

# Voraussage der Temperaturabhängigkeit des Zusatzvolumens einfacher binärer nichtassoziierter Mischungen aus Reinstoffdaten

Ernst Liebermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Z. Naturforsch. **33a**, 181–184 (1978); eingegangen am 8. Oktober 1977

*Prediction of the Temperature Dependence of the Excess Volume of Simple Binary Nonassociated Mixtures from Data of the Pure Components*

An equation relating the temperature dependence of the excess volume  $V^E$  of simple binary liquid nonassociated mixtures to the molar volumes, the isobaric expansivities and the isothermal compressibilities of the pure solvents is proposed. The treatment is based on averaging over the macroscopic properties of the unmixed components on the grounds of classical thermodynamics. Predictions are made without using any empirical parameter.

## 1. Grundsätzliche Überlegungen

In molekularstatistischen Berechnungsmethoden ist es üblich, das thermodynamische Verhalten von Mischungen flüssiger Nichtelektrolyte mit demjenigen der reinen Komponenten auf der Basis einer von vornherein festgelegten Modellvorstellung zu verknüpfen. Ein grundsätzlich anderer Weg soll in der vorliegenden Untersuchung beschritten werden, dessen Hauptvorteil darin besteht, daß Mischungsfunktionen ohne Bindung an ein spezielles molekulartheoretisches Konzept direkt aus makroskopischen Eigenschaften der Reinstoffe ermittelt werden können. Im einfachsten Fall, nämlich wenn das System ideal ist, erhält man beispielsweise dessen Molvolumen dadurch, daß man über die Molvolumina der reinen Mischungspartner in bezug auf die Molenbrüche mittelt. Nicht so selbstverständlich erscheint der Hinweis, daß die klassische Thermodynamik Möglichkeiten bietet, auch Abweichungen vom Idealverhalten durch eine entsprechende Mittelwertbildung vorauszusagen.

Vor mehr als zwei Jahrzehnten haben Mauser und Kortüm [1] in einer interessanten Studie sich mit den Voraussetzungen für ideales Mischungsverhalten kritisch auseinandergesetzt. Dabei zeigten die Autoren, daß aus thermodynamischen Gründen zwei Flüssigkeiten nur dann eine ideale Mischphase bilden können, wenn ihre thermischen Spannungskoeffizienten übereinstimmen. Es liegt der Gedanke nahe, die Nichterfüllung dieses Kriteriums als eine der Ursachen für das Auftreten nicht-idealer Mischungseffekte mathematisch zu formulieren.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Liebermann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währinger Straße 42, A-1090 Wien.

Dies soll hier am Beispiel der Temperaturabhängigkeit des Zusatzvolumens vorgeführt werden, weil dieser Fall besonders leicht theoretisch zu behandeln ist. An experimentellem Material werden nur die Molvolumina der beiden ungemischten Flüssigkeiten, sowie deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck benötigt, und das ist zugleich das Mindestmaß an Daten, die vorgegeben sein müssen, will man die Berechnungsformeln von empirischen Parametern frei halten.

## 2. Berechnungsmethodik

Zunächst definieren wir die Größen

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \Phi_1 \alpha_1 + \Phi_2 \alpha_2, \\ \beta_a &= \Phi_1 \beta_1 + \Phi_2 \beta_2, \\ \gamma_a &= \Phi_1 \gamma_1 + \Phi_2 \gamma_2,\end{aligned}\tag{1}$$

welche wir aus den isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$ , den isothermen Kompressibilitäten  $\beta_i$  bzw. den thermischen Spannungskoeffizienten  $\gamma_i = \alpha_i/\beta_i$  der reinen Lösungsmittel additiv bezüglich der Volumbrüche  $\Phi_i$  ( $i=1, 2$ ) der Reinstoffe zusammensetzen. Ferner führen wir noch das auf ähnliche Weise gemittelte Produkt

$$\overline{\alpha\gamma} = \Phi_1 \alpha_1 \gamma_1 + \Phi_2 \alpha_2 \gamma_2\tag{2}$$

ein.

Wenn die Mischung nicht aus Molekülen besteht, die entweder einander weitgehend gleichen, oder aus identischen geometrischen Einheiten aufgebaut gedacht werden können, bereitet die Aufstellung einer brauchbaren Beziehung zwischen Zusatzeffekten und Reinstoffdaten erhebliche Schwierigkeiten. In so einem Fall behilft man sich üblicherweise mit einer möglichst einfachen, theoretisch



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 digitalized 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.

nicht näher begründeten „Kombinationsregel“, die erlauben soll, eine Verbindung zwischen den Eigenschaften der Mischung und denjenigen der reinen Komponenten herzustellen. Um eine solche Regel zu erhalten, machen wir die folgenden beiden Annahmen:

$$\alpha \gamma V + \alpha_a \gamma_a V_m = m \bar{\alpha} \bar{\gamma} V_m \quad (3)$$

und

$$\bar{\alpha} \bar{\gamma} V_m + \alpha_a \gamma_a V_m = m \bar{\alpha} \bar{\gamma} V_m, \quad (4)$$

wobei  $\alpha$  der isobare Ausdehnungskoeffizient,  $\gamma$  der thermische Spannungskoeffizient und  $V$  das Molvolumen der Mischung ist.  $V_m$  sei das Molvolumen der idealen Mischung und  $m$  ein vorerst noch unbestimmter Parameter.  $\bar{\alpha} \bar{\gamma}$  ist durch Gl. (2) gegeben.  $\bar{\alpha} \bar{\gamma}$  ist lediglich eine Hilfsgröße, die durch Zusammenfassen von Gl. (3) und (4) zu eliminieren ist, woraus eine Formel resultiert, welche außer Mischungs- und Reinstoffgrößen nur  $m$  als einzigen Parameter enthält:

$$\alpha V = V_m [m^2 \bar{\alpha} \bar{\gamma} - (m+1) \alpha_a \gamma_a] / \gamma. \quad (5)$$

Durch Kombination von Gl. (5) mit der thermodynamischen Relation für das Zusatzvolumen  $V^E$

$$(\partial V^E / \partial T)_{P,x} = \alpha V - \alpha_a V_m$$

und Umformung erhält man zunächst

$$\begin{aligned} (\partial V^E / \partial T)_{P,x} &= V_m \{ \alpha_a [\gamma_a (m^2 - m - 1) - \gamma] \\ &\quad + m^2 (\bar{\alpha} \bar{\gamma} - \alpha_a \gamma_a) \} / \gamma. \end{aligned} \quad (6)$$

Ferner ergibt sich aus Gl. (1) und (2) nach einigen algebraischen Manipulationen

$$\bar{\alpha} \bar{\gamma} - \alpha_a \gamma_a = \Phi_1 \Phi_2 (\alpha_1 - \alpha_2) (\gamma_1 - \gamma_2). \quad (7)$$

Nun sind wir bereits in der Lage, den Parameter  $m$  in Gl. (6) zu bestimmen. Dies erfolgt zweckmäßig durch die Wahl der Randbedingung, daß der Wert von  $m$  unabhängig davon sein sollte, ob die Mischung ideal ist oder nicht. Wie in der zuvor zitierten Arbeit [1] gezeigt, muß der thermische Spannungskoeffizient eines idealen Zweikomponentensystems

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_a \quad (8)$$

sein, was wiederum nach Gl. (7)

$$\bar{\alpha} \bar{\gamma} - \alpha_a \gamma_a = 0 \quad (9)$$

zur Folge hat, andererseits muß in einem idealen Mischsystem definitionsgemäß  $(\partial V^E / \partial T)_{P,x} = 0$  sein. Setzt man dies zusammen mit den Formeln (8)

und (9) in Gl. (6) ein, so erhält man, da  $m$  nicht negativ sein kann, das Ergebnis  $m=2$ . Dieses Resultat und Gl. (7) in Gl. (6) eingeführt, ergibt

$$\begin{aligned} (\partial V^E / \partial T)_{P,x} &= V_m [\alpha_a (\gamma_a - \gamma) \\ &\quad + 4 \Phi_1 \Phi_2 (\alpha_1 - \alpha_2) (\gamma_1 - \gamma_2)] / \gamma. \end{aligned} \quad (10)$$

Im Spezialfall  $\gamma = \alpha_a / \beta_a$  läßt sich die Differenz zwischen  $\gamma_a$  und  $\gamma$  ausdrücken in der Form

$$\gamma_a - \gamma = - \Phi_1 \Phi_2 (\beta_1 - \beta_2) (\gamma_1 - \gamma_2) / \beta_a,$$

wodurch Gl. (10) übergeführt werden kann in

$$\begin{aligned} (\partial V^E / \partial T)_{P,x} &= \Phi_1 \Phi_2 V_m (\gamma_1 - \gamma_2) \\ &\quad \cdot [4 (\alpha_1 - \alpha_2) / \gamma - (\beta_1 - \beta_2)]. \end{aligned} \quad (11)$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Aus den in Tab. 1 zusammengestellten Reinstoffdaten wurde mit Hilfe von Gl. (11) die Temperaturableitung von  $V^E$  vorausgesagt. Tabelle 2 bringt einen Vergleich der berechneten und experimentellen Resultate bei äquimolaren Konzentrationen. Abgesehen von den Systemen Nr. 34 und 35 ( $\text{SnCl}_4$  mit Cyclohexan bzw.  $\text{CCl}_4$ ), für welche  $V^E$

Tab. 1. Molvolumen  $V$  (in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ), isobarer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  (in  $\text{K}^{-1}$ ) und isotherme Kompressibilität  $\beta$  (in  $\text{bar}^{-1}$ ) von Reinstoffen bei 1 atm (1,013 bar), bezogen auf die Temperatur  $t$  (in  $^\circ\text{C}$ ).

Reinstoff	$t$	$V$	$10^3 \alpha$	$10^4 \beta$
Hexan [2]	20	131	1,37	1,62
Heptan [3]	20	147	1,25	1,40
Octan [3]	20	163	1,15	1,24
Decan [3]	20	195	1,04	1,07
Dodecan [3]	20	228	0,95	0,95
Hexadecan [3]	20	293	0,90	0,84
Cyclopentan [4]	25	95	1,35	1,33
Cyclohexan [4, 5]	20	108	1,20	1,08
	25	109	1,22	1,13
Cycloheptan [4]	25	122	1,06	0,92
Cyclooctan [4]	25	135	0,98	0,80
Benzol [6, 7]	20	89	1,22	0,96
	25	89	1,23	0,99
Toluol [6]	25	107	1,07	0,92
$\text{CCl}_4$ [5, 6]	20	96	1,22	1,03
	25	97	1,23	1,08
1,2-Dichloräthan [8]	20	79	1,14	0,78
1,2-Dibromäthan [8]	20	86	0,94	0,62
Chlorbenzol [9]	20	102	0,97	0,76
1,2,4-Trichlorbenzol [2]	20	125	0,82	0,54
Brombenzol [6]	20	105	0,91	0,65
Nitrobenzol [10]	20	102	0,84	0,49
$\text{SiCl}_4$ [5]	20	115	1,41	1,54
$\text{TiCl}_4$ [11]	20	110	1,03	0,86
$\text{SnCl}_4$ [5]	20	117	1,17	0,98

Tab. 2. Vergleich der vorausgesagten und experimentellen Temperaturabhängigkeiten des Zusatzvolumens  $\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P,x}$  der untersuchten Systeme (in  $\text{cm}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) bei äquimolaren Konzentrationen, bezogen auf die Temperatur  $t$  (in  $^{\circ}\text{C}$ ).

Nr. System	$t$	$10^3 \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P,x}$	
		ber.	exp.
1 Hexan + Dodecan [12]	20	— 7	— 4
2 Heptan + Dodecan [12]	20	— 4	— 3
3 Hexan + Hexadecan [13]	20	— 10	— 10
4 Heptan + Hexadecan [14]	20	— 7	— 7
5 Octan + Hexadecan [14]	20	— 4	— 5
6 Decan + Hexadecan [14]	20	— 2	— 2
7 Hexan + Cyclohexan [15, 16]	20	— 1	— 2 (0)
8 Cyclopentan + Cyclohexan [17]	25	— 0,5	— 1
9 Cycloheptan + Cyclohexan [18]	25	— 1	— 0,2
10 Cyclooctan + Cyclohexan [19]	25	— 2	— 0,1
11 Cyclopentan + Cycloheptan [17]	25	— 2	— 3
12 Cyclopentan + Cyclooctan [20]	25	— 5	— 5
13 Cycloheptan + Cyclooctan [18]	25	— 0,3	— 0,1
14 Cyclohexan + Benzol [21, 22]	25	1	1 (2)
15 Cyclohexan + $\text{CCl}_4$ [5]	25	0,1	0,2
16 Benzol + $\text{CCl}_4$ [23]	25	0,2	2
17 Chlorbenzol + $\text{CCl}_4$ [24]	20	— 1	— 1
18 Cyclohexan + 1,2-Dichloräthan [8]	20	1	3
19 Benzol + 1,2-Dichloräthan [25]	20	— 0,2	— 1
20 Cyclohexan + 1,2-Dibromäthan [8, 26]	20	— 4	— 1 (—3)
21 Benzol + 1,2-Dibromäthan [25]	20	— 3	— 3
22 Cyclohexan + Brombenzol [27]	20	— 4	— 1
23 Benzol + Chlorbenzol [24]	20	— 0,1	— 1
24 Benzol + Brombenzol [22]	25	— 2	— 2 <sup>a</sup>
25 Toluol + Brombenzol [22]	25	— 1	— 1 <sup>a</sup>
26 Hexan + 1,2,4-Trichlorbenzol [2]	20	— 20	— 10
27 Hexan + Nitrobenzol [28]	20	— 20	— 20
28 Cyclohexan + $\text{SiCl}_4$ [29]	20	— 2	— 1
29 $\text{CCl}_4$ + $\text{SiCl}_4$ [5]	25	— 2	— 3
30 Cyclohexan + $\text{TiCl}_4$ [29]	20	— 1	— 2

<sup>a</sup> Extrapoliert.

Fortsetzung von Tab. 2.

Nr. System	$t$	$10^3 \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P,x}$	
		ber.	exp.
31 $\text{CCl}_4$ + $\text{TiCl}_4$ [30]	20	— 0,2	— 3
32 $\text{SiCl}_4$ + $\text{TiCl}_4$ [30]	20	— 6	— 3
33 $\text{SnCl}_4$ + $\text{TiCl}_4$ [30]	20	0	0
34 Cyclohexan + $\text{SnCl}_4$ [29]	20	0	1
35 $\text{CCl}_4$ + $\text{SnCl}_4$ [5]	25	0	— 1
36 $\text{SiCl}_4$ + $\text{SnCl}_4$ [5]	25	— 3	— 2

als temperaturunabhängig vorausgesagt wird, gibt die Theorie den Temperaturgang des Zusatzvolumens zumindest qualitativ richtig wieder. Die aus Arbeiten verschiedener Autoren entnommenen Werte von  $(\partial V^E/\partial T)_{P,x}$  eines bestimmten Systems zeigen mitunter erhebliche Unterschiede, wie am Beispiel der Mischungen von Cyclohexan mit *n*-Hexan, Benzol bzw. 1,2-Dibromäthan (Nr. 7, 14 und 20) in Tab. 2 zu ersehen ist. In Anbetracht dieser Unsicherheit kann die theoretische Voraussage im allgemeinen als befriedigend angesehen werden.

Daß Gl. (11) für eine Anzahl verschiedenartiger nichtassoziierter Mischungen brauchbare Ergebnisse liefert, liegt unter anderem an den verhältnismäßig anspruchslosen Voraussetzungen. Die Annahme, der Parameter  $m$  verhalte sich so, als ob das System ideal wäre, wird insbesondere dann erfüllt sein, wenn sich die Moleküle der Komponenten in ihrer Gestalt nicht allzusehr unterscheiden und die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen in der Mischung nicht von grundsätzlich anderer Natur ist als die zwischen gleichartigen. Der in Gl. (3) verwendete Ansatz, welcher eine Funktion der Form  $\alpha\gamma V = Am + B$  ist, erscheint unbedenklich, denn wenn die Koeffizienten durch Reinstoffgrößen ausgedrückt werden können, dann läßt sich mit Hilfe einer geeigneten Randbedingung auch der Parameter  $m$  bestimmen. Willkürlich ist lediglich Gl. (4), in welcher unter Benützung des selben Parameters  $m$  angenommen wird, daß zwischen  $\bar{\alpha}\bar{\gamma}$  und  $\bar{\alpha}\bar{\gamma}$  ebenfalls ein einfacher linearer Zusammenhang besteht. Diese „ad hoc“ gemachte Annahme sollte nur als Hilfsmittel dienen, solange kein befriedigender theoretischer Ansatz vorliegt.

Schwierig ist es, die Frage allgemeingültig zu beantworten, unter welchen Umständen es gerechtfertigt erscheint,  $\gamma = \alpha_a/\beta_a$  zu setzen, oder anzu-

nehmen, es stehe der isobare Ausdehnungskoeffizient und die isotherme Kompressibilität der Mischung im gleichen Verhältnis wie  $\alpha_a$  zu  $\beta_a$ . Weicht  $\gamma$  von dieser einfachen Gesetzmäßigkeit merklich ab, so ist Gl. (11) nicht mehr anwendbar, doch ist dann zu erwarten, daß noch andere Effekte, die im Rahmen dieser Behandlung unberücksichtigt bleiben mußten, einen wesentlichen Einfluß auf die Mischungseigenschaften haben.

Die in vorliegender Untersuchung angestellten Überlegungen werden in einer nachfolgenden Arbeit als Grundlage dienen, um auch das Zusatzvolumen von Binärsystemen aus dem PVT-Verhalten seiner reinen flüssigen Komponenten ohne Verwendung eines empirischen Parameters vorauszusagen.

Herrn Professor Dr. H. Nowotny danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen.

- [1] H. Mauser u. G. Kortüm, Z. Naturforsch. **10a**, 317 (1955).
- [2] E. Wilhelm, E. Rott u. F. Kohler, Proc. 1st Internat. Conf. Calorimetry and Thermodynamics (Warsaw), p. 767 (1969).
- [3] J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc. **52**, 916 (1956).
- [4] M. B. Ewing u. K. N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. **9**, 357 (1977).
- [5] E. Wilhelm, M. Zettler u. H. Sackmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **78**, 795 (1974).
- [6] E. Liebermann, Mh. Chem. **108**, 505 (1977).
- [7] R. L. Scott, J. Phys. Chem. **64**, 1241 (1960).
- [8] E. Wilhelm, R. Schano, G. Becker, G. H. Findenegg u. F. Kohler, Trans. Faraday Soc. **65**, 1443 (1969).
- [9] J. Nývlt u. E. Erdős, Collect. Czech. Chem. Commun. **26**, 485 (1961).
- [10] D. Tyrer, J. Chem. Soc. London **105**, 2534 (1914).
- [11] A. Abe u. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1838 (1965).
- [12] J. D. Gómez-Ibáñez u. C.-T. Liu, J. Phys. Chem. **67**, 1388 (1963).
- [13] M. L. McGlashan, K. W. Morcom u. A. G. Williamson, Trans. Faraday Soc. **57**, 601 (1961).
- [14] A. Desmyter u. J. H. van der Waals, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 53 (1958).
- [15] J. R. Goates, J. B. Ott u. J. F. Moellmer, J. Chem. Thermodyn. **9**, 249 (1977).
- [16] J. D. Gómez-Ibáñez u. C.-T. Liu, J. Phys. Chem. **65**, 2148 (1961).
- [17] M. B. Ewing u. K. N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. **6**, 395 (1974).
- [18] M. B. Ewing u. K. N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. **6**, 1087 (1974).
- [19] B. J. Levien, J. Chem. Thermodyn. **5**, 679 (1973).
- [20] M. B. Ewing, B. J. Levien, K. N. Marsh u. R. H. Stokes, J. Chem. Thermodyn. **2**, 689 (1970).
- [21] S. E. Wood u. A. E. Austin, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 480 (1945).
- [22] R. K. Nigam u. P. P. Singh, Trans. Faraday Soc. **65**, 950 (1969).
- [23] G. A. Bottomley u. R. L. Scott, J. Chem. Thermodyn. **6**, 973 (1974).
- [24] J. Nývlt u. E. Erdős, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 1229 (1962).
- [25] G. H. Findenegg u. F. Kohler, Trans. Faraday Soc. **870** (1967).
- [26] M. S. Dhillon u. H. S. Chugh, J. Chem. Thermodyn. **7**, 63, 359 (1975).
- [27] F. Kohler u. E. Rott, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).
- [28] A. Neckel u. H. Volk, Mh. Chem. **95**, 822 (1964).
- [29] H. Kehlen u. H. Sackmann, Z. phys. Chem. (N.F.) **50**, 144 (1966).
- [30] H. Sackmann u. H. Arnold, Z. Elektrochem. **63**, 565 (1959).