mit ganzzahligen Exponenten anzusetzen.  $\Delta \bar{G}^E$  hängt jedoch in mehr oder weniger symmetrischer Weise von den Molenbrüchen beider Mischungskomponenten ab. *Guggenheim*<sup>9</sup> hat einen sehr brauchbaren Ansatz für  $\Delta \bar{G}^E$  aufgestellt, der der Tatsache der Symmetrie Rechnung trägt.

Es war nun naheliegend, zu versuchen, auch beim *Musil-Breitenhuber*-Ansatz durch Ableitung der Konstanten  $A$  und  $B$  nach der Temperatur die Werte der thermodynamischen

<sup>9</sup> *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 (1937).

Zusatzfunktionen direkt aus Totdampfdruckmessungen zu errechnen. Vorweggenommen sei, daß dieser Versuch immer dann gute Werte liefern wird, je besser  $A$  und  $B$ , gegen den Kehrwert von  $T$  aufgetragen, auf einer Geraden liegen. Für das vorliegende System Wasser—Aceton ist diese Bedingung sehr gut erfüllt.

Der dekadische Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten läßt sich in folgender Form darstellen:

$$\begin{aligned}\log f_2 &= B \cdot a_1 + A \cdot b_2 \text{ und} \\ \log f_1 &= B \cdot b_1 + A \cdot a_2,\end{aligned}\quad (8)$$

wobei die  $a$  und  $b$  Parameter sind, die von den Autoren hergeleitet und tabelliert wurden. Bei der Ableitung nach  $T$  ergibt sich, da die  $a$  und  $b$  nicht von der Temperatur abhängen

$$\begin{aligned}\frac{\partial \log f_2}{\partial T} &= \frac{\partial B}{\partial T} \cdot a_1 + \frac{\partial A}{\partial T} \cdot b_2 \\ \frac{\partial \log f_1}{\partial T} &= \frac{\partial B}{\partial T} \cdot b_1 + \frac{\partial A}{\partial T} \cdot a_2\end{aligned}\quad (8a)$$

oder, wenn wir zur Abkürzung die erste Ableitung von  $A$  und  $B$  mit  $A'$  und  $B'$ , die zweite analog mit  $A''$  und  $B''$  bezeichnen:

$$\begin{aligned}(\log f_2)' &= B' \cdot a_1 + A' \cdot b_2 \\ (\log f_1)' &= B' \cdot b_1 + A' \cdot a_2\end{aligned}\quad (8a)$$

und

$$\begin{aligned}(\log f_2)'' &= B'' \cdot a_1 + A'' \cdot b_2 \\ (\log f_1)'' &= B'' \cdot b_1 + A'' \cdot a_2\end{aligned}\quad (8b)$$

Für die hier dargestellten partiellen Ableitungen  $A'$ ,  $A''$  und  $B'$  und  $B''$  erhalten wir weiters

$$\begin{aligned}\frac{\partial B}{\partial T} &= \frac{-1}{T^2} \cdot \frac{\partial B}{\partial \frac{1}{T}}, \quad \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{-1}{T^2} \cdot \frac{\partial A}{\partial \frac{1}{T}} \\ \frac{\partial B'}{\partial T} &= \frac{-1}{T^2} \cdot \frac{\partial B'}{\partial \frac{1}{T}}, \quad \frac{\partial A'}{\partial T} = \frac{-1}{T^2} \cdot \frac{\partial A'}{\partial \frac{1}{T}}\end{aligned}\quad (9)$$

Die Konstanten  $A$  und  $B$  sowie ihre ersten Ableitungen nach  $1/T$  haben also die Eigenschaft, genau auf einer Geraden zu liegen. Tab. 2 gibt für die genannten Größen die Werte und Vorzeichen an. Die erste Ableitung hat negatives Vorzeichen, die zweite positives.

Die partiellen molaren Zusatzfunktionen ergeben sich also:

$$\Delta \bar{G}^E = 2,3 \cdot RT \cdot [x \cdot \log f_2 + (1-x) \cdot \log f_1]; \quad (10)$$

durch Einsetzen der Werte für die  $\log f_i$  geht Formel (10) über in

$$\Delta \bar{G}^E = 2,3 \cdot RT \cdot [x \cdot B \cdot a_1 + x \cdot A b_2 + (1-x) \cdot B \cdot b_1 + (1-x) A \cdot a_2] \quad (10 a)$$

Nach Ordnen ergibt sich

$$\Delta \bar{G}^E = 2,3 \cdot RT \cdot \{B [x (a_1 - b_1) + b_1] + A [x (b_2 - a_2) - a_2]\} \quad (10 b)$$

Dies stellt einen etwas unübersichtlichen Ausdruck dar. An seiner Stelle wird man zweckmäßigerweise durch Berechnung von  $(\log f_i)'$  und  $(\log f_i)''$  nach Formel (8a) und (8b) über den ganzen Konzentrationsbereich sich die Ausdrücke  $\partial \ln f_1 / \partial T$  und  $\partial \ln f_2 / \partial T$  verschaffen und in

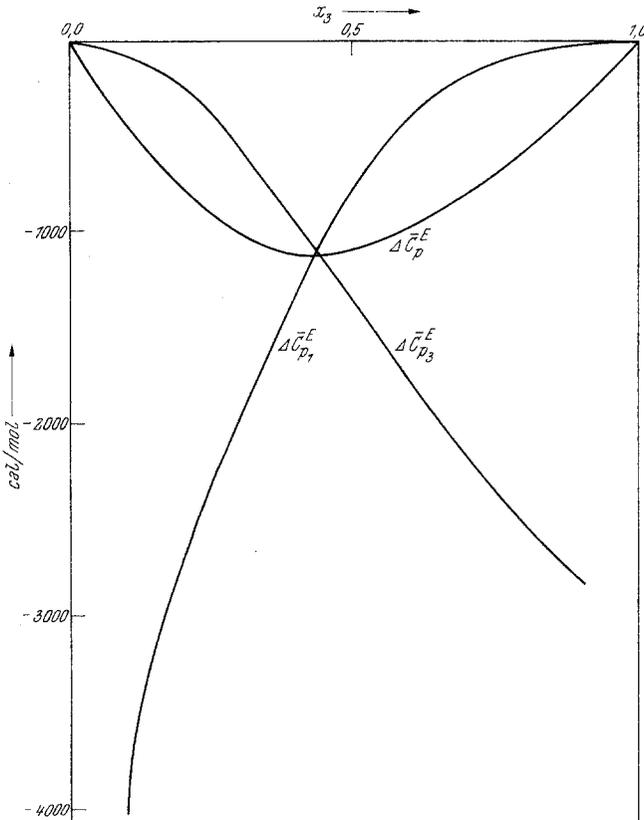


Abb. 4. Thermodynamische Zusatzfunktionen  $G^E$ ,  $H$  und  $T \Delta S^E$  des Systems Wasser (1)/Aceton (3), mit Hilfe des *Musil*schen Absatzes berechnet

der Formel für  $\Delta \bar{H}$  einsetzen. Wir haben also  $\Delta \bar{H}$  auf zweierlei Weise gewonnen. Einmal durch Verwendung von Gl. (6) und (7) und ein zweites Mal durch Verwendung der Formel

$$\Delta H = -2,3 RT^2 \left[ x \frac{\partial \log f_2}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial \log f_1}{\partial T} \right] \quad (11)$$

Beide Ausdrücke stimmen überein und sind in Abb. 4 bei der graphischen Darstellung von  $\Delta \bar{H}$  verwendet.

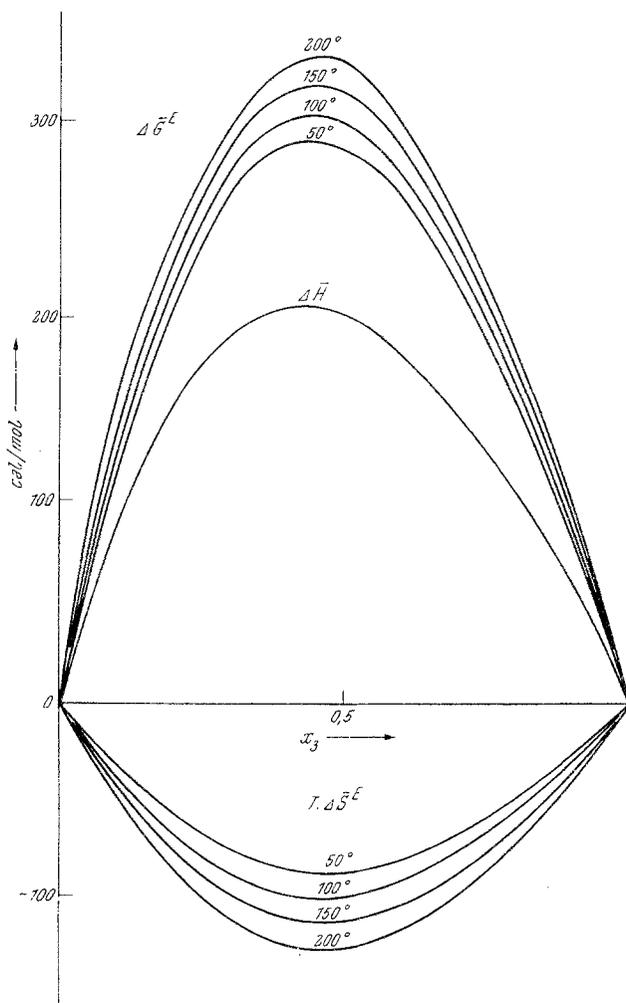


Abb. 5. Zusatzfunktion  $\Delta \bar{G}^E$  und partielle Zusatzmolwärmern des Systems Wasser (1)/Aceton (3)

Wie zu erwarten, ist  $\Delta \bar{H}$  für den gesamten Temperaturbereich von der Temperatur unabhängig.

Durch Differenzieren von  $\Delta \bar{H}_i^E$  nach der Temperatur erhalten wir

$$\frac{\partial \Delta H_i^E}{\partial T} = \Delta C_{pi}^E = -2,3 \cdot \left[ 2 \cdot R \cdot T \frac{\partial \log f_i}{\partial T} + R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial^2 \log f_i}{\partial T^2} \right] \quad (12)$$

und nach

$$\Delta C_p^E = x \cdot \Delta \bar{C}_{p2}^E + (1-x) \cdot \Delta C_{p1}^E \quad (12 a)$$

die mittlere Zusatzmolwärme.

Auch diese ist von der Temperatur unabhängig und in unserem System stets negativ. Die partiellen Zusatzmolwärmen und die mittlere Zusatzmolwärme finden sich in Abb. 5 dargestellt.

Schließlich wird die Funktion  $T \Delta \bar{S}^E$  aus  $\Delta \bar{H}$  und  $\Delta \bar{G}^E$  durch die Gleichung von *Gibbs—Helmholtz* erhalten. In Abb. 4 sind die drei Zusatzfunktionen nebeneinander dargestellt. Ein System, in dem die drei thermodynamischen Überschußfunktionen analogen Verlauf aufweisen, ist das von *Scatchard* und *Ticknor*<sup>10</sup> untersuchte System Methanol (1)/Benzol (2). Die molare Zusatzentropie ist sehr hoch und übertrifft den Wert der stets positiven idealen Mischungsentropie bei weitem, so daß die gesamte Mischungsentropie negativ wird. Dies deutet auf eine Vergrößerung des molekularen Ordnungszustandes hin, der sich mit steigender Temperatur dem idealen Gaszustand nähert. Da der Mischungsvorgang spontan verläuft, ist die Mischungswärme exotherm. Die Gesamtentropie ist dennoch positiv und nimmt zu. Aus diesem Grunde kann negative Mischungsentropie stets nur gleichzeitig mit exothermer Mischungswärme vorkommen.

<sup>10</sup> *G. Scatchard* und *B. Ticknor*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3724 (1952).