

Dampfdruck und Aktivitätskoeffizienten des Systems Aceton-Isooctan

Von J. L. EDWARDS und KL. SCHÄFER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **19 a**, 136–138 [1964]; eingegangen am 7. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Es werden in einer Umlaufapparatur die Dampfdrücke des Systems Aceton—Isooctan zwischen 30 und 50 °C gemessen und daraus die thermodynamischen Funktionen ermittelt, welche die Mischung charakterisieren. Da von den Mischungskomponenten nur eine ein erhebliches Dipolmoment trägt, ist nach früheren Erfahrungen mit einer Entmischung der Komponenten bei tiefen Temperaturen zu rechnen, die freilich wegen der mehr kugelförmigen Gestalt des Isooctans niedriger liegen wird als bei der Mischung Aceton—n-Octan. Die direkten thermodynamischen Ergebnisse belegen diese Vermutung und ein Vorversuch konnte sie bereits experimentell bestätigen.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit Hilfe einer früher schon beschriebenen Umlaufapparatur¹ ausgeführt, die es gestattete, isotherme Dampfdruckuntersuchungen sowohl oberhalb wie auch unterhalb Zimmertemperatur durchzuführen. Die Analyse der Gemische von Flüssigkeit und kondensiertem Dampf erfolgte durch genaue Dichtebestimmungen. Es erübrigte sich deshalb, Einzelheiten der Apparatur und der Durchführung der Messungen hier nochmals zu schildern. Die Versuchsstoffe wurden von der Firma Fluka A.G., Buchs/Schweiz, bezogen.

Auswertung der Messungen

Das unmittelbare Meßergebnis besteht in der Angabe der Flüssigkeitszusammensetzung und der Zusammensetzung der mit dieser im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase sowie dem Gesamtdruck p und der Temperatur, bei der die Gleichgewichtseinstellung erfolgte.

Dieses Meßergebnis wurde gemäß

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \ln \frac{x_1'' p}{x_2' p_{01}} + \frac{(B_{11} - V'_{01})(p - p_{01})}{R T} \\ &\quad - \frac{(B_{11} - 2 B_{12} + B_{22}) x_2''^2 p}{R T}, \\ \ln f_2 &= \ln \frac{x_2'' p}{x_2' p_{02}} + \frac{(B_{22} - V'_{02})(p - p_{02})}{R T} \\ &\quad - \frac{(B_{11} - 2 B_{12} + B_{22}) x_1''^2 p}{R T} \end{aligned} \quad (1)$$

auf die Aktivitätskoeffizienten f_i der Einzelkomponenten der Mischung umgerechnet.

Hierin bedeuten x_i' bzw. x_i'' die Molenbrüche in der flüssigen Phase bzw. in der Dampfphase; p be-

deutet den Gesamtdampfdruck und p'_{0i} den bei der vorliegenden Temperatur zu beobachtenden Dampfdruck der reinen Komponente i . V'_{0i} ist das Molvolumen der reinen Komponente i der flüssigen Phase, das man an Stelle des partiellen Molvolumens einsetzen kann, welches hier eigentlich Verwendung finden sollte. B_{11} und B_{22} sind die Virialkoeffizienten der reinen Komponenten. B_{12} ist der für die Mischung charakteristische Virialkoeffizient. In Gl. (1) sind die Terme zwei und drei Korrekturterme, die das Realgasverhalten des Dampfes und das Molvolumen der Flüssigkeit berücksichtigen.

Aus den vorliegenden Meßwerten für den Virialkoeffizienten des Acetons² ergab sich zwischen 50° und 35°C

$$\begin{aligned} B_{50} &= -1560 \text{ cm}^3/\text{Mol}, & B_{45} &= -1630 \text{ cm}^3/\text{Mol}, \\ B_{35} &= -1780 \text{ cm}^3/\text{Mol}, & B_{30} &= -1860 \text{ cm}^3/\text{Mol}. \end{aligned}$$

Der Virialkoeffizient des Isooctans wurde aus dem Virialkoeffizienten für andere n-Kohlenwasserstoffe interpoliert, indem $B/V_{\text{mol flüssig}}$ gegen T/T_k aufgetragen wurde (T_k = kritische Temperatur in °K). Dabei fielen alle diese Werte sehr genau auf eine Kurve. Verwendet wurden dabei die Virialkoeffizienten von Methan, Äthan, Propan³ sowie n-Hepthan⁴ bei verschiedenen Temperaturen. Daraus ergab sich für Isooctan

$$\begin{aligned} B_{50} &= -1795 \text{ cm}^3/\text{Mol}; & B_{45} &= -1803 \text{ cm}^3/\text{Mol}, \\ B_{35} &= -2369 \text{ cm}^3/\text{Mol}; & B_{30} &= -2750 \text{ cm}^3/\text{Mol}. \end{aligned}$$

Der Virialkoeffizient B_{12} wurde nicht benötigt, da eine Abschätzung gezeigt hat, daß der dritte Term in den Gl. (1) vernachlässigt werden kann.

³ H. KUNZ, Dissertation, Heidelberg 1958.

⁴ R. MÜNZE u. U. v. WEBER, Naturwiss. **44**, 85 [1957].

¹ K. SCHÄFER, W. RALL u. J. F. C. WIRTH-LINDEMANN, Z. Phys. Chem., N. F. **14**, 197 [1958].

² J. S. ROWLINSON, Trans. Faraday Soc. **45**, 974 [1949].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ergebnisse

Die Tabellen 1, 2, 3 und 4 geben die Werte für die Aktivitätskoeffizienten als Funktion des Molenbruchs bei 50, 45, 35 und 30 °C. Die Realgaskor-

p	x'_2	x''_2	$\log \frac{x''_2 p}{x'_2 p_{02}}$	$\log f_2$	$\log \frac{x''_1 p}{x'_1 p_{01}}$	$\log f_1$
591,8	0,068	0,045	0,445	0,407	0,005	0,0052
579,2	0,115	0,07	0,501	0,383	0,006	0,0066
569,9	0,185	0,11	0,342	0,325	0,016	0,021
566	0,2	0,11	0,346	0,328	0,02	0,0211
550,5	0,27	0,14	0,309	0,293	0,033	0,031
536	0,35	0,155	0,23	0,214	0,064	0,066
514	0,45	0,185	0,173	0,158	0,103	0,105
501,6	0,518	0,19	0,119	0,105	0,146	0,149
480,3	0,6	0,21	0,079	0,066	0,198	0,202
439,9	0,75	0,25	0,02	0,008	0,34	0,345
406	0,785	0,29	0,029	0,019	0,348	0,354
140	1,—	1,—				
600	0,—	0,—				

Tab. 1. Aktivitätskoeffizienten des Systems Isooctan—Aceton bei 50 °C.

p	x'_2	x''_2	$\log \frac{x''_2 p}{x'_2 p_{02}}$	$\log f_2$	$\log \frac{x''_1 p}{x'_1 p_{01}}$	$\log f_1$
271	0,16	0,11	0,51	0,497	0,012	0,021
268,1	0,18	0,102	0,448	0,435	0,028	0,037
263,6	0,33	0,145	0,278	0,265	0,09	0,099
261,8	0,38	0,15	0,226	0,213	0,114	0,122
255	0,48	0,17	0,17	0,158	0,17	0,178
253,5	0,52	0,178	0,152	0,14	0,198	0,206
250,3	0,56	0,182	0,1225	0,11	0,226	0,234
233,7	0,69	0,21	0,064	0,053	0,336	0,343
231,8	0,695	0,215	0,06	0,049	0,334	0,341
217	0,75	0,235	0,045	0,035	0,383	0,389
207,8	0,79	0,28	0,067	0,058	0,421	0,427

Tab. 4. Aktivitätskoeffizienten des Systems Isooctan—Aceton bei 30 °C.

rekturen sind daneben angebracht. Die $\log f_1$ -Werte wurden im Endergebnis auf drei Stellen abgerundet, da der Meßfehler eine genauere Angabe verbietet.

Die erhaltenen Werte von $\log f_1$ lassen sich mit dem Ansatz von REDLICH und KISTER⁵ darstellen, was ihre thermodynamische Konsistenz beweist.

Die REDLICH-KISTERSchen Formeln mit drei Konstanten für die Aktivitätskoeffizienten lauten:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2'^2 [(B - 3C + 5D) + (4C - 16D)x_2' \\ &\quad + 12Dx_2'^2], \\ \log f_2 &= (1 - x_2')^2 [(B - C + D) + (4C - 8D)x_2' \\ &\quad + 12Dx_2'^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

Für 50 °C ergibt sich mit $B = 0,54$; $C = -0,018$ und $D = -0,05$:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2'^2 (0,344 + 0,728x_2' - 0,6x_2'^2), \\ \log f_2 &= (1 - x_2')^2 (0,508 + 0,328x_2' - 0,6x_2'^2). \end{aligned} \quad (3a)$$

Für 45 °C ergibt sich mit $B = 0,554$; $C = -0,03$ und $D = -0,02$:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2'^2 (0,544 + 0,2x_2' - 0,24x_2'^2), \\ \log f_2 &= (1 - x_2')^2 (0,564 + 0,04x_2' - 0,24x_2'^2). \end{aligned} \quad (3b)$$

Für 35 °C ergibt sich mit $B = 0,65$; $C = -0,05$ und $D = 0,08$:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2'^2 (1,2 - 1,48x_2' + 0,96x_2'^2), \\ \log f_2 &= (1 - x_2')^2 (0,78 - 0,84x_2' + 0,96x_2'^2). \end{aligned} \quad (3c)$$

Für 30 °C ergibt sich mit $B = 0,7$; $C = -0,06$ und $D = 0,1$:

$$\begin{aligned} \log f_1 &= x_2'^2 (1,36 - 1,8x_2' + 1,2x_2'^2), \\ \log f_2 &= (1 - x_2')^2 (0,86 - 1,12x_2' + 1,2x_2'^2). \end{aligned} \quad (3d)$$

⁵ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Eng. Chem. **40**, 345 [1948].

p	x'_2	x''_2	$\log \frac{x''_2 p}{x'_2 p_{02}}$	$\log f_2$	$\log \frac{x''_1 p}{x'_1 p_{01}}$	$\log f_1$
473,6	0,15	0,09	0,408	0,402	0,0086	0,0108
467,2	0,22	0,11	0,321	0,313	0,025	0,027
453,2	0,32	0,14	0,212	0,200	0,056	0,059
434,2	0,43	0,16	0,164	0,153	0,096	0,101
420	0,52	0,18	0,131	0,121	0,155	0,161
391,4	0,65	0,21	0,056	0,043	0,244	0,253
364	0,73	0,25	0,048	0,034	0,30	0,31
316,7	0,83	0,32	0,011	0	0,40	0,41
264	0,88	0,4	0,034	0,019	0,421	0,44
110,8	1,—	1,—				
500	0,—	0,—				

Tab. 2. Aktivitätskoeffizienten des Systems Isooctan—Aceton bei 45 °C.

p	x'_2	x''_2	$\log \frac{x''_2 p}{x'_2 p_{02}}$	$\log f_2$	$\log \frac{x''_1 p}{x'_1 p_{01}}$	$\log f_1$
325,1	0,19	0,105	0,426	0,412	0,035	0,0354
321	0,26	0,12	0,345	0,333	0,06	0,0608
318	0,315	0,13	0,29	0,277	0,086	0,0871
306	0,412	0,145	0,204	0,191	0,135	0,1372
292	0,56	0,17	0,12	0,108	0,214	0,2176
278,2	0,64	0,187	0,082	0,071	0,277	0,2819
267	0,69	0,2	0,06	0,049	0,318	0,324
254,3	0,76	0,22	0,038	0,027	0,365	0,372
229,7	0,792	0,243	0,02	0,011	0,403	0,412
191,3	0,86	0,315	0,015	0,008	0,451	0,464
169,9	0,89	0,355	0,004	0	0,47	0,485
136	0,94	0,47	0,0005	0	0,57	0,588
67	1,—	1,—				
330	0,—	0,—				

Tab. 3. Aktivitätskoeffizienten des Systems Isooctan—Aceton bei 35 °C.

In Abb. 1 geben die ausgezogenen Kurven die nach den Formeln (3 b) und (3 c) errechneten Aktivitätskoeffizienten wieder.

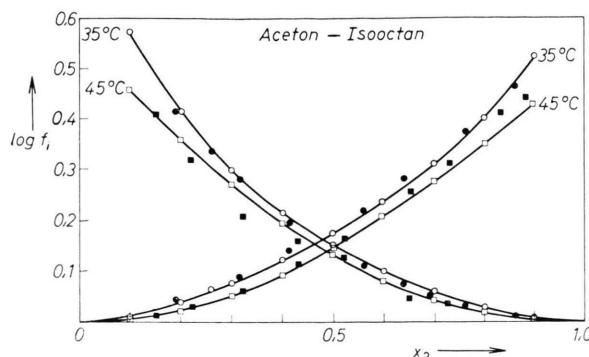


Abb. 1. Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Isooctan und Aceton als Funktion des Molenbruchs des Acetons (x_2) und der Temperatur. ○ 35 °C, berechnet; ● 35 °C, gemessen; □ 45 °C, berechnet; ■ 45 °C, gemessen.

Folgerungen aus den Meßergebnissen

Aus den Werten des Aktivitätskoeffizienten lassen sich gemäß der Beziehung

$$\Delta G^E = R T (x_1' \ln f_1 + x_2' \ln f_2) \quad (4)$$

die Werte der sogenannten freien Exzeßenthalpie ΔG^E bestimmen, die sich mit der freien idealen Enthalpie

$$\Delta G_{id} = R T (x_1' \ln x_1' + x_2' \ln x_2') \quad (5)$$

zur gesamten freien Mischungsenthalpie

$$\Delta G = \Delta G^E + \Delta G_{id} \quad (6)$$

zusammensetzt. Abb. 2 gibt die Werte für die freie Exzeßenthalpie im Falle der Mischung Isooctan–Aceton bei 35 °C.

Ein Vergleich der ΔG^E , x_2' -Kurven der Mischungen Aceton mit n-Hexan, n-Heptan und Isooctan⁶ bei den Temperaturen

$$308 V T_A T_{KW} / V T_1 T_A$$

⁶ H. WOLFF u. K. BERNSTORFF, Z. Elektrochem. 62, 1093 [1958].

(die vergleichbar zur obigen 35 °C-, also 308 °K-Isotherme) [T_A = Siedepunkt des Acetons, T_{KW} = Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs, T_1 = Siedepunkt des Isooctans] ergibt, daß die Isooctan-Kurve tiefer als die der n-Hexan-Mischung liegt. Dies war zu erwarten, da sich das Molekül viel stärker der Kugelform nähert.

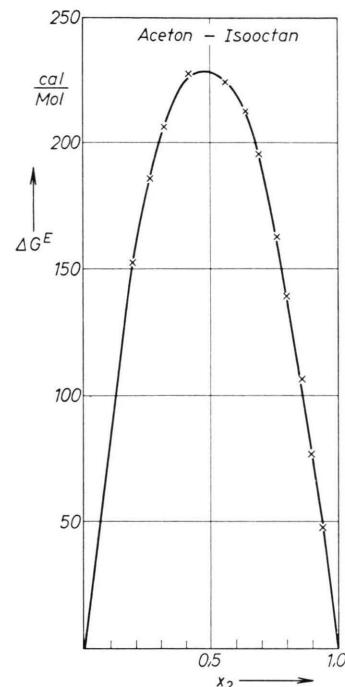


Abb. 2. Freie Exzeßenthalpie des Systems Isooctan und Aceton bei 35 °C als Funktion des Molenbruchs des Acetons (x_2).

Der Abstand der Maxima der Isooctan- und n-Heptan-Kurven ist etwa 4-mal so groß wie der der früher bestimmten n-Hexan–n-Heptan-Kurve¹.

Wenn wir nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände mit einem ähnlichen Abstandsverhältnis der oberen kritischen Lösungspunkte der jeweiligen Mischungslücken rechnen, ist eine Entmischung Aceton–Isooctan bei –65 °C zu erwarten, was sich mit einem Vorversuch deckt.

J. L. EDWARDS dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein während der Durchführung dieser Arbeit erhaltenes Stipendium.