

**Druckabhängigkeit der Exzeßenthalpie
flüssiger Mischungen**

A. Heintz und R. N. Lichtenthaler

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (B.R.D.)

Abstract

Excess enthalpies of liquid mixtures have been measured at ambient pressure since many years. Data for about 2000 different systems are available now. However, excess enthalpies of liquid mixtures at high pressures are known only for some few systems. A new developed experimental apparatus now makes it possible to perform these measurements at high pressures. The method and some results are discussed briefly here.

Einleitung

Exzeßenthalpien flüssiger Mischungen bei Normaldruck wurden seit vielen Jahrzehnten in großer Zahl gemessen. Es existieren heute ca. 2000 untersuchte Systeme in der Literatur. Dagegen gibt es praktisch keine Messungen der Exzeßenthalpie flüssiger Mischungen bei hohem Druck. Mit einer neu entwickelten Meß - methode sind wir jetzt in der Lage, Exzeßenthalpien flüssiger Mischungen bei hohem Druck zu messen. Über einige der neuesten Ergebnisse wird hier berichtet.

Experimenteller Teil und Ergebnisse :

Mit einem neu entwickelten Strömungskalorimeter können Mischungsenthalpien und Reaktionsenthalpien flüssiger Systeme bis zu Drücken von 600 bar gemessen werden.

Die Arbeitsweise des Gerätes ist quasi - isotherm. Die beiden flüssigen Komponenten werden mit zwei Hochdruckpumpen konstanter, verschieden einstellbarer Volumenvorschubgeschwindigkeit in einem Reaktionsgefäß unter gegebenem Arbeitsdruck kontinuierlich zusammengemischt.

Die Mischungswärmeleistung (endotherm oder exotherm) wird durch eine entsprechende Regelheizung kompensiert (System Tronac 1250), die digital und analog registriert werden kann.

Eine ausführliche Beschreibung ist in [1] gegeben.

Die molare Exzeßenthalpie H^E läßt sich aus der gemessenen Mischungswärmeleistung Δq nach der folgenden Beziehung bestimmen :

$$H^E = \frac{\Delta q}{\dot{v}_A \cdot \rho_A / M_A + \dot{v}_B \cdot \rho_B / M_B} \quad (1)$$

Hierbei sind \dot{v}_A und \dot{v}_B die Volumenströme der Komponenten A und B, M_A und M_B ihre Molmassen und ρ_A und ρ_B ihre Dichten. Der Molenbruch x_A ist gegeben durch

$$x_A = \frac{\dot{v}_A \cdot \rho_A / M_A}{\dot{v}_A \cdot \rho_A / M_A + \dot{v}_B \cdot \rho_B / M_B} \quad (2)$$

Es wurden Messungen der molaren Exzeßenthalpie H^E einer Reihe von Cyclohexan / Alkan - Systemen und n - Hexan / n - Alkan - Systemen in Abhängigkeit des Molenbruchs bei 298,15 K und verschiedenen Drücken bis 300 bar bzw. 500 bar durchgeführt. Für alle Systeme ist H^E positiv und nimmt mit steigendem Druck zu, mit einer Ausnahme, denn beim System Cyclohexan / Isooctan wird eine negative Druckabhängigkeit für H^E beobachtet.

Als Meßbeispiel ist in Abb. 1 $\Delta H^E = H^E$ (Hochdruck) - H^E (1bar) als Funktion des Molenbruchs X_{n-C_7} für 156 und 285 bar dargestellt. Die Änderung ΔH^E beträgt im Maximum mit 18 J mol^{-1} ca. 7% des Absolutwertes von H^E bei 1 bar von ca. 250 J mol^{-1} . Die Meßfehlerbreite für die kalorimetrisch ermittelten ΔH^E - Werte beträgt ca. $\pm 2 \text{ J mol}^{-1}$ in den Kurvenmaxima.

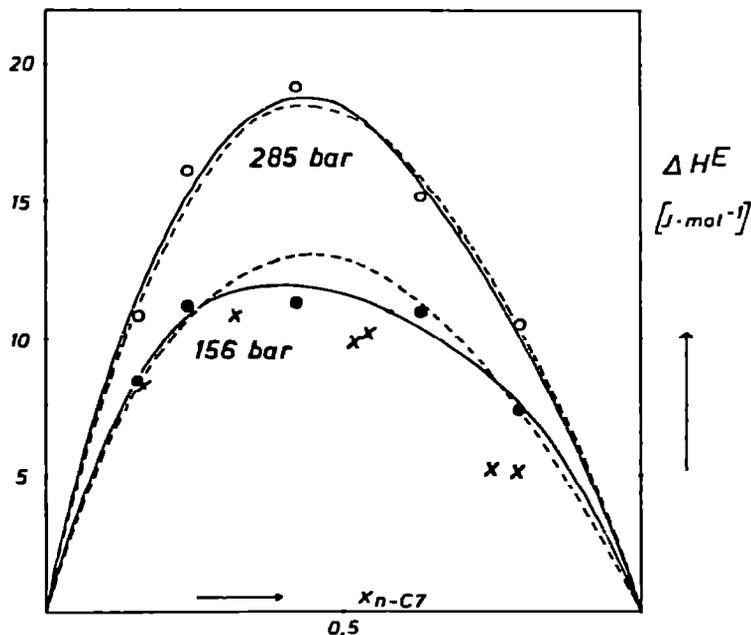


Abb. 1 ΔH^E für c - C_6 + n - C_7 (●, ○, — direkt kalorimetrisch, x indirekt densitometrisch, - - - PFP - Theorie).

Die indirekten densitometrisch ermittelten Meßwerte beziehen sich auf 156 bar und wurden aus Messungen der Exzeßvolumina V^E und ihrer Temperaturabhängigkeit bei 1 bar nach der folgenden thermodynamischen Identitätsgleichung ermittelt:

$$\frac{\Delta H^E}{\Delta p} = V^E - T \frac{\Delta V^E}{\Delta T} \quad (3)$$

Die Exzeßvolumina wurden aus Messungen der Dichten der reinen Komponenten und der Mischung mit Hilfe einer Dichtemeßzelle erhalten, die nach der Methode des Biegeschwingers arbeitet. Das Meßverfahren ist in [2] genau erläutert.

Die indirekte Bestimmung von ΔH^E mit einem Fehler von $\pm 3,5 \text{ J mol}^{-1}$ im Maximum diente als thermodynamischer Konsistenztest für die kalorimetrischen Daten von ΔH^E .

Die Übereinstimmung liegt im Rahmen der Fehlergrenzen.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich in einer erweiterten Form der Theorie von Prigogine, Flory und Patterson (PFP - Theorie) quantitativ beschreiben,

Die gestrichelten Linien in Abb. 1 (- - -) sind theoretisch mit einem einzigen anpaßbaren Parameter der Theorie gerechnet. Es lassen sich damit neue Erkenntnisse über die molekulare Struktur der untersuchten flüssigen Systeme gewinnen.

Eine ausführliche Diskussion der gesamten experimentellen und theoretischen Resultate wird in [3] gegeben.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur :

- [1] A. Heintz und R. N. Lichtenthaler,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 853 (1979)
- [2] A. Heintz,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 155 (1979)
- [3] A. Heintz und R. N. Lichtenthaler,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , im Druck