

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 8. Mitt.:¹

Zur Programmierung des *Redlich—Kisterschen* Rechenansatzes für binäre Systeme

Von

F. Gölles und A. Höpfner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1966)

Bei der Auswertung experimenteller thermodynamischer Daten ist der *Redlich—Kistersche* Ansatz dem älteren äquivalenten Ansatz von *Margules* wesentlich überlegen. Für die Beziehungen zwischen den Koeffizienten der beiden Ansätze werden allgemeine Formeln angegeben.

Die thermodynamischen Größen y_1 , f_1 , f_2 , P (ber.) sowie die Funktion $G^E/x_1 x_2$, dann G^E , H^E , TSE werden mit Hilfe einer Siemens-2002-Rechenanlage errechnet. Das Programm läßt sich innerhalb der Speicherkapazität der Maschine bis auf 12 Parameter A ausweiten*.

Für eine Isotherme des Systems n-Butan/Methylamin werden die Fehlerkurven (RP in Abhängigkeit von x) dargestellt. Aus den Abbildungen folgt, daß die Dampfdruckisothermen dieses Systems mit fünf Parametern ($n = 6$) am besten dargestellt werden können.

Zur Berechnung der thermodynamischen Zusatzfunktionen wird ein Differenzenverfahren entwickelt und mit einem Beispiel belegt.

The *Redlich—Kister* statement is more convenient for evaluating of experimental thermodynamic data than the former state-

* Interessenten steht das Programm auf Anfrage zur Verfügung.

¹ 1.—6. Mitt.: F. Gölles, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 191, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964); **96**, 1366 (1965); 7. Mitt.: F. Gölles und A. Höpfner, Mh. Chem. **97**, 368 (1966).

ment of *Margules*. The correlations between the two statements are given by means of generalized formulas.

For calculation of the essential thermodynamic quantities $y_1, y_2, f_1, f_2, P(\text{calc.}), G^E/x_1 x_2$, then G^E, H^E and TS^E a *Siemens-2002*-computer is used. Within the capacity of the computer the programm can be extended up to 12 parameters*.

In the system n-butane/methylamine differences between experimental and calculated values of $P (= RP)$ are plotted as function of the mole fraction x for one temperature (15°C). Five parameters ($n = 6$) describe the isothermal lines of this system in the optimal manner. This is demonstrated by means of Fig. 1 and 2.

The thermodynamic excess functions are calculated with a difference-table-method. This method is demonstrated with one example.

Stellt man Aktivitätskoeffizienten binärer Mischungen nach dem Ansatz von *Margules*² gemäß

$$\ln f_1 = \sum_{\nu=2}^n a_\nu x_2^\nu \quad (1 \text{ a})$$

$$\ln f_2 = \sum_{\nu=2}^n b_\nu x_1^\nu \quad (1 \text{ b})$$

dar, z. B. durch iterative Approximation thermodynamischer Meßwerte nach der Fehlerquadratmethode, so können die Koeffizienten a_ν und b_ν für größeres ν sehr große Werte annehmen. Dies wird als unangenehm empfunden, da diese Werte in keinem Verhältnis zu ihrem tatsächlichen Einfluß auf $\ln f_1$ und $\ln f_2$ stehen. Zudem hängen die Werte aller a_ν und b_ν sehr stark vom Grad der in (1) auftretenden Polynome ab. Wenn (a_2, a_3, a_4, a_5) die bestmögliche Darstellung von $\ln f_1$ mit $n = 5$ ist, so ist (a_2, a_3, a_4) keine Näherung der Darstellung für $n = 4$.

Diese Schwierigkeiten werden durch eine Umordnung vermieden, die auf *Redlich* und *Kister*³ zurückgeht. Wird die freie molare Exzeß-Enthalpie, die mit den Aktivitätskoeffizienten gemäß

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 \quad (2)$$

zusammenhängt, in ein Polynom

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{\nu=2}^n A_\nu (x_1 - x_2)^{\nu-2} \quad (3)$$

² M. Margules, Sitzber. Akad. Wiss. (Wien) **104**, 1243 (1895).

³ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

entwickelt, so kann (2) mit Hilfe der *Gibbs—Duhem—Margules* Gleichung

$$x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \quad (4)$$

zerlegt werden zu

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \frac{GE}{RT} + x_2 \frac{d}{dx_1} \left(\frac{GE}{RT} \right) = \\ &= x_2^2 \sum_{\nu=2}^n A_\nu (2x_1 - 1)^{\nu-3} [2(\nu-1)x_1 - 1] \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \ln f_2 &= \frac{GE}{RT} + x_1 \frac{d}{dx_2} \left(\frac{GE}{RT} \right) = \\ &= x_1^2 \sum_{\nu=2}^n A_\nu (1 - 2x_2)^{\nu-3} [1 - 2(\nu-1)x_2] \end{aligned} \quad (5b)$$

Dabei sind die A_ν Faktoren von Polynomen ν ten Grades $(1 - z)^2 \cdot P_\nu(z)$, wie aus der Schreibweise

$$\ln f_1 = \sum_{\nu=2}^n A_\nu x_2^2 \cdot P_\nu(x_1), \quad (5c)$$

$$\ln f_2 = (-1)^\nu \sum_{\nu=2}^n A_\nu x_1^2 \cdot P_\nu(x_2) \quad \text{mit} \quad (5d)$$

$$P_\nu(z) = (2z - 1)^{\nu-3} [2(\nu-1)z - 1] \quad (5e)$$

ersichtlich ist.

Eine Beziehung zwischen den Koeffizienten a_ν aus Gleichung (1 a) und den A_ν aus (3) und (5) folgt aus dem Koeffizientenvergleich von (1 a) mit (5). Sei \mathfrak{a} der Spaltenvektor der a_ν , \mathfrak{A} der Spaltenvektor der A_ν , so ergeben sich die Elemente der durch

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{N} \cdot \mathfrak{A} \quad (6)$$

definierten Matrix \mathfrak{N} gemäß

$$\mathfrak{N} = \{n_{kl}\} = \left\{ (-1)^k \cdot k^{k-2} \left[\binom{l-3}{k-2} (2l-3) + \binom{l-3}{k-3} (l-1) \right] \right\}, \quad (7)$$

deren erste Elemente

Die ersten Elemente von \mathfrak{N}^{-1} lauten dann

$$\begin{bmatrix} 1 & \frac{3}{4} & \frac{7}{12} & \frac{15}{32} & \frac{31}{80} & \frac{21}{64} & \dots\dots\dots \\ 0 & \frac{-1}{4} & \frac{-1}{3} & \frac{-11}{32} & \frac{-13}{40} & \frac{-19}{64} & \\ 0 & 0 & \frac{1}{12} & \frac{5}{32} & \frac{1}{5} & \frac{7}{32} & \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{32} & \frac{-3}{40} & \frac{-11}{96} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{80} & \frac{7}{192} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{192} & \dots\dots\dots \\ \vdots & & & & & \vdots & \\ \vdots & & & & & \vdots & \end{bmatrix} \quad (13)$$

Im einzelnen erhalten wir für den Ansatz von *Redlich* und *Kister* (5)

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= A_2 x_2^2 \\ &\quad - A_3 (1 - 4 x_1) \\ &\quad + A_4 (1 - 8 x_1 + 12 x_1^2) \\ &\quad - A_5 (1 - 12 x_1 + 36 x_1^2 - 32 x_1^3) \\ &\quad + A_6 (1 - 16 x_1 + 72 x_1^2 - 128 x_1^3 + 80 x_1^4) \\ \ln f_2 &= A_2 x_1^2 \\ &\quad + A_3 (1 - 4 x_2) \\ &\quad + A_4 (1 - 8 x_2 + 12 x_2^2) \\ &\quad + A_5 (1 - 12 x_2 + 36 x_2^2 - 32 x_2^3) \\ &\quad + A_6 (1 - 16 x_2 + 72 x_2^2 - 128 x_2^3 + 80 x_2^4) \end{aligned} \quad (14)$$

Aus Gl. (3) folgt für die Exzeß-Enthalpie

$$H^E = -RT^2 \cdot x_1 x_2 \sum_{\nu=2}^n \frac{\partial A_\nu}{\partial T} (x_1 - x_2)^{\nu-2} \quad (15)$$

und für die Exzeß-Entropie

$$S^E = -R \cdot x_1 x_2 \sum_{\nu=2}^n \left(A_\nu + T \cdot \frac{\partial A_\nu}{\partial T} \right) (x_1 - x_2)^{\nu-2} \quad (16)$$

Damit ist das Problem der Auswertung experimenteller thermodynamischer Daten von Zweistoffsystemen auf die bestmögliche Bestimmung der Koeffizienten A_v zurückgeführt. Diese Koeffizienten treten in den Gl. (14) für die Aktivitätskoeffizienten und in den Gl. (3), (15) und (16) für die Exzeß-Funktionen auf.

Speziell für die Auswertung von Dampfdruckmessungen liefern die Gleichungen von *Scatchard* und *Raymond*⁴ eine Beziehung zwischen den Aktivitätskoeffizienten und den experimentell bestimmten Dampfdrücken

$$P = x_1 f_1 p_1 \cdot \exp \left(\frac{(V_1 - B_{11})(P - P_1)}{RT} - \frac{P \cdot d_{12} \cdot y_2^2}{RT} \right) + x_2 f_2 p_2 \cdot \exp \left(\frac{(V_2 - B_{22})(P - P_2)}{RT} - \frac{P \cdot d_{12} \cdot y_1^2}{RT} \right) \quad (17)$$

Hier bedeuten: V_1 und V_2 die Molvolumina, P_1 und P_2 die Dampfdrücke der reinen Flüssigkeiten, B_{11} und B_{22} die zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase, y_1 und y_2 die Molenbrüche der Gasphase. d_{12} ist eine Abkürzung für den Ausdruck $2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$, worin B_{12} den zweiten Mischvirialkoeffizienten darstellt.

Selbst wenn die ideale Voraussetzung zutrifft, daß die zur Berücksichtigung der Realgaskorrekturen erforderlichen Molvolumina und Virialkoeffizienten bekannt sind, erhebt sich die Frage, wieviel Meßpunkte für eine Dampfdruckisotherme nötig sind, damit eine sichere analytische Darstellung der Aktivitätskoeffizienten durch die Konstanten A_v möglich wird. Nach unseren Erfahrungen sollten zur Kennzeichnung von Dampfdruckisothermen mindestens 20 Meßpunkte vorliegen, damit bei der Auswertung den einzelnen Meßpunkten kein allzu großes statistisches Gewicht beigelegt wird.

Die Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate (vgl. *Barker*⁵) geht von beliebigen Anfangswerten für die A_v aus (z. B. $A_2 = 1$, $A_3 = A_4 = A_5 \dots = 0$). Mit Hilfe der Gleichungen (14) und (17) werden Totaldampfdrücke $P_{\text{ber.}}$ berechnet und nach *Gauss* verbesserte Werte für die A_v erhalten. Ein Hindernis für die Anwendung dieses Rechenverfahrens war es bisher, daß der Rechenaufwand für großes n sehr schnell anwächst. Dies ist auch der Grund, daß in den meisten Publikationen nur Entwicklungen bis zu drei Parametern ($n = 4$) anzutreffen sind. Wir haben deshalb für den uns zur Verfügung stehenden Rechenautomaten SIEMENS-2002 ein Rechenprogramm aufgestellt, das nach Eingabe der experimentellen Dampfdruckisothermen und der Realgaskorrekturen die Konstanten A_v approximiert. Über die Rechnungen werden Protokolle

⁴ *G. Scatchard* und *C. L. Raymond*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1278 (1938).

⁵ *J. A. Barker*, Austral. J. Chem. **6**, 207 (1953).

in Tabellenform ausgegeben, die x_1 , $y_1, f_1, f_2, P_{\text{exp}}, P_{\text{ber}}$ und $RP = P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}}$ enthalten. Auf Wunsch können die ausgeglichenen Dampfdruckkurven ferner mit runden Molenbruchwerten ausgegeben werden. Die berechneten A_v können sofort ausgegeben werden, sie werden aber auch gespeichert und stehen nach der Berechnung anderer Dampfdruckisothermen noch zur Verfügung, z. B. zur Ausgabe von Tabellen oder für die Berechnung abgeleiteter Größen, wie H^E und SE . Die Zahl der Isothermen, die auf einmal eingegeben werden können, ist nur durch die Speicherkapazität der Maschine beschränkt.

Die Steuerung des Programmes kann sowohl durch Eingabe der Kennworte mit den Eingabedaten als auch durch Einstellen der Kennworte am Schalterfeld des Konsols erfolgen. Eine Unterbrechung des laufenden Programmes ist ohne gewaltsame Eingriffe in den Programmablauf möglich. Eingebaute Hilfsprogramme geben die Möglichkeit, einzelne Meßpunkte, deren Fehlerhaftigkeit sich erst im Verlauf der Rechnung herausstellt, ersatzlos zu streichen.

Die Frage, wieviel Koeffizienten A_v berechnet werden sollten, ist nur schwer allgemein zu beantworten. In der Tab. 1 sind für $n = 2$ bis 10 die beim System Methylamin/ n -Butan bei 15°C erhaltenen Parameter zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, daß bis $n = 9$ die Werte A_v sich bei fortschreitender Erhöhung von n nur wenig ändern. Für $n = 10$ treten

Tabelle 1. Parameter für die Darstellung der Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der vorgegebenen Parameterzahl

n	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	n	A_7	A_8	A_9	A_{10}
2	1,47742	0	0	0	0	2	0	0	0	0
3	1,47259	0,09399	0	0	0	3	0	0	0	0
4	1,46074	0,09487	0,14994	0	0	4	0	0	0	0
5	1,45971	0,07811	0,15193	0,07129	0	5	0	0	0	0
6	1,46016	0,07730	0,14607	0,07182	0,01199	6	0	0	0	0
7	1,46079	0,08420	0,13314	0,02330	0,02916	7	0,06746	0	0	0
8	1,46038	0,08560	0,14487	0,01110	0,02217	8	0,08428	0,05493	0	0
9	1,46115	0,09180	0,12713	0,07794	0,05176	9	0,37556	0,03152	0,26721	0
10	1,46162	0,08962	0,10897	0,05122	0,18828	10	0,30278	0,35414	0,19910	0,24405

vor allem bei A_6 , A_8 und A_{10} große Sprünge auf, die als Anpassung des Polynoms (14) an die Meßfehler (bei 22 Meßpunkten) gedeutet werden können.

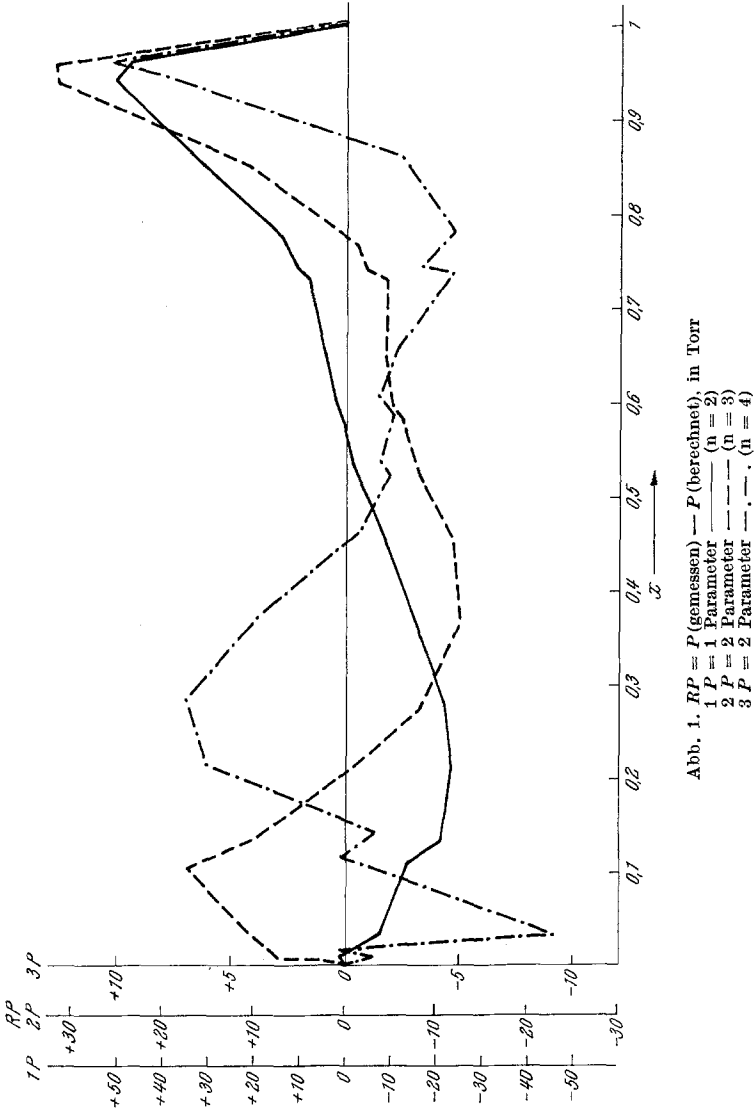
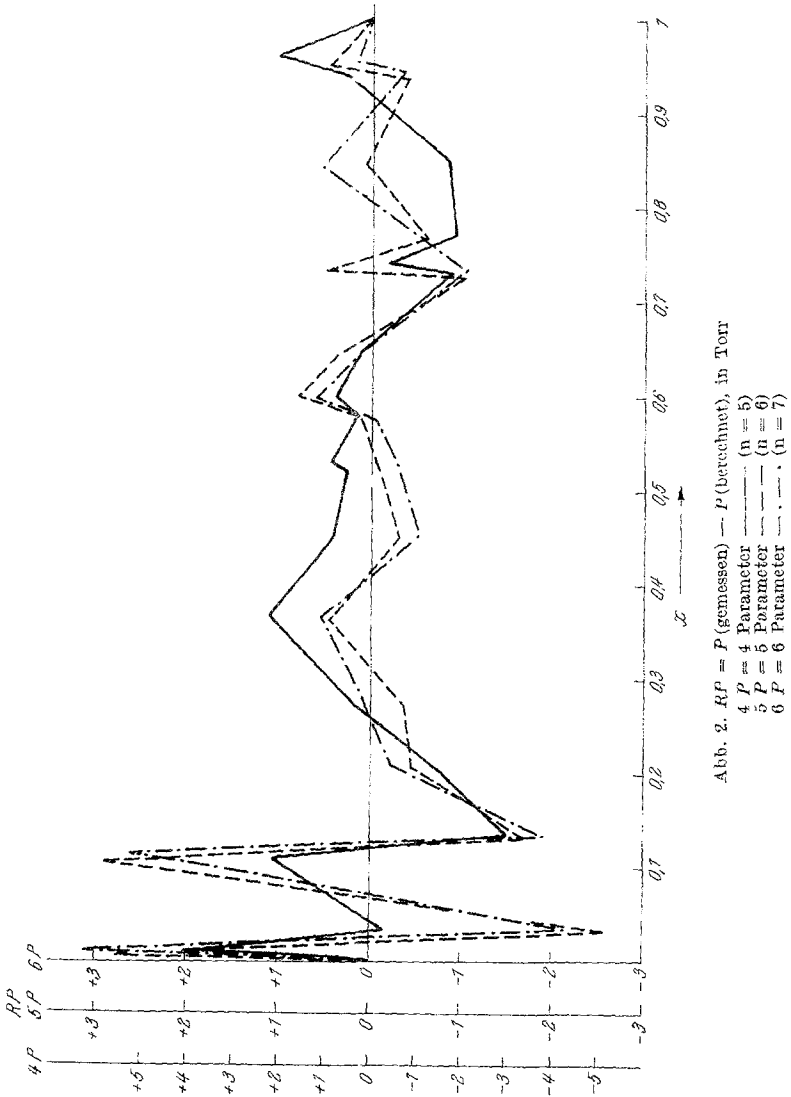


Abb. 1. $RP = P(\text{gemessen}) - P(\text{berechnet})$, in Torr
 1 $P = 1$ Parameter ($n = 2$)
 2 $P = 2$ Parameter ($n = 3$)
 3 $P = 2$ Parameter ($n = 4$)

Die Abb. 1 und 2 geben die bei diesen Approximationen für $n = 2$ bis $n = 7$ verbleibenden Dampfdruckreste $RP = P_{\text{exp}} - P_{\text{ber}}$, aufgetragen gegen den Molenbruch x_1 , wieder. Dabei wurde für $n = 2$ bis $n = 6$

jeweils ein größerer Maßstab gewählt, damit die Kurven besser verglichen werden können. Für $n = 2$ erhält man maximale Abweichungen von 50 Torr — die gemessenen Drucke liegen zwischen 1319 und 2362 Torr — und



einen Schnittpunkt mit der $RP = 0$ -Achse, für $n = 3$ zwei Schnittpunkte usw. mit jeweils erheblich kleineren maximalen Abweichungen.

Erst für $n = 6$ und $n = 7$ läßt sich kein eindeutiger Kurvenverlauf mehr beschreiben. Hieraus darf gefolgert werden, daß die vorliegende

Dampfdruckisotherme mit 5 Parametern ($n = 6$) am besten dargestellt werden kann.

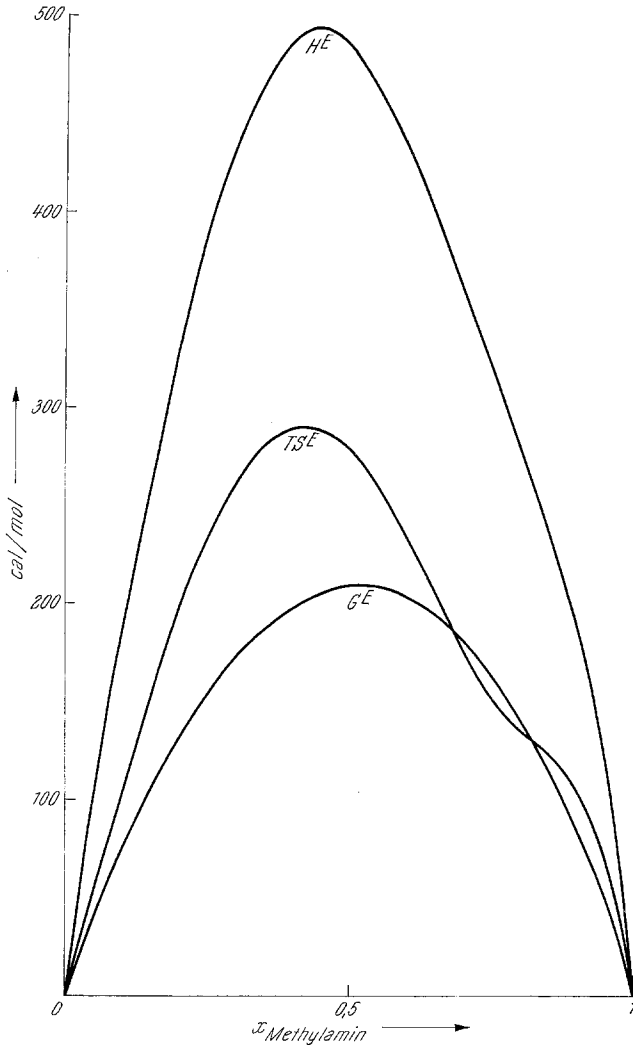


Abb. 3. Thermodynamische Excess-Funktionen des Systems Methylamin/n-Butan bei 15° C

Für die Berechnung der abgeleiteten Größen H^E und S^E werden die Differentialquotienten $\frac{\partial A_v}{\partial T}$ benötigt.

Liegt eine Reihe von mindestens drei Isothermen vor, so werden sie mit Hilfe von Differenzen-Quotienten, wie folgt, approximiert.

Es sei eine Reihe von mindestens drei Isothermen mit den Temperaturen $T_1, T_2, T_3 \dots \dots T_{m-1}, T_m, T_{m+1} \dots \dots T_{n-2}, T_{n-1}, T_n$ und den zugehörigen Vektoren aus den Koeffizienten A_v

$$\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_3 \dots \mathcal{A}_{m-1}, \mathcal{A}_m, \mathcal{A}_{m+1} \dots \mathcal{A}_{n-2}, \mathcal{A}_{n-1}, \mathcal{A}_n$$

gegeben. Dann wird für die Temperatur der ersten Isotherme

$$\mathcal{A}'_1 = \frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{T_1 - T_2} + \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_3} \left(\frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{T_1 - T_2} - \frac{\mathcal{A}_2 - \mathcal{A}_3}{T_2 - T_3} \right) \quad (18)$$

gesetzt, für alle anderen, außer der letzten

$$\mathcal{A}'_m = \frac{\mathcal{A}_{m-1} - \mathcal{A}_m}{T_{m-1} - T_m} + \frac{T_m - T_{m-1}}{T_{m-1} - T_{m+1}} \left(\frac{\mathcal{A}_{m-1} - \mathcal{A}_m}{T_{m-1} - T_m} - \frac{\mathcal{A}_m - \mathcal{A}_{m+1}}{T_m - T_{m+1}} \right) \quad (19)$$

und für die letzte Temperatur schließlich

$$\mathcal{A}'_n = \frac{\mathcal{A}_{n-1} - \mathcal{A}_n}{T_{n-1} - T_n} + \frac{T_n - T_{n-1}}{T_{n-2} - T_n} \left(\frac{\mathcal{A}_{n-2} - \mathcal{A}_{n-1}}{T_{n-2} - T_{n-1}} - \frac{\mathcal{A}_{n-1} - \mathcal{A}_n}{T_{n-1} - T_n} \right) \quad (20)$$

Ausgegeben werden G^E, H^E, S^E, TSE und $\frac{G^E}{x_1 x_2}$ für eine Reihe von vorgegebenen runden Molenbrüchen.

Abb. 3 bringt für das System Methylamin/n-Butan die mit Hilfe von (18) bis (20) errechneten Exzeßfunktionen.