

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 11. Mitt.¹:
Ein Beitrag zur Berechnung der molaren Exzeßenthalpie und der molaren Exzeßentropie aus Dampfdruckdaten unter Verwendung der Ansätze von *Redlich—Kister* und *Musil—Breitenhuber*

Von

F. Göllles und O. Wolfbauer

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz
und aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik
der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Februar 1969)

Für das binäre System n-Hexan(1)/Methylamin(2) werden die molare Exzeßenthalpie, die molare Exzeßentropie und die freie molare Zusatzenthalpie aus Dampfdruckdaten berechnet. Für die Berechnung der beiden ersten Größen wird sowohl die Ableitung der Parameter der verwendeten Ansätze als auch die Ableitung der freien molaren Zusatzenthalpie verwendet, die beiden Methoden werden verglichen. Zur Glättung der Ergebnisse werden die Parameter bzw. die freie Zusatzenthalpie durch Parabeln verschiedener Ordnung angenähert. Die Berechnung der vorliegenden Arbeit wurde auf der UNIVAC-490-Anlage des Rechenzentrums Graz durchgeführt*.

Determination and Verification by Calculation of Thermodynamic Data from Experimentally Obtained Values, XI.: Contribution to the Calculation of Molar Excess Enthalpies from Vapour Pressure Data Using the Treatments of Redlich-Kister and Musil-Breitenhuber

The molar heat of mixing and the molar excess entropy and the excess *Gibbs* energy of the binary system n-hexane(1)/methyl-

* Interessenten stehen die Programme auf Anfrage gern zur Verfügung.

¹ 1. bis 6. Mitt.: *F. Göllles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 191, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964); **96**, 1366 (1965); 7. bis 9. Mitt.: *F. Göllles* und *A. Höpfner*, Mh. Chem. **97**, 368, 911 (1966); **99**, 230 (1968); 10. Mitt.: *F. Göllles* und *O. Wolfbauer*, Mh. Chem. **99**, 1814 (1968).

amine(2) are calculated using vapor-pressure data. As method the authors use differentiation of the parameters of the statements as well as differentiation of the free molar excess enthalpy; both methods are compared. For smoothening the results the parameters resp. the free molar excess enthalpy G^E are approximated by polynomials of different degree. The programm is written in FORTRAN IV and the UNIVAC-490-computer of the Graz Computer Centre has been used*.

H. Wolff, Höpfner und Höppel² haben aus den Aktivitätskoeffizienten von Mischungen aliphatischer Amine mit Kohlenwasserstoffen und CCl_4 die Mischungsenthalpie H^E und das Entropieglied $T \cdot S^E$ für Temperaturen zwischen $+20^\circ\text{C}$ und -30°C errechnet. Sie rechneten nach einem dreiparametrischen Ansatz von Redlich—Kister, bei dem gilt:

$$G^E = x_1 x_2 R T \cdot [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (1)$$

und

$$H^E = -x_1 x_2 R T^2 \cdot \left[\frac{dA}{dT} + \frac{dB}{dT}(x_1 - x_2) + \frac{dC}{dT}(x_1 - x_2)^2 \right]; \quad (2)$$

weilers gilt allgemein

$$T \cdot S^E = H^E - G^E. \quad (3)$$

Wir haben in dieser Mitteilung für das System *n*-Hexan(1)/Methylamin(2) neben der angeführten Methode auch den Ansatz von Musil und Breitenhuber^{3, 4} verwendet, um seine Brauchbarkeit für die Darstellung der Exzeßfunktionen zu untersuchen.

Hier lauten die Beziehungen für die freie Zusatzenthalpie:

$$G_1^E = R T (Y_1 B_1 + Y_2 B_2 + Y_3 B_3) \quad (4)$$

$$G_2^E = R T (Y_1 A_2 + Y_2 A_2 + Y_3 A_3) \quad (5)$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= 2 x_1^2 x_2 & B_1 &= x_2^2 (1 - 2 x_1) \\ A_2 &= x_1^2 (1 - 2 x_2) & B_2 &= 2 x_2^2 x_1 \end{aligned} \quad (6)$$

und

$$\begin{aligned} A_3 &= x_1^2 x_2 (3 x_2 - 2) & B_3 &= x_2^2 x_1 (1 - 3 x_2) \\ G^E &= x_1 G_1^E + x_2 G_2^E. \end{aligned} \quad (7)$$

Ferner gilt bei diesem Ansatz, wenn man die Ableitung der Parameter nach der Temperatur mit

$$Y_i' = \frac{d Y_i}{dT} \quad (8)$$

bezeichnet:

² H. Wolff, A. Höpfner und H. E. Höppel, Z. Elektrochem. **71**, 2 (1967).

³ A. Musil und L. Breitenhuber, Z. Elektrochem. **57**, 423 (1953).

⁴ F. Göllles und A. Höpfner, 9. Mitt.¹.

$$H_1^E = -R \cdot T^2 (Y'_1 B_1 + Y'_2 B_2 + Y'_3 B_3) \quad (9)$$

$$H_2^E = -R \cdot T^2 (Y'_1 A_1 + Y'_2 A_2 + Y'_3 A_3), \quad (10)$$

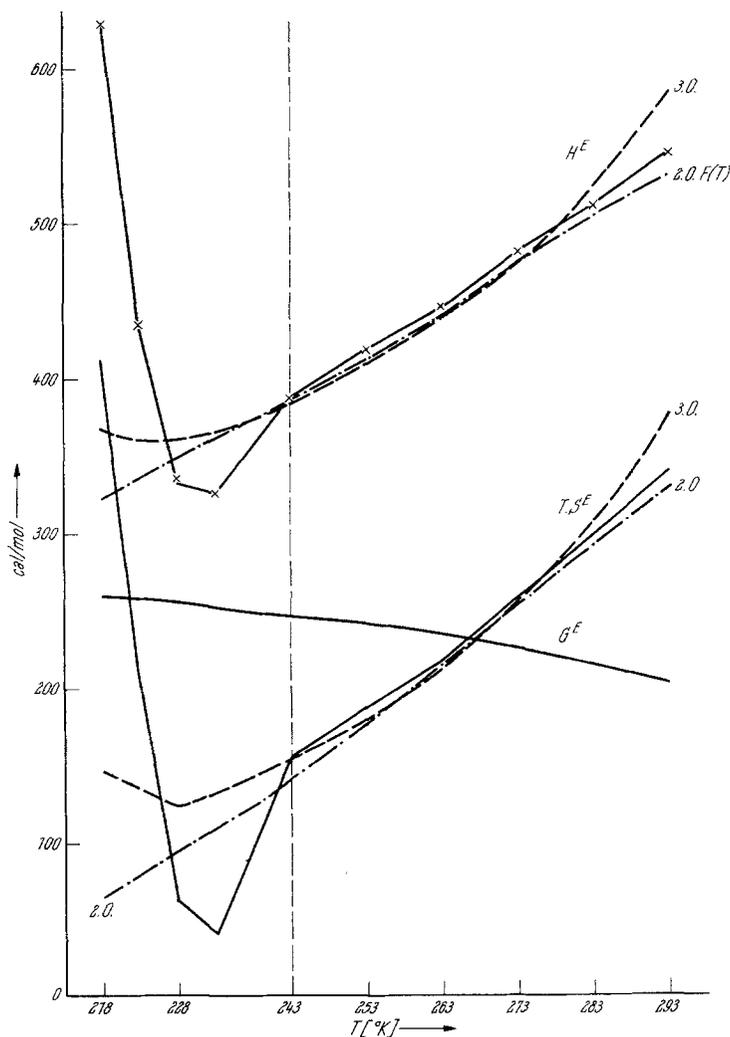


Abb. 1. Thermodynamische Exzeßfunktionen im System *n*-Hexan(1)/Methylamin(2) für $x_{Amin} = 0,45$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgezogene Linie: Funktionswerte berechnet mit unausgeglichene Parametern, strichlierte, bzw. strichpunktete Linien: Funktionswerte berechnet mit ausgeglichenen Parametern als Funktion 3. bzw. 2. Ordnung von T

woraus H^E aus der Beziehung

$$H^E = x_1 H_1^E + x_2 H_2^E \quad (11)$$

folgt.

Es wurden nun zunächst aus den vorhandenen isothermen Dampfdruckdaten⁵ die Parameter der beiden Ansätze bestimmt⁶ und durch Differenzieren und Einsetzen in die Formeln (2), (4) und (7) die Werte von H^E und $T \cdot S^E$ bestimmt. Die Ableitung der Parameter nach der

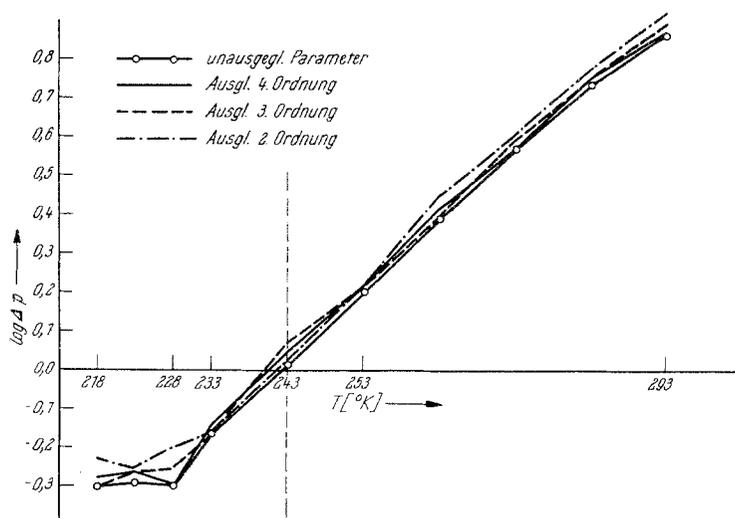


Abb. 2. Mittlere Abweichung des Dampfdruckes von den experimentellen Werten, quadratisch gemittelt über alle Zusammensetzungen bei den einzelnen Isothermen. Halblogarithmische Darstellung. Kreise: Werte, erhalten mit den unausgeglichenen Parametern

Temperatur wurde in der Weise berechnet, daß jeweils durch drei Punkte der als Funktion von T dargestellten Parameter eine quadratische Parabel gelegt wurde, deren Steigung im mittleren Punkt als Ableitung an diesem Punkt verwendet wurde. Die so erhaltenen Werte beider Exzeßfunktionen sind in Abb. 1 dargestellt. Man sieht sofort, daß sie im unteren Temperaturbereich starke Unstetigkeiten aufweisen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die experimentellen Ungenauigkeiten in diesem Bereich infolge der niedrigen Absolutwerte der Dampfdrucke stark ansteigen. Wie man sieht, sind die experimentellen Messungen zwar für die Bestimmung der freien Exzeßenthalpie und der Aktivitätskoeffizienten in diesem Temperaturbereich brauchbar, für einen Ableitungsprozeß (numerisches Differenzieren) zur Ermittlung von H^E aber zu wenig genau.

⁵ H. Wolff und A. Höpfner, Z. Elektrochem. **66**, 149 (1962).

⁶ F. Göllés und O. Wolfbauer, 10. Mitt.¹.

Tabelle 1. Werte der Konstanten der Näherungsparabeln $a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4$ 4., 3. und 2. Ordnung für die Parameter der Ansätze von *Redlich—Kister* und *Musil—Breitenhuber*. System *n*-Hexan(1)/Methylamin(2)

I: Ansatz *Redlich—Kister*

Ordnung	Parameter	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
4.	<i>A</i>	2,8301	— 0,0289	0,00045	— 0,537 · 10 ⁻⁵	0,224 · 10 ⁻⁷
	<i>B</i>	0,4518	— 0,0371	0,00079	— 0,09 · 10 ⁻⁴	0,361 · 10 ⁻⁷
	<i>C</i>	1,0389	— 0,0139	0,00069	— 0,06 · 10 ⁻⁴	0,238 · 10 ⁻⁷
3.	<i>A</i>	2,7126	— 0,0174	0,00008	— 0,424 · 10 ⁻⁶	
	<i>B</i>	0,2626	— 0,0086	0,00019	— 0,106 · 10 ⁻⁵	
	<i>C</i>	0,9144	— 0,0245	0,00029	— 0,123 · 10 ⁻⁵	
2.	<i>A</i>	2,6643	— 0,0139	0,079 · 10 ⁻⁴		
	<i>B</i>	0,1419	0,0001	0,117 · 10 ⁻⁴		
	<i>C</i>	0,7744	— 0,0145	0,084 · 10 ⁻³		

II: Ansatz *Musil—Breitenhuber*

4.	<i>Y</i> ₁	4,3206	— 0,0929	0,194 · 10 ⁻²	— 0,2086 · 10 ⁻⁴	0,08 · 10 ⁻⁶
	<i>Y</i> ₂	3,4168	— 0,0385	0,348 · 10 ⁻³	— 0,28 · 10 ⁻⁵	0,1 · 10 ⁻⁷
	<i>Y</i> ₃	4,1576	— 0,1473	0,276 · 10 ⁻²	— 0,26 · 10 ⁻⁴	0,95 · 10 ⁻⁷
3.	<i>Y</i> ₁	3,8897	— 0,0505	0,555 · 10 ⁻³	— 0,271 · 10 ⁻⁵	
	<i>Y</i> ₂	3,3645	— 0,0333	0,180 · 10 ⁻³	— 0,594 · 10 ⁻⁶	
	<i>Y</i> ₃	3,6590	— 0,0983	0,116 · 10 ⁻²	— 0,493 · 10 ⁻⁵	
2.	<i>Y</i> ₁	3,5807	— 0,0283	0,104 · 10 ⁻³		
	<i>Y</i> ₂	3,2968	— 0,0285	0,081 · 10 ⁻³		
	<i>Y</i> ₃	3,0977	— 0,0579	0,338 · 10 ⁻³		

Da die Werte im unteren Temperaturbereich zunächst unbrauchbar sind, was auf die aufgetretene Unstetigkeit zurückzuführen ist, wurde versucht, sie dadurch zu verbessern, daß die Parameter nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate durch Parabeln 2., 3. und 4. Ordnung ausgeglichen wurden, und zwar sowohl als Funktion von *T* als auch von ($10^3/T$). Die dabei gefundenen Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Parameter der beiden Ansätze und ihre Ableitungen, sowie Beispiele für Ausgleichsparabeln sind aus den Abb. 3 und 4 ersichtlich.

Es ergab sich praktisch kein Unterschied zwischen der Darstellung der Parameter als Funktion von *T* und von ($10^3/T$), wie auch aus Tab. 2 hervorgeht, so daß die zweite Darstellungsart bei der weiteren Arbeit nicht benützt wurde.

Selbstverständlich verschlechtert sich bei den einzelnen Isothermen durch die Veränderung der Parameter die Qualität des Ausgleichs. Zur Darstellung dieses Sachverhaltes ist in Abb. 2 die mittlere Abweichung des Dampfdruckes bei den einzelnen Isothermen — gemittelt über alle Zusammensetzungen —

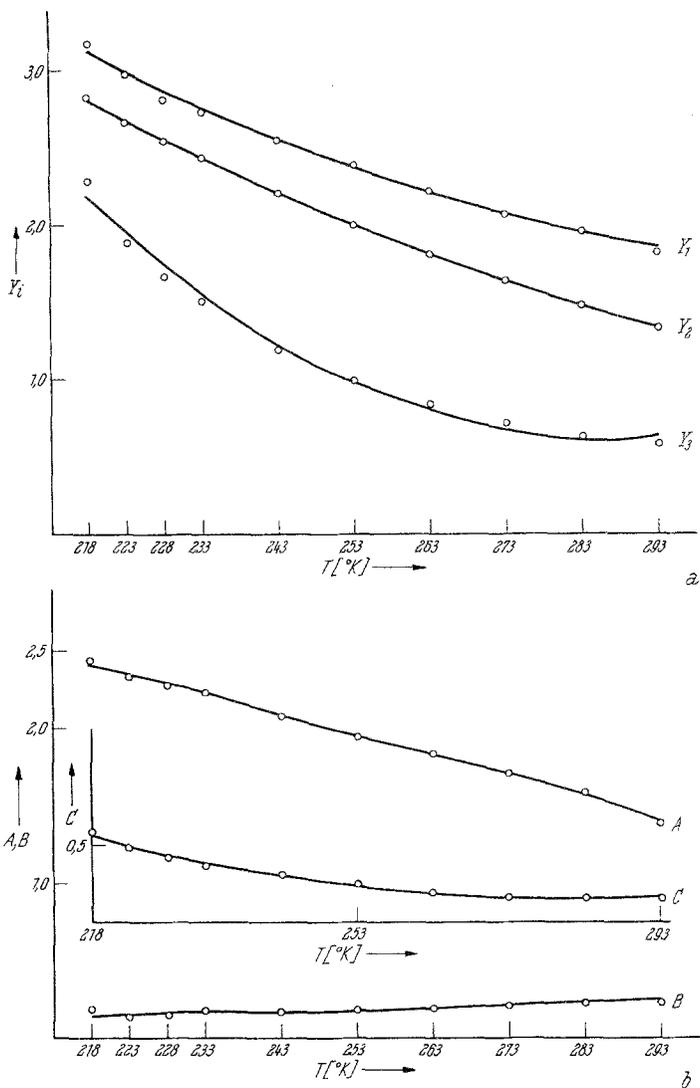


Abb. 3. Parameter beider Ansätze (a) *Musil—Breitenhuber*, (b) *Redlich—Kister*, als Funktion von T als Parabel 2. Ordnung ausgeglichen. Kreise: Werte der unausgeglichenen Parameter. In (3b) ist C zur besseren Übersicht in einem eigenen Koordinatensystem gezeichnet

für die ausgeglichenen und die unausgeglichenen Parameter aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Verschlechterung des Ausgleichs in den einzelnen Isothermen relativ unbedeutend ist, während sich die Exzeßfunktionen H^E und $T \cdot SE$ stark ändern.

Dies ist zugleich ein Hinweis, daß die Bestimmung der Exzeßenthalpie aus Dampf—Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten stets mit einer ziemlich großen Unsicherheit behaftet ist, da durch kleine Änderungen in der Druckmessung relativ große Abweichungen bei H^E auftreten können.

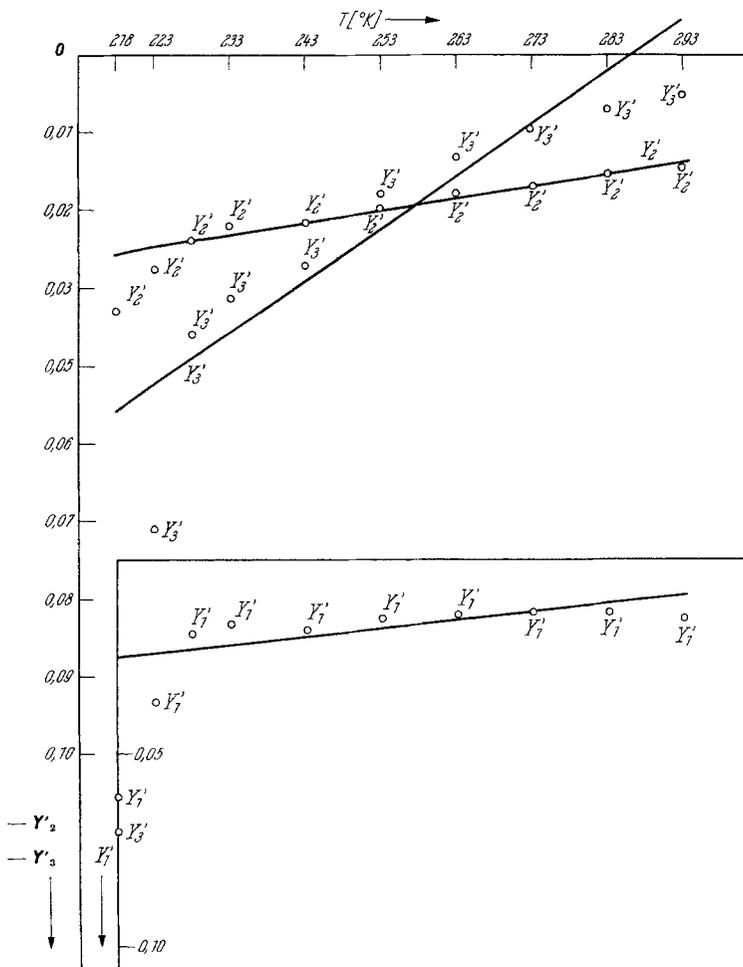


Abb. 4a

Bei Betrachtung der sich durch den Ausgleich ergebenden Werte der Exzeßfunktionen scheint es, daß sich der Ausgleich 2. Ordnung besonders gut — vor allem im oberen Temperaturbereich — an die ohne Ausgleich erhaltenen Kurven anschmiegt. Es ist aber zu bedenken — so überzeugend das Bild zunächst wirkt —, daß dieser Ausgleich doch in manchen

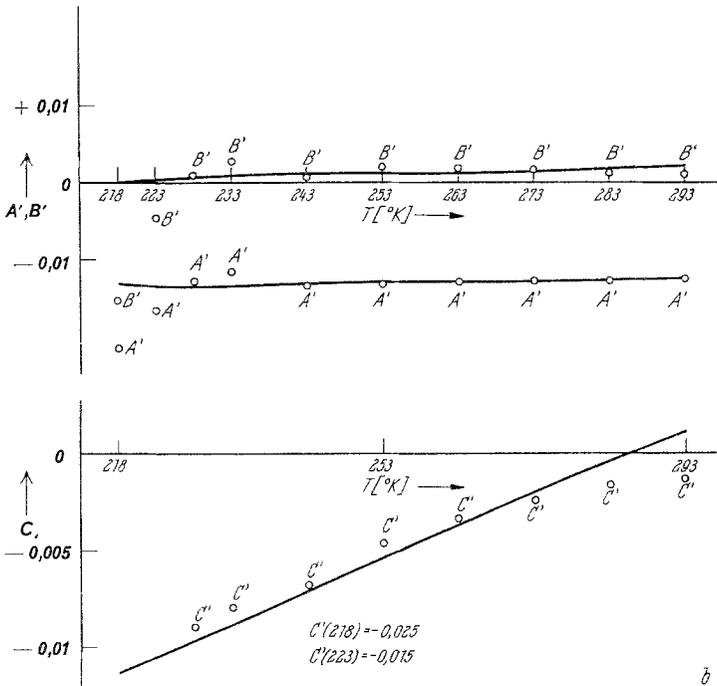


Abb. 4b

Abb. 4. Ableitungen der Parameter der Ansätze MB (a) und RK (b) als Funktionen von T . In (4a) ist Y_1' und in (4b) C' der Übersichtlichkeit halber in einem eigenen Koordinatensystem gezeichnet

Tabelle 2. Werte von GE im System n -Hexan(1)/Methylamin(2) für $x_{Amin} = 0,45$, berechnet mit ungeglätteten und als Parabel n -ter Ordnung geglätteten Konstantenwerten

T, °K	Ungeglättet	Parameter als f(T) ausgegl.			Param. als f(10 ³ /T) ausgegl.		
		4. Ordn.	3. Ordn.	2. Ordn.	4. Ordn.	3. Ordn.	2. Ordn.
218	259,5	259,0	258,5	257,9	258,6	259,2	257,8
223	255,4	256,1	256,4	256,3	256,3	256,3	256,4
228	253,3	253,7	254,1	254,4	253,9	253,9	254,5
233	252,0	251,3	251,7	252,1	251,6	251,5	252,3
243	247,3	246,6	246,4	246,8	246,5	246,4	246,9
253	240,5	240,9	240,3	240,4	240,4	240,4	240,2
263	233,2	233,5	233,1	232,8	233,2	233,2	232,5
273	224,3	224,3	224,7	224,1	224,6	225,2	223,9
283	214,3	213,9	214,7	214,3	214,5	214,6	214,3
293	203,2	203,0	202,9	203,7	203,0	202,9	204,0

Tabelle 3

Ableitung von G^E/T , System *n*-Hexan(1)/Methylamin(2), $x(\text{Amin}) = 0,45$. „ung.“: Ableitung der mit den ungeglätteten Werten von G^E/T erhaltenen Zahlenwerte; „2. Ordn.“, „4. Ordn.“: Ableitung der mit Hilfe einer Parabel 2. bzw. 4. Ordnung geglätteten Zahlenwerte von G^E/T .

T, °K	G^E		H^E		$T \cdot S^E$	
	ung.	2. Ordn.	4. Ordn.	ung.	2. Ordn.	4. Ordn.
a) Ansatz <i>Musil</i> — <i>Breitenhaber</i>						
218	259,5	257,9	258,9	479,8	323,1	350,6
223	255,4	256,3	256,1	394,4	336,1	355,4
228	253,3	254,4	253,3	331,6	369,3	360,9
233	252,0	252,0	251,3	328,9	362,7	367,4
243	247,3	246,8	246,6	386,7	389,9	384,0
253	240,5	240,8	240,8	419,1	418,2	406,4
263	233,2	232,8	233,5	445,7	446,9	436,1
273	224,3	224,1	224,3	481,5	475,7	474,4
283	214,3	214,3	213,9	512,2	505,4	523,0
293	203,2	203,5	203,4	545,9	535,1	583,5
b) Ansatz <i>Redlich</i> — <i>Kister</i>						
218	259,5	257,9	258,9	476,5	323,5	351,8
223	255,4	256,3	256,1	398,4	336,0	356,2
228	253,1	254,4	253,7	331,7	349,2	361,4
233	252,0	252,1	251,3	323,8	362,9	367,6
243	247,3	246,8	246,6	386,7	390,2	383,8
253	240,5	240,4	240,9	419,1	418,0	406,1
263	233,2	232,8	233,5	445,7	446,8	435,8
273	224,3	224,1	224,3	481,5	475,7	474,5
283	214,3	214,3	213,9	512,2	503,5	523,6
293	203,7	203,7	203,4	546,1	535,1	584,7
218				217,0	65,5	65,5
223				143,0	79,7	79,7
228				78,6	94,8	94,8
233				71,9	110,8	110,8
243				139,4	143,4	143,4
253				178,6	177,6	177,6
263				212,5	214,0	214,0
273				257,2	251,6	251,6
283				297,9	289,2	289,2
293				342,7	331,5	331,5
						91,7
						99,3
						107,3
						116,1
						177,4
						165,6
						202,6
						250,1
						309,1
						380,1

Punkten die ursprünglichen Ergebnisse stark verändert. Man betrachte hierzu Abb. 4!

Es dürfte also der Schluß naheliegen, daß beim vorliegenden System nur die Werte der Dampfdruckmessungen von 243° K bis 293° K als ver-

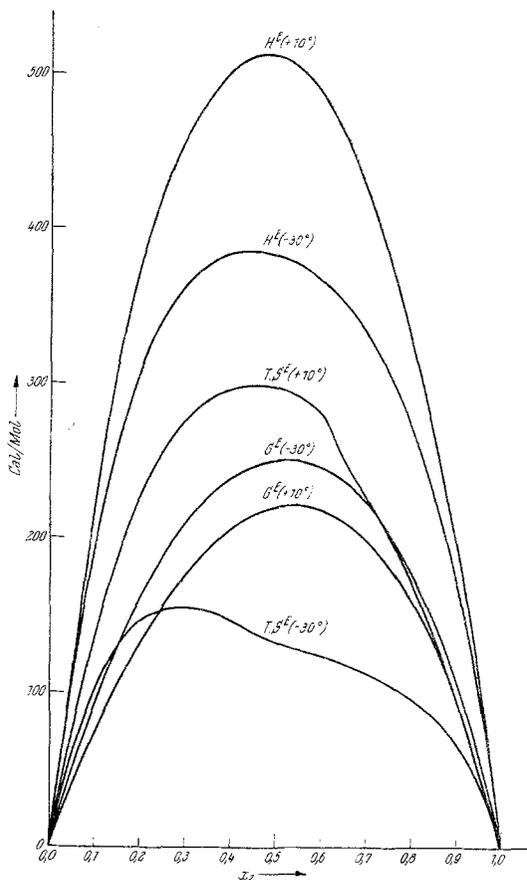


Abb. 5. Thermodynamische Exzessfunktionen erhalten nach beiden Ansätzen, ungeglättete Parameter, für + 10° und - 30°

läßlich betrachtet werden können, die Werte unterhalb dagegen nur als relativ grobe Näherungen.

Um die Rechnung auf etwaige systematische Fehler zu überprüfen, wurde, obwohl die Wahrscheinlichkeit durch die sehr gute Übereinstimmung beider Ansätze nicht groß erschien, die Exzessenthalpie auch nach der Beziehung

$$H^E = -R \cdot T^2 \cdot \frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \quad (12)$$

berechnet.

Dies wurde für die Aminkonzentration $x = 0,45$ sowohl für die unausgeglichenen Werte von G^E/T als auch für durch Näherungsparabeln ausgeglichenen Werte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie stimmen gut mit den Werten überein, die durch Bildung der Ableitung der Parameter gefunden wurden.

Man kann also beide Methoden als gleichwertig bezeichnen, wobei aber in der Praxis die Ableitung der Parameter und nachherige Berechnung der Exzeßfunktionen sich als rechentechnisch vorteilhafter erweisen dürfte.

Die besprochene Methode stellt zweifellos eine wertvolle Möglichkeit dar, Exzeßenthalpiedaten ohne kalorimetrische Messungen zu gewinnen; die erhaltenen Werte sind aber hinsichtlich ihrer Genauigkeit sehr kritisch zu beurteilen, da die Ansprüche an die Genauigkeit der Ausgangsdaten sehr hoch sind. Es erscheint daher ratsam, die Ergebnisse stets, wenn es möglich ist, mit kalorimetrischen Werten zu vergleichen.