

Thermodynamik des Systems n-Decan—Aceton, 1. Mitt.:

Von

J. Edwards und J. I. Rodríguez*

Facultad de Ciencias, Universidad de Chile

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1969)

In einer Umlaufapparatur werden die Dampfdrucke des Systems n-Decan—Aceton bei 48 und 8,8° C gemessen und daraus die thermodynamischen Daten ermittelt, die die Mischung charakterisieren.

Thermodynamics of the System n-Decane—Acetone, I

Vapour pressures of the system n-decane—acetone have been measured at 48° and 8,8° C and used to calculate characteristic thermodynamic data.

Einleitung

In dieser Arbeit werden die Aktivitätskoeffizienten des Systems n-Decan—Aceton gemessen und aus den Meßwerten die Überschußfunktionen berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Funktionen kann man voraussagen, ob das System teilweise mischbar ist, und für diesen Fall die gegenseitige Löslichkeitskurve berechnen.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden in einer leicht abgewandelten Form der Meßzelle nach Schäfer¹ ausgeführt, die es erlaubt, isotherme Messungen über und unter Zimmertemp. zu machen. Statt der üblichen Hähne verwendeten wir

* Als Teil der Erfordernisse für den Titel eines Licenciado en Química der Pontificia Universidad Católica de Chile.

¹ K. Schäfer, W. Rall und F. C. Wirth-Lindeman, Z. physik. Chem. [N. F.] 14, 197 (1958).

Teflon-Nadelventile der Firma Schott, und der Raum für die kondensierten Dämpfe wurde auf maximal 4 cm³ herabgesetzt, um mögliche Fehler zu verringern, die auf dem Unterschied in Siedepunkten und Flüchtigkeit der Komponenten beruhen.

Die Zusammensetzung der Mischung wurde aus dem Brechungsindex mit einem Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss, Oberkochen, ermittelt. Die Temperatur des Prismas wurde durch umlaufendes Methanol auf 0° gehalten. Dabei zeigte sich, daß das Methanol den schwarzen Belag im Inneren des Meßprismas angreift.

Der Druck wurde bis 10 mm Hg mit einem Kathetometer von einem Quecksilbermanometer abgelesen. Für Drucke unter 10 mm Hg wurde von einem Dibutylphthalatmanometer verwendet und die Werte auf Quecksilberdruck umgerechnet.

n-Decan (Fluka) wurde mit Natrium gekocht und über eine adiabatische Kolonne der Firma Schott bei einem Rückflußverhältnis von 15% destilliert. Die Hauptfraktion wurde gesammelt und über Natriumdraht aufbewahrt.

Aceton der Firma Merck wurde 12 Stdn. über Fluka-Sikkon getrocknet und wie oben destilliert. Die Hauptfraktion wurde über geglühtem K₂CO₃ aufbewahrt.

Fehlerrechnung

Das Endergebnis hängt von der Messung des Druckes, der Zusammensetzung und der Temperatur ab.

Der Fehler in der Bestimmung des Molenbruches liegt in mittleren Bereichen bei etwa $4 \cdot 10^{-3}$ %, bei den extremen Mischungsverhältnissen etwas höher, bei $1,2 \cdot 10^{-2}$ %.

Der Fehler in der Druckmessung liegt beim Quecksilbermanometer für $p = 10$ mm bei $\left(\frac{\Delta p}{p}\right)$, d. i. 0,5%. Für das Dibutylphthalatmanometer ist der Fehler 1,6% für $p = p_0$ [Decan].

Der Fehler in der Temperaturmessung geht nach folgender Formel in die Druckmessung ein:

$$\left(\frac{\Delta p}{p}\right)_p = \frac{L}{RT^2} \Delta T = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Zusammen ergibt sich ein Fehler von etwa 1,6% für Meßpunkte in der Nähe des Dampfdruckes des reinen Decans. Dieser Fehler der Einzelmessung wird aber durch rechnerische Berücksichtigung mehrerer Messungen des gleichen Punktes stark verringert.

Ergebnisse

Die Meßergebnisse bestehen aus dem Wert des gesamten Dampfdruckes und den Gleichgewichtszusammensetzungen der flüssigen und der gasförmigen Phase bei diesem Druck und der gegebenen Temperatur.

² G. Scatchard und G. L. Raymond, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1272 (1938); R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer 1956.

Die Aktivitätskoeffizienten berechnen sich nach ² zu:

$$\ln f_1 = \ln \frac{x_1'' p}{x_1' p_{10}} + \frac{(B_{11} - V'_{10})(p - p_0)}{RT} - \frac{(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})x_2''^2 p}{RT} \quad (1)$$

$$\ln f_2 = \ln \frac{x_2'' p}{x_2' p_{20}} + \frac{(B_{22} - V'_{20})(p - p_{20})}{RT} - \frac{(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})x_1''^2 p}{RT}$$

x_i' und x_i'' sind die Molenbrüche der flüssigen bzw. der Gasphase, p ist der Gesamtdruck, p_{i0} der Dampfdruck der reinen Komponente i bei der betrachteten Temperatur, B_{11} und B_{22} sind die Virialkoeffizienten der reinen Komponenten, B_{12} ist der charakteristische Virialkoeffizient der Mischung und V'_{10} das Molvolumen der reinen Komponente i in der flüssigen Phase. Es wurde an Stelle des partiellen Molvolumens verwendet. Index 1 bedeutet Aceton, Index 2 *n*-Decan.

Das zweite und dritte Glied der Gl. (1) sind Korrekturglieder für reales Gasverhalten und das Molvolumen der Flüssigkeit.

Die Virialkoeffizienten des Acetons erhielten wir aus den Werten von Rowlinson³ zu

$$B_{Ac} \ 48^\circ \text{C} = -1585 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$B_{Ac} \ 8,8^\circ \text{C} = -2130 \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Die Virialkoeffizienten des *n*-Decans erhielten wir durch Auftragen von B/V_{kritisch} gegen T/T_{kritisch} von Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan und Heptan⁴⁻⁶, und zwar zu

$$B_{DEC} \ 48^\circ \text{C} = -1427 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$B_{DEC} \ 8,8^\circ \text{C} = -1700 \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Der Virialkoeffizient B_{12} wurde nicht berechnet, weil das dritte Glied in Gl. (1) vernachlässigt werden kann. Tab. 1 und 2 geben die Werte der Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von den Molenbrüchen.

Nach Redlich und Kister⁷ lassen sich die erhaltenen Werte von $\log f_1$ und $\log f_2$ durch drei Konstante darstellen:

$$\ln f_1 = 2,3 (1 - x_1')^2 [(B - C + D) + x_1' (4C - 8D) + 12D x_1'^2]$$

$$\ln f_2 = 2,3 x_1'^2 [B - 3C + 5D + x_1' (4C - 16D) + 12D x_1'^2].$$

³ J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc. **45**, 974 (1949).

⁴ H. Kunz, Dissertation, Univ. Heidelberg 1958.

⁵ M. L. McGlashan und D. J. B. Potter, Proc. Royal Soc. [London] **A 267**, 478 (1962).

⁶ R. Münze und U. L. Weber, Naturwiss. **44**, 85 (1957).

⁷ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

Tabelle 1. $t^a = 8,8^\circ \text{C}$

p (Torr)	x_1'	x_1''	$\ln f_1$	$\ln f_2$
52,8	0,164	0,9962	1,114	0,034
64,5	0,213	0,9971	1,056	0,027
73	0,278	0,9975	0,915	0,089
77	0,308	0,9975	0,866	0,185
80	0,344	0,9978	0,794	0,148
81,5	0,352	0,9978	0,788	0,189
85	0,424	0,9980	0,648	0,245
85,7	0,435	0,9980	0,628	0,272
88	0,500	0,9982	0,517	0,300
91	0,582	0,9984	0,3985	0,410
92	0,631	0,9984	0,3296	0,550
92,5	0,650	0,9984	0,3046	0,600
93	0,694	0,9984	0,2457	0,740
93	0,741	0,9984	0,1787	0,910
94,5	0,706	0,9984	0,244	0,800
97,5	0,846	0,9987	0,0892	1,270
98	0,9103	0,9987	0,0273	1,810
101	0,9578	0,9990	0,0096	2,980
103	0,9731	0,99937	0,0099	2,340

Tabelle 2. $t^a = 48^\circ \text{C}$

p (Torr)	x_1'	x_1''	$\ln f_1$	$\ln f_2$
173	0,130	0,9702	0,8709	0,008
258	0,204	0,9815	0,8230	0,013
291	0,238	0,9842	0,7924	0,01685
330	0,266	0,9864	0,8042	0,0266
390	0,376	0,9895	0,6244	0,0926
366	0,357	0,98875	0,6134	0,070
406	0,370	0,9900	0,6860	0,0728
410	0,406	0,9905	0,5958	0,0903
432	0,486	0,9915	0,4683	0,1740
449	0,550	0,9920	0,3831	0,2833
443	0,496	0,9920	0,4731	0,1941
444	0,600	0,9927	0,2850	0,370
465	0,659	0,9927	0,2368	0,5025
485	0,700	0,9932	0,219	0,6002
501	0,801	0,9940	0,1144	0,9165
500	0,830	0,9945	0,0775	0,985
492	0,802	0,9940	0,0966	0,9044
504	0,764	0,9940	0,1671	0,7518
512	0,836	0,9944	0,0926	1,0615
515	0,90687	0,99493	0,02025	1,5331
543	0,9687	0,99678	0,00412	2,217
543	0,966	0,9976	0,00813	1,837
557,5	0,9956	0,9994	0,0047	2,526

Dabei ist x'_1 der Molenbruch des Acetons und **B**, **C** und **D** sind Konstanten, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus folgender Gleichung berechnet wurden:

$$\log \frac{f_1}{f_2} = \mathbf{B}(1 - 2x) + \mathbf{C}[6x(1 - x) - 1] + \mathbf{D}(1 - 2x)[1 - 8x(1 - x)].$$

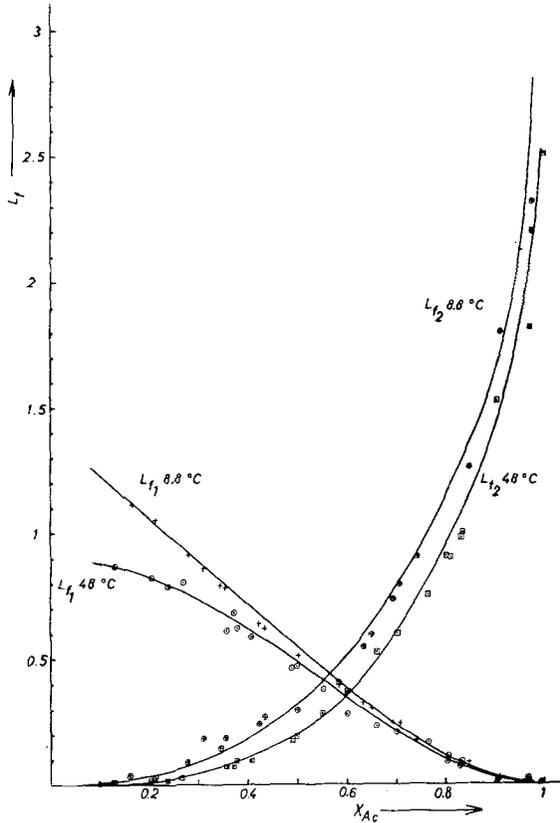


Abb. 1. Der natürliche Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten von *n*-Decan und Aceton als Funktion des Molenbruches des Acetons

Daraus ergeben sich die Aktivitätskoeffizienten

für 8,8° C mit $\mathbf{B} = 0,7617$, $\mathbf{C} = 0,194$ und $\mathbf{D} = 0,047$ zu

$$\ln f_1 = (1 - x)^2 (1,41385 + 0,92x + 1,2903x^2)$$

$$\ln f_2 = x^2 (0,95399 + 0,0552x + 1,2972x^2),$$

für 48° C mit $\mathbf{B} = 0,610$, $\mathbf{C} = 0,241$ und $\mathbf{D} = 0,0216$ zu

$$\ln f_1 = (1 - x)^2 (0,89838 + 1,81976x + 0,59616x^2)$$

$$\ln f_2 = x^2 (-0,0115 + 1,42232x + 0,59616x^2).$$

Index 1 ist Aceton, Index 2 *n*-Decan.

Abb. 1 zeigt die berechneten Werte von $\ln f_1$ und $\ln f_2$. Die Meßwerte sind mit Kreuzen eingezeichnet.

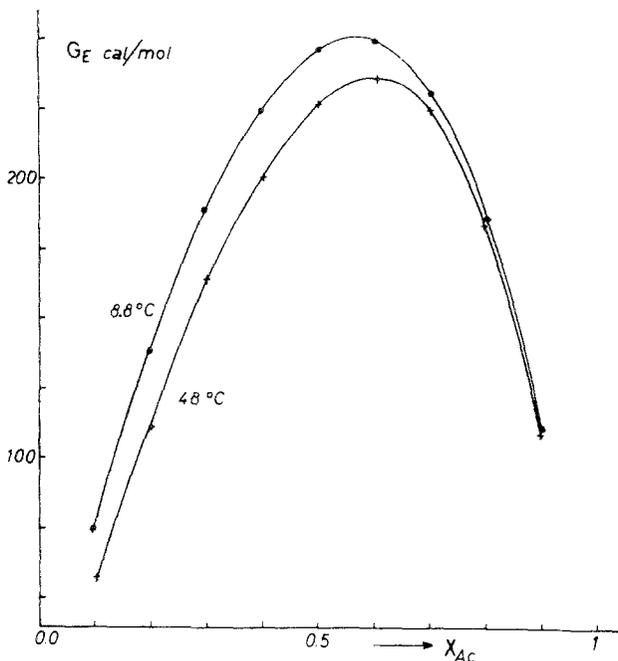


Abb. 2. Freie Überschußenthalpie des Systems *n*-Decan—Aceton

Folgerungen

Die Aktivitätskoeffizienten ermöglichen die Berechnung der molaren Überschußenthalpie nach der Formel:

$$G_1^E = RT (x_1' \ln f_1 + x_2' \ln f_2);$$

addiert man diesen Ausdruck zu der idealen Freien Enthalpie

$$G_1^I = RT (x_1' \ln x_1' + x_2' \ln x_2'),$$

so erhält man die gesamte Freie Enthalpie der Mischung

$$G_1 = G_1^E + G_1^I.$$

Abb. 2 zeigt die Werte der Freien Überschußenthalpie bei 48° und $8,8^\circ\text{C}$.

Kennt man die Aktivitätskoeffizienten bei zwei verschiedenen Temperaturen, so kann man sie für andere Temperaturen extrapolieren. Dafür wurden zwei Methoden vorgeschlagen, und zwar

a) von *Othmer* und *Gilmont*⁸

$$\log f_1 = \frac{-\Delta H_1}{L_{0_1}} \log p_{0_1} + C = \frac{-\Delta H_1}{L_{0_2}} \log p_{0_1} + C$$

$$\log f_2 = \frac{-\Delta H_2}{L_{0_2}} \log p_{0_2} + C = \frac{-\Delta H_2}{L_{0_2}} \log p_{0_2} + C ;$$

dabei sind f_1 und f_2 die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten 1 und 2, $-\Delta H_1$ und ΔH_2 die differentiellen Mischwärmen, L_{0_1} und L_{0_2} die Verdampfungswärmen, p_{0_1} und p_{0_2} die Dampfdrucke der reinen Komponenten.

Für diese Rechnung nimmt man $\frac{\Delta H_i}{L_{0_i}}$ als temperaturunabhängig an, was in einem begrenzten Bereich erlaubt ist. Man kann also die Extrapolation nach dieser Gleichung durchführen, wenn der Dampfdruck einer der Komponenten bekannt ist. Wir nahmen den Dampfdruck des reinen Acetons:

$$\log p_{0a} = 7,02447 - \frac{1161}{224 + t (^{\circ}\text{C})}.$$

b) Nach *Schäfer* und Mitarbeitern⁹ ist die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur durch die Abhängigkeit der *Redlich—Kister*-Konstanten **B**, **C** und **D** gegeben. Die graphische Darstellung gibt für nicht zu große Temperaturintervalle eine Gerade in Abhängigkeit von $\frac{1}{T_{\text{abs}}}$. Für unser System ist

$$B_T = \frac{350,48}{T} - 0,48129$$

$$C_T = \frac{-108,572}{T} + 0,57906$$

$$D_T = \frac{58,6754}{T} - 0,1611.$$

Beide Methoden wurden angewandt, um die thermodynamischen Funktionen aus den Aktivitätskoeffizienten zu erhalten. Nach der zweiten Methode ist

$$G^E = 2,3 RT \cdot x(1-x) [B_T + C_T(2x-1) + D_T(2x-1)^2 \dots].$$

⁸ *D. F. Othmer*, Ind. Engng. Chem. **32**, 841 (1940); *D. F. Othmer* und *W. Gilmont*, Ind. Engng. Chem. **36**, 858 (1944).

⁹ *W. Rall* und *K. Schäfer*, Z. Elektrochem. **63**, 1019 (1959); *K. Schäfer* und *F. J. Rohr*, Z. physik. Chem. [N. F.] **24**, 130 (1960).

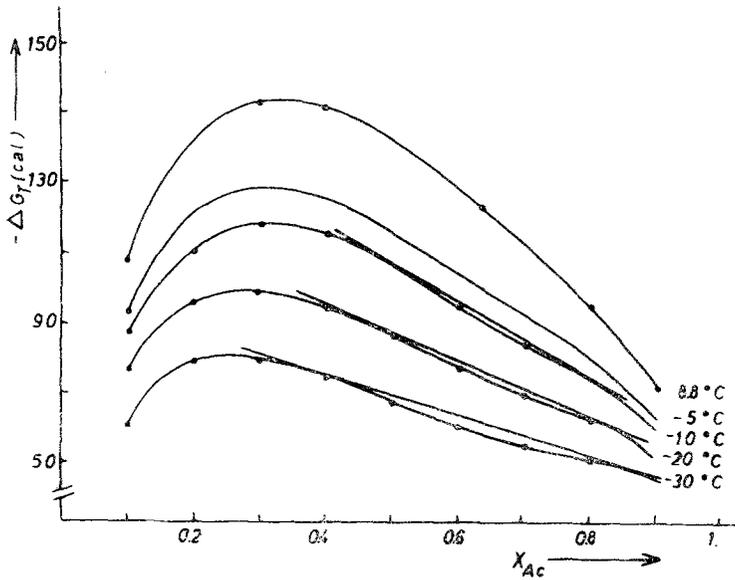


Abb. 3. Freie Enthalpie des Systems *n*-Decan—Aceton bei verschiedenen Temperaturen

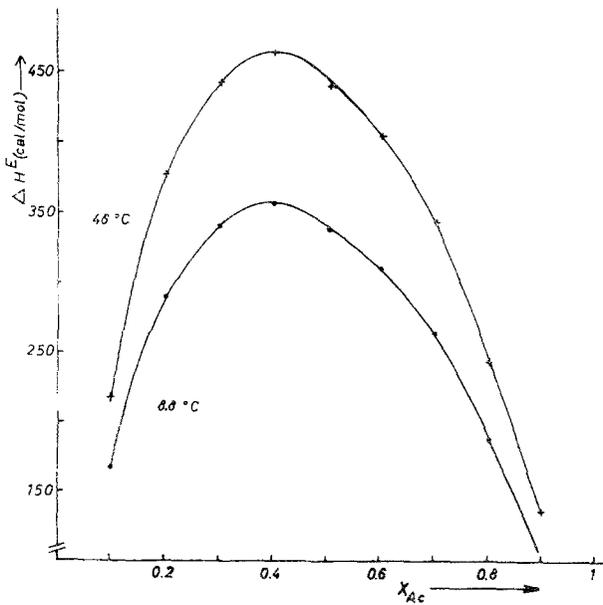


Abb. 4. Mischungswärme des Systems *n*-Decan—Aceton

Aus der graphischen Darstellung von G in Abhängigkeit vom Molenbruch bei verschiedenen Temperaturen kann man ersehen, ob teilweise Mischbarkeit vorliegt¹⁰. Ist es möglich, eine gemeinsame Tangente an zwei Punkte der G -Kurve zu legen, so geben die Berührungspunkte die Gleichgewichtsmolenbrüche.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnung. Teilweise Mischbarkeit beginnt in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden bei -5°C .

Die Mischungswärme, die die Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen gleichen und ungleichen benachbarten Teilchen darstellt, ist folgendermaßen mit den Aktivitätskoeffizienten verknüpft:

$$W_M = RT^2 \left(x_1' \frac{d \ln f_1}{dT} + x_2' \frac{d \ln f_2}{dT} \right),$$

wenn man $\frac{d \ln f_2}{dT} \sim \frac{\ln f_1}{T}$ setzt.

Abb. 4 zeigt die Werte für 8,8 und 48° C.

Die Mischungswärme wächst mit steigender Temperatur, wie das für Systeme mit partieller Mischbarkeit zu erwarten ist. Es ist dies eine Folge der Tatsache, daß man keine wirkliche Mischung im molekularen Bereich erhält und ein polares Molekül von einer größeren Anzahl polarer Moleküle umgeben ist als es dem Molenbruch entspricht.

Wir danken Prof. Dr. *K. Schäfer* für die Korrektur des Manuskripts.

¹⁰ *K. Schäfer*, Physik. Chemie, Springer 1964.