

## ERMITTLUNG VON AUSGLEICHSFUNKTIONEN FÜR THERMODYNAMISCHE MESSWERTE BINÄRER GEMISCHE OHNE COMPUTER

ERWIN MÜNSCH\*

*Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-4630-Bochum (B.R.D.)*

(Eingegangen am 10 Juli 1978)

### ABSTRACT

The Redlich–Kister equation for thermodynamic excess functions can be transformed in such a way that the coefficients can be evaluated graphically up to 7 coefficients. As an example, the free excess enthalpy of the ethanol + *n*-heptane system has been fitted with respect to the mole fraction. The result is comparable with numerical fits. The equation is applicable to any thermodynamic function of binary systems.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch eine geschickte Umformung des Redlich–Kister-Ansatzes für thermodynamische Exzessfunktionen erhält man einen Ansatz, dessen Koeffizienten durch graphischen Ausgleich ermittelt werden können. Der graphische Ausgleich liefert bis zu 7 Koeffizienten. Das Ausgleichsverfahren wird am Beispiel der freien Exzessenthalpie für das Gemisch Äthanol + *n*-Heptan erläutert. Die gewonnene Ausgleichsfunktion hält jedem Vergleich mit numerisch ermittelten Funktionen stand. Der Ansatz ist auf beliebige thermodynamische Funktionen binärer Gemische anwendbar.

### EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurden mehrere halbempirische Gleichungen zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der freien Exzessenthalpie von Gemischen entwickelt. Die bedeutendsten sind die Wilson-Gleichung<sup>1</sup>, die NRTL-Gleichung<sup>2</sup> und die Uniquac-Gleichung<sup>3</sup>. Neben diesen Gleichungen behält der rein empirische Redlich–Kister-Ansatz<sup>4</sup> jedoch seine grosse praktische Bedeutung für alle Arten thermodynamischer Funktionen von binären Gemischen. Legt man sich auf einen halbempirischen Ansatz für die freie Exzessenthalpie fest, dann muss man an ihm

\* Jetzt am Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Sebastian-Kneipp-Strasse 12–14, D-7500 Karlsruhe 1 (B.R.D.).

auch in bezug auf die übrigen Exzessfunktionen festhalten, wobei folgende Beziehungen zu erfüllen sind.

$$\bar{V}^E = \left( \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (1)$$

$$\bar{S}^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (2)$$

$$\bar{H}^E = - T^2 \frac{\partial \left( \frac{\bar{G}^E}{T} \right)_{p,x}}{\partial T} = \bar{G}^E + T\bar{S}^E \quad (3)$$

$$\bar{C}_p^E = - T \left( \frac{\partial^2 \bar{G}^E}{\partial T^2} \right)_{p,x} = T \left( \frac{\partial \bar{S}^E}{\partial T} \right)_{p,x} = \left( \frac{\partial \bar{H}^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4)$$

Ein bezüglich der Koeffizienten nichtlinearer Ansatz führt bei Differentiationen gemäss (1)–(4) zu einer Vermehrung der Anzahl von Koeffizienten sowie zu einer Komplizierung des mathematischen Ausdrucks. Dieser Nachteil wird zuweilen durch fragwürdige Annahmen über die Unabhängigkeit gewisser Koeffizienten von Temperatur und Druck eingeschränkt<sup>5</sup>. Ferner bedingt ein in den Koeffizienten nichtlinearer Ansatz auch ein nichtlineares System von Normalgleichungen, welches nur durch ein Iterationsverfahren gelöst werden kann, wobei je nach Konvergenz des Verfahrens schon einigermaßen brauchbar abgeschätzte Rohwerte der Koeffizienten bekannt sein müssen. Demgegenüber liefert der in den Koeffizienten lineare Redlich–Kister-Ansatz ein lineares Normalgleichungssystem, das direkt lösbar ist. Die Form des Ansatzes bleibt auch nach dem Differenzieren gemäss (1)–(4) für alle Exzessfunktionen gleich.

Auf den wesentlichen Vorteil ihres Ansatzes haben schon Redlich und Kister hingewiesen. Führt man die Ausgleichsrechnung mit einem einfachen Polynomansatz aus, in den sich der Redlich–Kister-Ansatz ja stets umwandeln lässt, dann werden die Koeffizienten bei Anwachsen des Polynomgrades ständig grösser, und das Ergebnis ergibt sich additiv aus einer Vielzahl sehr grosser Zahlen, die auf immer mehr Stellen genau bestimmt werden müssen, so dass man an die Grenzen selbst einer Grossrechenanlage stösst. Dagegen bleibt die Grössenordnung der Koeffizienten des Redlich–Kister-Ansatzes bei Hinzunahme weiterer Glieder erhalten. Mit zunehmendem Polynomgrad wird der Betrag der Koeffizienten höherer Ordnung im allgemeinen kleiner, ihre statistischen Toleranzen werden grösser.

#### WIEDERGABE DER CHARAKTERISTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON EXZESSFUNKTIONEN

Für die Anpassungsfähigkeit der mathematischen Ansätze an gemessene  $\bar{G}^E(x)$ -Kurven gibt es zwei Kriterien, die Fehlerquadratsumme und die Wiedergabe

der partiellen Exzessfunktion  $\mu_A^E$  und  $\mu_B^E$ . Von diesen interessieren besonders die Werte für die unendliche Verdünnung (Randwerte), weil mit ihrer Kenntnis die Exzessfunktion einer schwachverdünnten Lösung nach dem Grenzesetz der ideal verdünnten Lösung leicht berechnet werden kann. Die Randwerte der partiellen Exzessfunktionen lassen sich durch Extrapolation aus gemessenen  $\bar{G}^E$ -Werten bestimmen gemäss:

$$\mu_B^{E\infty} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{G^E}{x(1-x)} \quad (5)$$

$$\mu_A^{E\infty} = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{G^E}{x(1-x)} \quad (6)$$

Trägt man also die  $\bar{G}^E/x(1-x)$ -Werte über der Konzentration auf und extrapoliert die Ausgleichskurve bis zu den Rändern des Konzentrationsbereiches, dann lassen sich die gesuchten  $\mu_A^{E\infty}$ - und  $\mu_B^{E\infty}$ -Werte unmittelbar ablesen (Abb. 1). Ferner lässt sich schon aus dem Verlauf der  $\bar{G}^E/x(1-x)$ -Kurve abschätzen, wieviel Koeffizienten

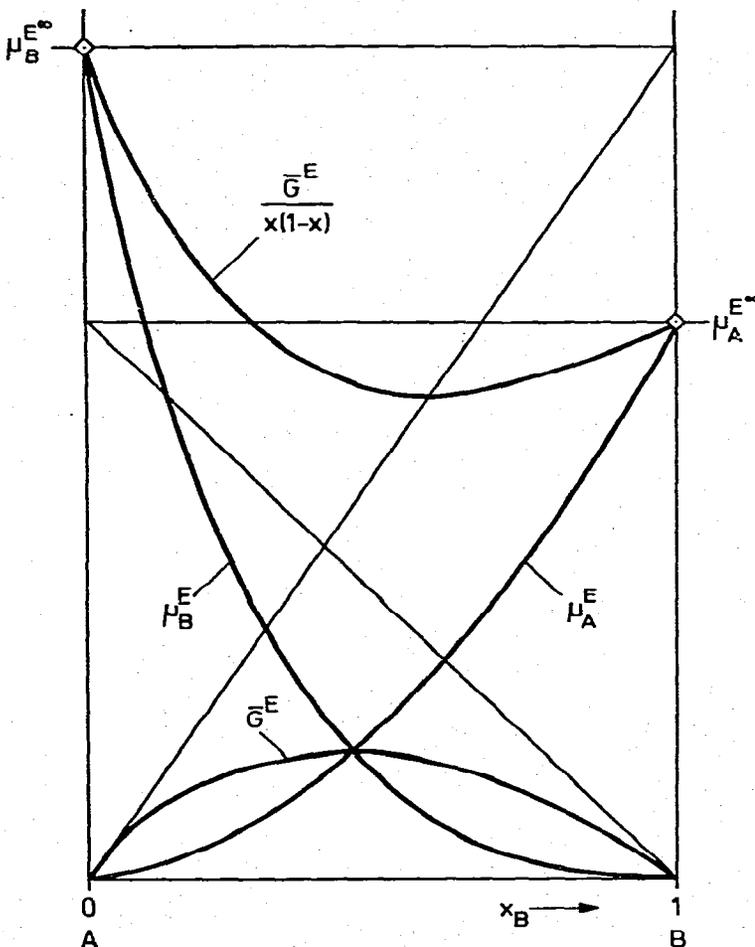


Abb. 1. Graphische Verdeutlichung der Beziehungen (5) und (6).

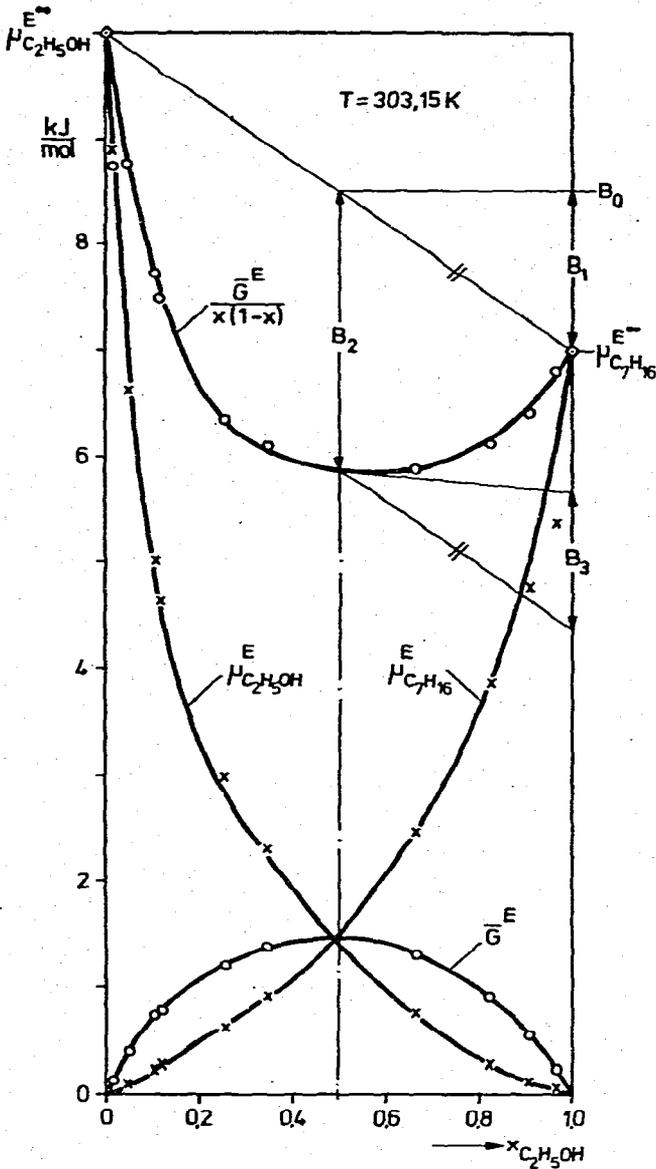


Abb. 2. Aus Messungen<sup>6</sup> berechnete freie Exzessenthalpie von Äthanol +  $n$ -Heptan bei 303,15 K mit graphisch ermittelter Ausgleichsfunktion [Ansatz(10) mit 6 Koeffizienten].

in einem Redlich-Kister-Ansatz zum sinnvollen Ausgleich der Messpunkte mindestens benötigt werden. Ein weiterer Vorteil des  $\frac{\bar{G}^E}{x(1-x)}$ -Diagramms besteht darin, dass die Abweichungen der Messwerte von der Ausgleichskurve und damit Messgenauigkeiten deutlicher zum Ausdruck kommen.

Auch der rechnerische Ausgleich wird unabhängig davon, ob das Produkt  $x(1-x)$  im Ansatz enthalten ist oder nicht, zweckmässigerweise mit den  $\frac{\bar{G}^E}{x(1-x)}$ -Daten vorgenommen. Denn die  $\frac{\bar{G}^E}{x(1-x)}$ -Kurve hat stets einen weniger gekrümmten Verlauf als die  $\bar{G}^E(x)$ -Kurve, so dass die Messwerte alle gleichgewichtet werden können (Gewichtsfaktor 1). Eine andere Wichtung ist sowieso kaum möglich, weil die Messfehler als Funktion der Konzentration selten genau genug bekannt sind.

Neben der Fehlerquadratsumme stellt die Wiedergabe der partiellen Exzessfunktionen ein weiteres Kriterium für die Qualität einer Ausgleichskurve dar. So wie die Differentiation einer Ausgleichskurve deren Unzulänglichkeit verdeutlicht, so weisen die nach einer Ausgleichskurve berechneten, partiellen Exzessfunktionen wesentlich grössere, relative Abweichungen von den entsprechenden Idealkurven auf als die integrale Exzessfunktion. Besonders deutlich wird das an den Rändern des Konzentrationsbereiches, wo die Funktionswerte  $\bar{G}^E = 0$  in allen Gleichungen implizit schon enthalten sind, wo aber die Fehler der partiellen Exzessfunktionen besonders gross werden (Abb. 2).

Beim Ausgleich gemessener  $\bar{G}^E$ -Daten tritt die Schwierigkeit auf, dass die Randwerte  $\mu_A^{E\infty}$  und  $\mu_B^{E\infty}$  als Differentialquotienten nur in endlicher Näherung messbar sind. Die Messwerte der partiellen Exzessfunktionen liegen also stets in endlichem Abstand vom Konzentrationsrand entfernt und werden, wenn sie besonders nahe am Rand liegen, entsprechend ungenau. Am genauesten lassen sich die  $\mu_A^{E\infty}$ - und  $\mu_B^{E\infty}$ -Werte durch Extrapolation ermitteln, die in jedem Fall an der Graphik zu überprüfen ist. Dabei ist es von Vorteil, wenn nicht nur die  $\bar{G}^E/x(1-x)$ -Daten, sondern auch die chemischen Potentiale über der Konzentration aufgetragen werden, weil dann die Randwerte als Schnittpunkte dreier Linien besser zu bestimmen sind (Abb. 1).

Im Gegensatz zu den halbempirischen Ansätzen mit beschränkter Koeffizientenzahl kann ein Redlich-Kister-Ansatz mit zunehmender Anzahl von Koeffizienten den Stützstellen immer besser angepasst werden. Die partiellen Exzessfunktionen "knicken" dann aber zum Rand hin immer stärker zu physikalisch unsinnigen Werten ab. Der Preis für die bessere Anpassungsfähigkeit im Innern des Konzentrationsbereiches ist also eine viel schlechtere Extrapolationsfähigkeit zum Rand hin. Wie gut die Extrapolationsfähigkeit der Ausgleichsfunktion ist, hängt davon ab, wie kompliziert die Stützstellen liegen und wie nahe die Stützstellen an die Ränder des Konzentrationsbereiches heranreichen. Sieht man von einfachen Fällen ab, steht man oft vor dem Dilemma, ob man auf die Wiedergabe der Messgenauigkeit oder auf die physikalisch sinnvolle Wiedergabe der partiellen Exzessfunktionen verzichten soll.

#### VERGLEICH VON NUMERISCHER UND GRAPHISCHER ERMITTLUNG DER AUSGLEICHSKURVE

Dem Vergleich liegen die isothermen Messwerte des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtes von Äthanol + *n*-Heptan bei 303,15 K zugrunde<sup>6</sup>. Die freie Zusatzenthalpie wurde unter der Annahme einer idealen Dampfphase berechnet, was in diesem Fall zulässig ist. Der numerische Ausgleich wurde für den Redlich-Kister-Ansatz, die Wilson-Gleichung sowie dem sich aus der Wilson-Gleichung nach (3) ergebenden Ansatz für die Exzessenthalpie durchgeführt:

*Redlich-Kister*

$$\bar{G}^E = x(1-x) \sum_{i=0}^{N-1} A_i (1-2x)^i$$

$$\mu_A^E = x^2 \sum_{i=0}^{N-1} A_i [1 - 2x + 2i(1-x)] (1-2x)^{i-1} \quad (7)$$

$$\mu_B^E = (1-x)^2 \sum_{i=0}^{N-1} A_i [1 - 2x - 2ix] (1-2x)^{i-1}$$

wo  $N$  = Anzahl der Koeffizienten.

*Wilson ( $\bar{G}^E$ )*

$$\bar{G}^E = -A_0 \{ (1-x) \ln [1-x + A_1 x] + x \ln [x + A_2(1-x)] \}$$

$$\mu_A^E = A_0 \left\{ \frac{A_1 x}{1-x + A_1 x} - \frac{A_2}{x + A_2(1-x)} - \ln [1-x + A_1 x] \right\} \quad (8)$$

$$\mu_B^E = A_0 \left\{ \frac{A_2(1-x)}{x + A_2(1-x)} - \frac{A_1}{1-x + A_1 x} - \ln [x + A_2(1-x)] \right\}$$

Bei der 2-parametrischen Wilson-Gleichung wird der Koeffizient  $A_0$  gleich 1 gesetzt. Sie hat aber den Nachteil, dass sie die freie Exzessenthalpie von Gemischen mit Mischungslücke nicht zu beschreiben vermag<sup>1, 2, 7</sup>. Daher wurde die 3-parametrische Wilson-Gleichung vorgezogen. Differentiation dieser Gleichung gemäss (3) liefert folgenden Ansatz für die Exzessenthalpie<sup>8</sup>, der hier jedoch zur Darstellung der freien Exzessenthalpie benutzt wird.

*Wilson ( $\bar{H}^E$ )*

$$\bar{G}^E = x(1-x) \left\{ \frac{B_0}{1-x + B_2 x} + \frac{B_1}{x + B_3(1-x)} \right\}$$

$$\mu_A^E = x^2 \left\{ \frac{B_0 B_2}{[1-x + B_2 x]^2} + \frac{B_1}{[x + B_3(1-x)]^2} \right\} \quad (9)$$

$$\mu_B^E = (1-x)^2 \left\{ \frac{B_0}{[1-x + B_2 x]^2} + \frac{B_1 B_3}{[x + B_3(1-x)]^2} \right\}$$

Der Ansatz (9) entspricht in seinem mathematischen Aufbau der NRTL-Gleichung von Renon und Prausnitz<sup>2</sup>, hat jedoch eine grössere Anpassungsfähigkeit, weil in der NRTL-Gleichung von den 4 Koeffizienten zwei miteinander mathematisch verknüpft sind.

Zur graphischen Ermittlung einer genügend genauen Ausgleichskurve eignet sich der folgende Ansatz<sup>9</sup>.

$$\frac{G^E}{x(1-x)} = B_0 + B_1(1-2x) - 4x(1-x) \sum_{i=2}^{N-1} B_i (1-2x)^{i-2}$$

$$\frac{\mu_A^E}{x^2} = B_0 + B_1(3 - 4x) + 4(1 - x) \sum_{i=2}^{N-1} [(1 - 3x)(1 - 2x) - 2x(1 - x)(i - 2)] B_i(1 - 2x)^{i-3} \quad (10)$$

$$\frac{\mu_B^E}{(1 - x)^2} = B_0 + B_1(1 - 4x) - 4x \sum_{i=2}^{N-1} [(2 - 3x)(1 - 2x) - 2x(1 - x)(i - 2)] B_i(1 - 2x)^{i-3}$$

Dieser Ansatz geht aus dem Redlich-Kister-Ansatz durch folgende Umrechnung hervor.

$$B_{2i} = \sum_{j=i}^u A_{2j} \quad \text{mit } u = \text{Integer} \left( \frac{N-1}{2} \right) \quad (11)$$

$$B_{2i+1} = \sum_{j=i}^v A_{2j+1} \quad \text{mit } v = \text{Integer} \left( \frac{N-2}{2} \right)$$

Einen  $B$ -Koeffizienten nach (10) mit geradem Index erhält man also durch Summation aller  $A$ -Koeffizienten mit geraden Indizes nach (7), beginnend beim Index des gesuchten  $B$ -Koeffizienten. Entsprechendes gilt für die Koeffizienten mit ungeradem Index. Die Umrechnungsformeln (11) entsprechen dem Bildungsgesetz<sup>10</sup>

$$B_i = B_{i+2} + A_i \quad (12)$$

Wie die charakteristischen Eigenschaften der Ausgleichskurve von den Ansätzen (7)–(10) wiedergegeben werden, zeigt die Tabelle 1.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER AUSGLEICHSKURVEN

	<i>Wilson</i> ( $\bar{G}^E$ )	<i>Wilson</i> ( $\bar{H}^E$ )	<i>Redlich-Kister</i>	<i>Ansatz</i> (10)
$x = 0; \mu_B^{E\infty}$	$A_0(1 - A_1 - \ln A_2)$	$B_0 + (B_1/B_3)$	$\sum_{i=0}^{N-1} A_i$	$B_0 + B_1$
$x = 1; \mu_A^{E\infty}$	$A_0(1 - A_2 - \ln A_1)$	$B_1 + (B_0/B_2)$	$\sum_{i=0}^{N-1} (-1)^i A_i$	$B_0 - B_1$
$x = \frac{1}{2}; \frac{\bar{G}^E}{x(1-x)}$	$-2A_0 \ln \left[ \frac{(1 + A_1)(1 + A_2)}{4} \right]$	$\frac{2B_0}{1 + B_2} + \frac{2B_1}{1 + B_3}$	$A_0$	$B_0 - B_2$

Unabhängig von der Gesamtzahl der Koeffizienten geben die ersten vier Koeffizienten von Ansatz (10) ganz charakteristische Eigenschaften der Ausgleichskurve wieder:

$$B_0 = \frac{\mu_B^{E\infty} + \mu_A^{E\infty}}{2} \quad B_2 = B_0 - \left. \frac{\bar{G}^E}{x(1-x)} \right|_{x=0,5}$$

$$B_1 = \mu_B^{E\infty} - B_0 \quad B_3 = B_1 + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial [\bar{G}^E/x(1-x)]}{\partial x} \right|_{x=0,5} \quad (13)$$

Diese vier Koeffizienten von Ansatz (10) lassen sich mit vollkommen ausreichender Genauigkeit aus der graphischen Auftragung der Messwerte ermitteln (Abb. 2).

Mit den nach Abb. 2 bestimmten ersten vier Koeffizienten werden dann für alle Stützstellen die Restdifferenzen zwischen den Messwerten und dem 4-parametrischen Ansatz (10) berechnet, wozu ein einfacher Taschenrechner genügt. Entsprechend dem Ansatz (10) müssen die nach Abb. 3 definierten Restdifferenzen  $y$

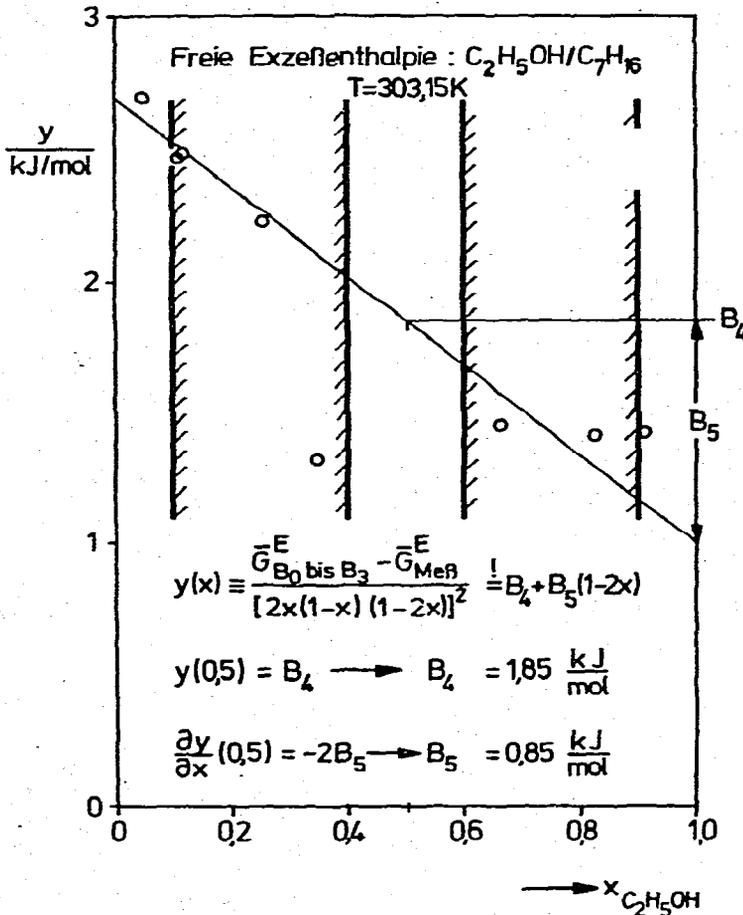
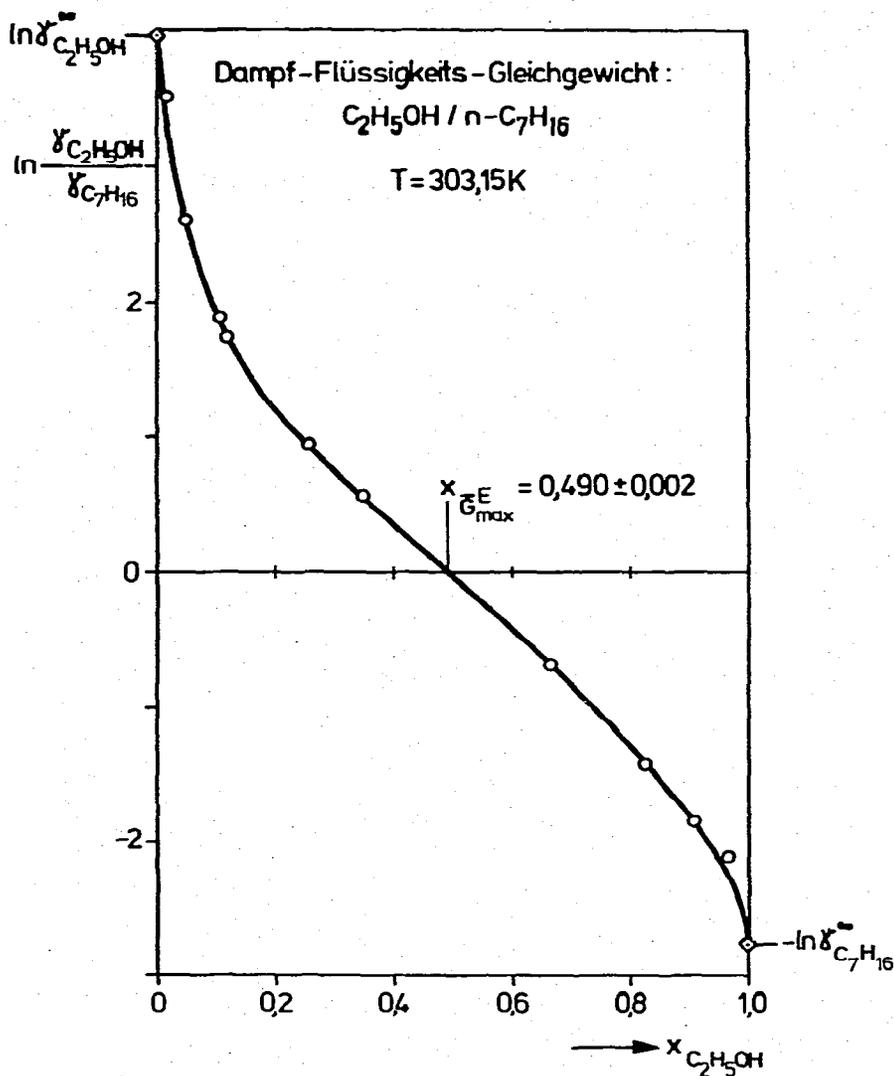


Abb. 3. Graphische Bestimmung des 5 und 6 Koeffizienten von Ansatz (10) für die in Abb. 2 dargestellte Ausgleichskurve.



bb. 4. Konsistenztest nach Redlich-Kister. (Die Grenzaktivitätskoeffizienten entsprechen den in bb. 2 extrapolierten chemischen Potentialen bei unendlicher Verdünnung.)

urch einen Redlich-Kister-Ansatz darstellbar sein, welcher hier nach dem zweiten Koeffizienten abgebrochen wird.

Auch der Ausgleich der Restdifferenzen wird zweckmässigerweise graphisch vorgenommen, weil es vor allem darauf ankommt, die Punkte für  $0,1 \leq x \leq 0,4$  und  $0,6 \leq x \leq 0,9$  auszugleichen (Abb. 3). Denn in der Mitte sowie in den Randzonen des Konzentrationsbereiches liegt die Ausgleichskurve durch die ersten vier Koeffizienten schon weitgehend fest. Der Restausgleich kann durch eine Gerade (Abb. 3) oder eine Parabel vorgenommen werden, wobei sich die übrigen Koeffizienten wieder unmittelbar aus Funktions- und Steigungswert für die äquimolare Mischung (Abb. 3) und aus den Funktionswerten am Konzentrationsrand [ $y(0) = B_4 + B_5 + B_6$ ] aus der Graphik ablesen lassen. Die Verwendung von mehr als 7 Koeffizienten zur Darstellung von Exzessfunktionen ist ohnehin nicht opportun.

TABELLE 2

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSFUNKTIONEN IN J MOLE<sup>-1</sup> FÜR DIE FREIE EXZESSENTHALPIE<sup>6</sup> VON ÄTHANOL + *n*-HEPTAN BEI 303,15 K

	<i>N</i>	<i>A</i> <sub>0</sub>	<i>A</i> <sub>1</sub>	<i>A</i> <sub>2</sub>	<i>A</i> <sub>3</sub>	<i>A</i> <sub>4</sub>	<i>A</i> <sub>5</sub>
Ansatz (7)	3	5625	878,6	2419			
	4	5682	299,2	2303	841,5		
	6	5829	-85,66	1391	2522	941,0	-1496
Ansatz (8)	3	2353	0,1280	0,02216			
	<i>N</i>	<i>B</i> <sub>0</sub>	<i>B</i> <sub>1</sub>	<i>B</i> <sub>2</sub>	<i>B</i> <sub>3</sub>	<i>B</i> <sub>4</sub>	<i>B</i> <sub>5</sub>
Ansatz (9)	4	7108	5484	5,265	2,086		
Ansatz (10)	6	8500	1500	2630	1280	1850	850

Für die Güte einer Ausgleichsfunktion gibt es im Falle der freien Exzessenthalpie neben der Fehlerquadratsumme und der richtigen Wiedergabe der chemischen Potentiale bei unendlicher Verdünnung noch ein zusätzliches Kriterium, nämlich die Lage des Maximums (oder Minimums) der freien Exzessenthalpie. Sie lässt sich durch den Redlich-Kister-Flächentest im allgemeinen innerhalb einer Unsicherheitsgrenze von  $\pm 2 \times 10^{-3}$  festlegen (Abb. 4). Eine Ausgleichskurve für die freie Exzessenthalpie kann nur dann als befriedigend angesehen werden, wenn sie das Maximum innerhalb dieser Grenzen wiedergibt.

Der numerische Ausgleich der Messwerte wurde nach einem Spline-Fit-Programm<sup>11</sup> (von IBM) durchgeführt für Redlich-Kister-Ansätze mit 3,4 und 6 Koeffizienten, die Wilson ( $\bar{G}^E$ )- und die Wilson ( $\bar{H}^E$ )-Gleichung. Die resultierenden Koeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Standardabweichung, die chemischen Potentiale bei unendlicher Verdünnung sowie die Lage des Extremums von  $\bar{G}^E$  sind für die resultierenden Ausgleichskurven aus Tabelle 3 zu ersehen. Bei der Berechnung der Standardabweichung wurde die Zahl der Koeffizienten unberücksichtigt gelassen, weil hier nur die absolute Qualität der Ausgleichskurven verglichen werden sollte, ungeachtet der dazu notwendigen Anzahl von Koeffizienten. Dass hier die Redlich-Kister-Ansätze durchweg grössere Fehlerquadratsummen liefern als die nichtlinearen Ansätze, liegt im Verlauf der Exzessfunktion begründet. Wie mehrere Modellrechnungen gezeigt haben, kann auch das Gegenteil auftreten. Dass hier die Fehlerquadratsumme der graphisch ermittelten Ausgleichsfunktionen kleiner als die eines adäquaten Redlich-Kister-Ansatzes mit gleichviel Koeffizienten ist, beruht ebenso auf Zufall. Der Grund liegt in der numerischen Gleichgewichtung aller Messpunkte, was nicht bedeutet, dass damit alle Punkte von gleichem Einfluss auf die Minimierung der Fehlerquadratsumme sein müssen<sup>12</sup>.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die graphisch ermittelte Ausgleichsfunktion nach Ansatz (10) die Lage des Maximums der freien Exzessenthalpie am besten wiedergibt (Abb. 4). Wie mehrere Modellrechnungen für kompliziertere Kurven

TABELLE 3

VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN AUSGLEICHSFUNKTIONEN FÜR DIE FREIE EXZESSENTHALPIE<sup>6</sup> VON ÄTHANOL + *n*-HEPTAN BEI 303,15 K

Ansatz	$N$	$\sqrt{\frac{\sum (\Delta \bar{G}^E)^2}{n-1}}$ (J mole <sup>-1</sup> )	$x_{C_2H_5OH}$ für $\bar{G}_{max}^E$	$\mu_{C_2H_5OH}^{E,\infty}$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\mu_{n-C_7H_{16}}^{E,\infty}$ (kJ mole <sup>-1</sup> )
Redlich-Kister					
$\bar{G}^E = x(1-x) \sum_{i=0}^2 A_i(1-2x)^i$	3	30,19	0,437	7,17	8,92
Wilson					
$\bar{G}^E = A_0((1-x) \ln[1-A_1x] + x \ln[1-A_2(1-x)])$	3	9,82	0,478	7,14	11,02
Redlich-Kister					
$\bar{G}^E = x(1-x) \sum_{i=0}^3 A_i(1-2x)^i$	4	14,93	0,478	6,85	9,13
Wilson ( $\bar{H}^E$ )					
$\bar{G}^E = x(1-x) \left\{ \frac{B_0}{1-x+B_2x} + \frac{B_1}{x+B_3(1-x)} \right\}$	4	7,77	0,483	6,83	9,74
Redlich-Kister					
$\bar{G}^E = x(1-x) \sum_{i=0}^5 A_i(1-2x)^i$	6	10,87	0,505	7,22	9,10
graphischer Ausgleich nach					
$\bar{G}^E = x(1-x) \{ B_0 + B_1(1-2x) - 4x(1-x) \sum_{i=2}^5 B_i(1-2x)^{i-2} \}$	6	6,85	0,489	7,00	10,00

verläufe der freien Exzessenthalpie gezeigt haben, liefert der graphische Ausgleich nach Ansatz (10) stets Ausgleichskurven von vergleichbarer oder besserer Qualität wie numerisch ermittelte Kurven nach den Ansätzen (7)–(9).

Die hier gezeigte Methode zur graphischen Ermittlung von Ausgleichskurven lässt sich natürlich für beliebige thermodynamische oder physikalische Funktionen binärer Gemische wie Viskositäten, Brechungsindices, Tau- und Siedelinien etc. anwenden und ist mit geringsten Hilfsmitteln vor Ort im Labor durchführbar.

#### LITERATUR

- 1 M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 127.
- 2 R. Renon und J. M. Prausnitz, *AICHE J.*, 14 (1968) 135.
- 3 D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, *AICHE J.*, 21 (1975) 116.
- 4 O. Redlich und A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 345.
- 5 R. V. Orye, *Ph. D. Dissertation*, University of California, Berkeley, 1965.
- 6 J. B. Ferguson, M. Freed und A. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, 37 (1933) 87.
- 7 M. Hiranuma, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 8 (1975) 162.
- 8 I. Nagata und T. Yamada, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11 (1972) 574.
- 9 E. Münsch, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 237.
- 10 E. Münsch, *Dissertation*, Ruhr-Universität, Bochum, 1976.
- 11 D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11 (1963) 431.
- 12 D. A. Brandreth, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 657.