

Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 5. Mitt.¹:

Rechnerische Behandlung des Systems Wasser(1)/Aceton(3)

Von

F. Gölls*

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(*Ein gegangen am 2. September 1964*)

Es wird die Brauchbarkeit des Ansatzes von *Musil—Breitenhuber* zur Zerlegung von Totaldrücken in die Partialdrücke an Hand des binären Systems Wasser (1)/Aceton (3) gezeigt. Gleichzeitig wird durch numerische Integration nach *Runge—Kutta* für die untersuchten Temperaturen (100, 150 und 200°) die Zusammensetzung der Dampfphase genau bestimmt und mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Diese weichen vor allem in Gebieten niederer Acetonkonzentrationen und bei 200° von den errechneten Werten mehr oder weniger ab.

Zur Bestimmung der Anfangswerte der numerischen Integration wird ein einfacher Kunstgriff angewendet und erläutert.

Die an den Parametern A und B des *Musilschen Ansatzes* anzubringenden Verbesserungen werden mit Hilfe des „verketteten *Gaußschen Algorithmus*“ errechnet. Die Anwendung dieses Algorithmus wird kurz geschildert. Die erhaltenen Werte der Partialdrücke werden in den Abbildungen dargestellt und mit den experimentellen Werten verglichen.

In Fortsetzung der Untersuchung der drei dem Dreistoffsysteum Wasser(1)/Phenol(2)/Aceton(3) zugrunde liegenden binären Systeme wird das System Wasser(1)/Aceton(3) im Temperaturbereich 100—200° rechnerisch überprüft. Für dieses System liegen Messungen der Dampf-

* Herrn Prof. Dr. A. *Musil* zum 65. Geburtstag ergebenst gewidmet.

¹ 1. Mitt.: *F. Gölls*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961), 2. Mitt.: *F. Gölls*, Mh. Chem. **93**, 191 (1962), 3. Mitt.: *F. Gölls*, Mh. Chem. **93**, 201 (1962), 4. Mitt.: *F. Gölls*, Mh. Chem. **94**, 1108 (1963).

zusammensetzung und der Totaldrucke für die genannten Temperaturen von *Griswold* und *Wong*² vor. Die Autoren errechneten aus ihren experimentell gefundenen Werten die Aktivitätskoeffizienten und nahmen auch die Realgaskorrektur vor.

Bei Betrachtung der experimentellen Werte fiel vor allem auf, daß in sehr verdünnter Lösung — die Autoren geben für die verschiedenen Temperaturen sehr verschiedene Konzentrationen an — die Aktivitätskoeffizienten einen gewissen unregelmäßigen Gang zeigen. Für 100 und 150° ist ein deutliches Maximum im Konzentrationsbereich von $x_3 = 0,00$ bis ca. 0,03 erkennbar. Diese Unregelmäßigkeit veranlaßte mich, den *Musil*-schen Ansatz³ auf den Konzentrationsbereich 0,00—0,1 auszudehnen. Die erhaltenen Resultate finden sich in Abb. 1 für alle drei Temperaturen gezeichnet. Man sieht, daß im hochverdünnten Bereich nicht ohne weiters Ansätze zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendet werden dürfen, sondern daß in jedem Falle eine Integration nach *Runge*—*Kutta*⁴ stattzufinden hat, will man ganz sicher gehen.

Um zu sicheren Ergebnissen für den ganzen Konzentrationsbereich zu gelangen und diese dann mit den Ansätzen nach *Musil* (l. c.) vergleichen zu können, wurde die numerische Integration zur Gänze durchgeführt, wobei sich im rechten Teil des Konzentrationsbereiches bei den Temperaturen 150 und 200° die bekannten Schwierigkeiten mit dem Auftreten der Azeotropie ergaben. Diese wurden umgangen, indem die Integration beider Seiten in Richtung steigender Konzentrationen (x_3 bzw. x_1) vorgenommen wurde.

Eine Schwierigkeit ergab sich bei der genauen Bestimmung der Zusammensetzung der Dampfphase im Bereich der unendlich verdünnten Lösung.

Der Nenner der *Abelschen* Differentialgleichung

$$y' = \frac{y(1-y)}{P(y-x)} \quad \left(y' = \frac{dy}{dP} \right) \quad (1)$$

wird für $x = y$ zu 0 — 0, also zu einer unbestimmten Form.

Wir können jedoch setzen

$$p_3 = P \cdot y = p_{03} \cdot x \cdot f_3 \quad \text{und} \quad p_1 = P(1-y) = p_{01} \cdot (1-x) \cdot f_1 \quad (2)$$

Schreiben wir noch zur Vereinfachung \bar{y} statt $1-y$ und \bar{x} statt $1-x$, so erhalten wir

$$\frac{p_3}{p_1} = \frac{y}{\bar{y}} = \frac{p_{03}}{p_{01}} \cdot \frac{x}{\bar{x}} \cdot \frac{f_3}{f_1} \quad (3)$$

² *J. Griswold* und *S. Y. Wong*, Chem. Energ. Progr. Symp., Ser. Nr. 3, 48; Minneapolis, 1952.

³ *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allgem. Wärmetechnik 5, 103/8 (1954), Z. Elektrochem. 56, 10, 995 (1952).

⁴ *C. Runge*, Math. 46, 167 (1895); *W. Kutta*, Z. Math. Phys. 46, 435 (1901).

Da aber im sehr verdünnten Bereich $x_3 = 0,001$ f_1 mit 1 normiert werden kann, ergibt sich

$$f_3 = \frac{p_{01}}{p_{03}} \cdot \frac{y}{\bar{y}} \cdot \frac{\bar{x}}{x} \quad (3a)$$

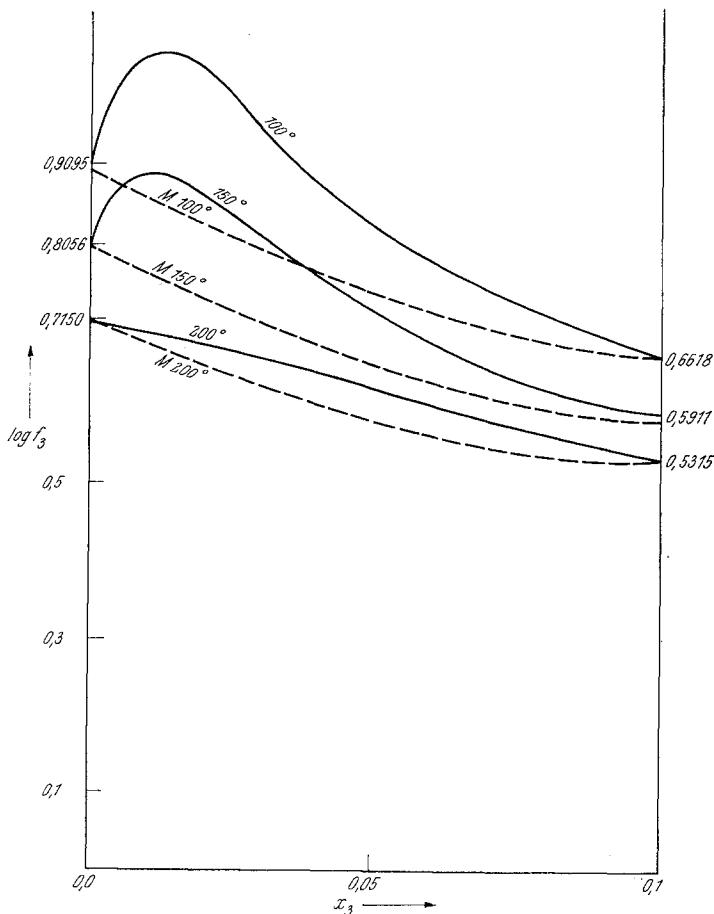


Abb. 1. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser(1)/Aceton(3) im Bereich sehr niedriger Acetonkonzentrationen. Maxima für 100° und 150°.

f_3 ist der Grenzaktivitätskoeffizient des Acetons, den man in bekannter Weise durch Anwendung des Differenzenspiegels erhält. Aus Gl. (3a) lässt sich durch Umformung der Wert der Anfangskonzentration y berechnen.

Da die experimentellen Werte für die Totaldruckkurve in unregelmäßiger Aufeinanderfolge der Konzentrationen angegeben sind, erwies es sich als notwendig, die Kurven zu zeichnen und zwischen den ein-

zellen Intervallen eine quadratische Parabel nach dem Verfahren von Newton⁵ zu legen, und zwar stets so, daß die angegebenen experimentellen Werte als Stützstellen verwendet wurden. Hieraus ergab sich

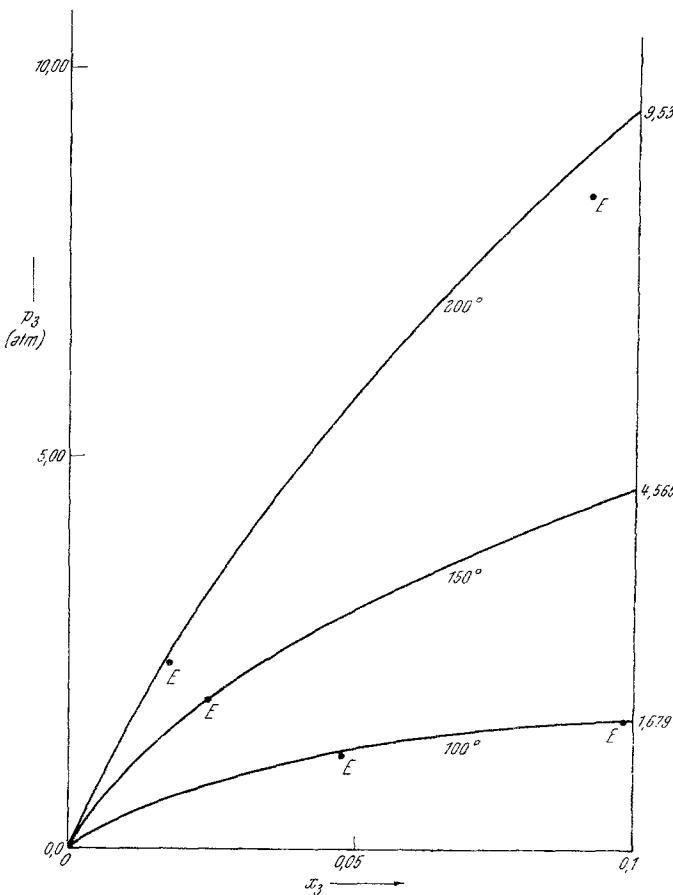


Abb. 2. Partialdrucke p_3 des Acetons im Bereich sehr verdünnter Acetonkonzentrationen.
 E = experimentell gefundene Werte.

nun, wie die Abb. 2 zeigt ein regelmäßiger Verlauf der p_3 -Werte in Abhängigkeit von x_3 .

Da im Bereich der sehr niedrigen Acetonkonzentrationen nur wenige Meßpunkte bekannt sind, lassen sich auch keine eindeutigen Schlüsse ziehen, ob die experimentell gefundenen Werte, die — besonders für die Temperatur 200° — einen zu hohen Wert für die Aktivitätskoeffizienten

⁵ R. Zurmühl, Prakt. Mathematik, Springer (Berlin) 1963, S. 195 ff.

bei $x_3 = 0,0022$ und auch $x_3 = 0,0182$ liefern, Meßfehlern bei der Bestimmung der Totaldrücke oder aber bei der Bestimmung von y zuzuschreiben sind.

Der Ansatz von *Musil* (l. c.) liefert gute Werte, schon in der ersten Näherung für die drei untersuchten Temperaturen. Zur Erlangung einer besseren Übersicht wurden statt natürlicher Logarithmen dekadische verwendet. In der einschlägigen thermodynamischen Literatur wurden und werden die Konstanten der verschiedenen Ansätze immer als dekadische Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten angegeben, so daß wir uns hier diesem Brauche anschließen.

Der Differenzenspiegel wurde in einer etwas genaueren Form der gestalt verwendet, daß nicht die ersten vier, sondern die ersten fünf äquidistanten Punkte der Totaldruckkurve zur Konstruktion der Näherungsparabeln verwendet wurden. Aus diesen Näherungsparabeln wird durch einfaches Bilden der ersten Ableitung P' und Verwendung der Formeln

$$A = \log \frac{P(1) - P'(1)}{P(0)} \quad \text{und} \quad B = \log \frac{P(0) + P'(0)}{P(1)} \quad (4)$$

der dekadische Logarithmus des jeweiligen Grenzaktivitätskoeffizienten gewonnenen. Tab. 1 bringt die erhaltenen Werte und die aus ihnen errechneten Ausdrücke $1/\sqrt{A}$, $1/\sqrt{B}$, $\sqrt{B/A}$ und $\sqrt{A/B}$, die für den Ansatz von *van Laar*⁶ charakteristisch sind.

Tabelle 1. Reindrücke und Ableitungen an den beiden Enden des Konzentrationsbereiches

T	100°	150°	200°
$P(0)$	1	4,7	15,86
$P'(0)$	28,77	68,79	129,40
$P(1)$	3,667	11,45	28,00
$P'(1)$	— 0,033	— 2,708	— 11,79
$A = \lim_{x_3 \rightarrow 1} \log f_1$	0,5682	0,4804	0,3995
$B = \lim_{x_3 \rightarrow 0} \log f_3$	0,9095	0,8056	0,71499
$1/\sqrt{A}$	1,326	1,442	1,582
$1/\sqrt{B}$	1,048	1,114	1,183
$\sqrt{B/A}$	1,678	1,869	2,115
$\sqrt{A/B}$	0,830	0,862	0,884

⁶ *J. J. van Laar*, Z. physik. Chem. A 137, 421 (1928).

Die Werte von A und B wurden nun gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur T aufgetragen. Sie ergeben, nach *Gauß*⁷ ausglichen, Gerade mit den Gleichungen

$$B = 0,0025 + 0,3384 \cdot \frac{10^3}{T} \quad (5)$$

$$A = 0,2188 + 0,295 \cdot \frac{10^2}{T}$$

Die lineare Temperaturabhängigkeit von A und B setzt uns in die Lage, für jede beliebige Zwischentemperatur im Intervall von 100 bis

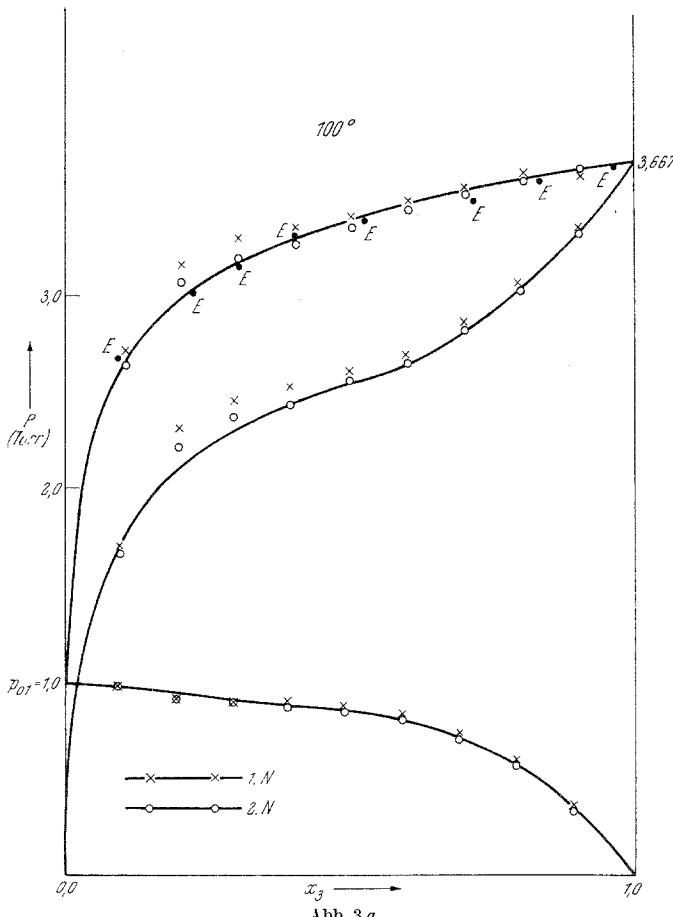


Abb. 3 a.

Abb. 3 a-c. Vollständiges Diagramm der Total- und Partialdrücke des Systems Wasser (1)/Aceton (3). Närgerungen nach *Musil*. E = experimentell gefundene Werte.
 $a = 100^\circ$,

⁷ R. Zurmühl⁵, S. 98.

200° Aktivitätskoeffizienten, Partialdrucke und thermodynamische Funktionen zu berechnen.

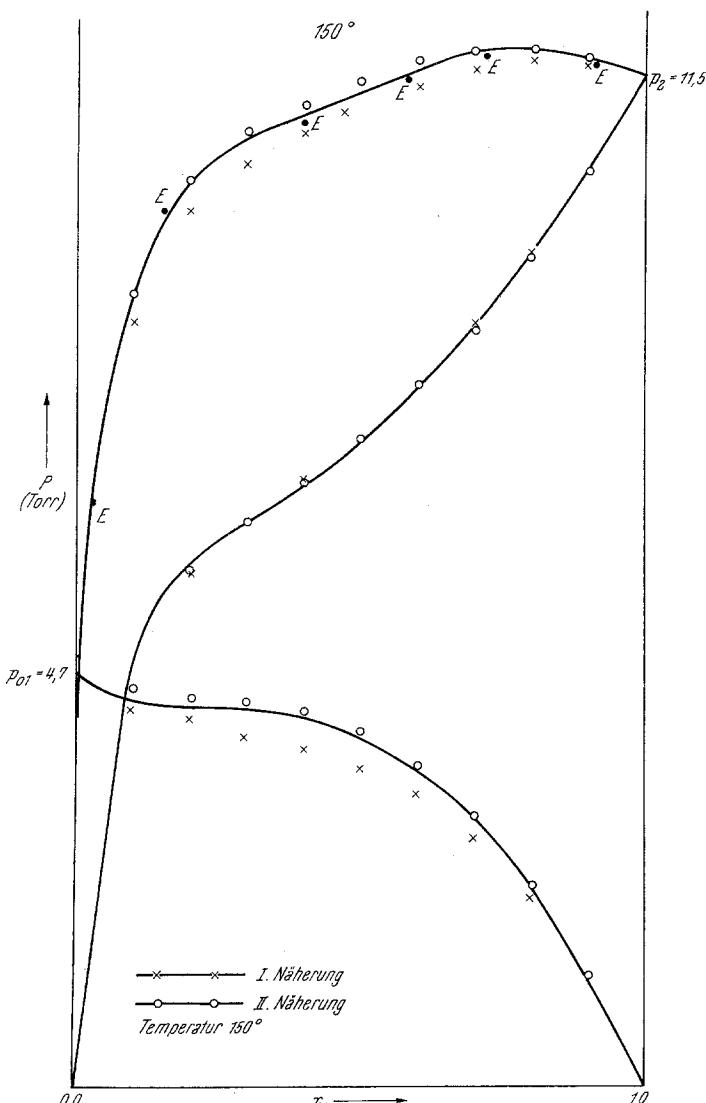


Abb. 3 b. 150°.

Abb. 3 a, b und c zeigen die Totaldruck- und Partialdruckkurven für die drei untersuchten Temperaturen. Die von den Autoren experimentell erhaltenen Werte sind durch ein beigesetztes E gekennzeichnet. Abb. 4 bringt die Zusammensetzung der Dampfphase in Abhängigkeit von x_3 .

Die Berechnung der Parameter der zweiten Näherung erfolgte mit Hilfe des „verketteten Gaußschen Algorithmus“⁷. Dieser bietet den

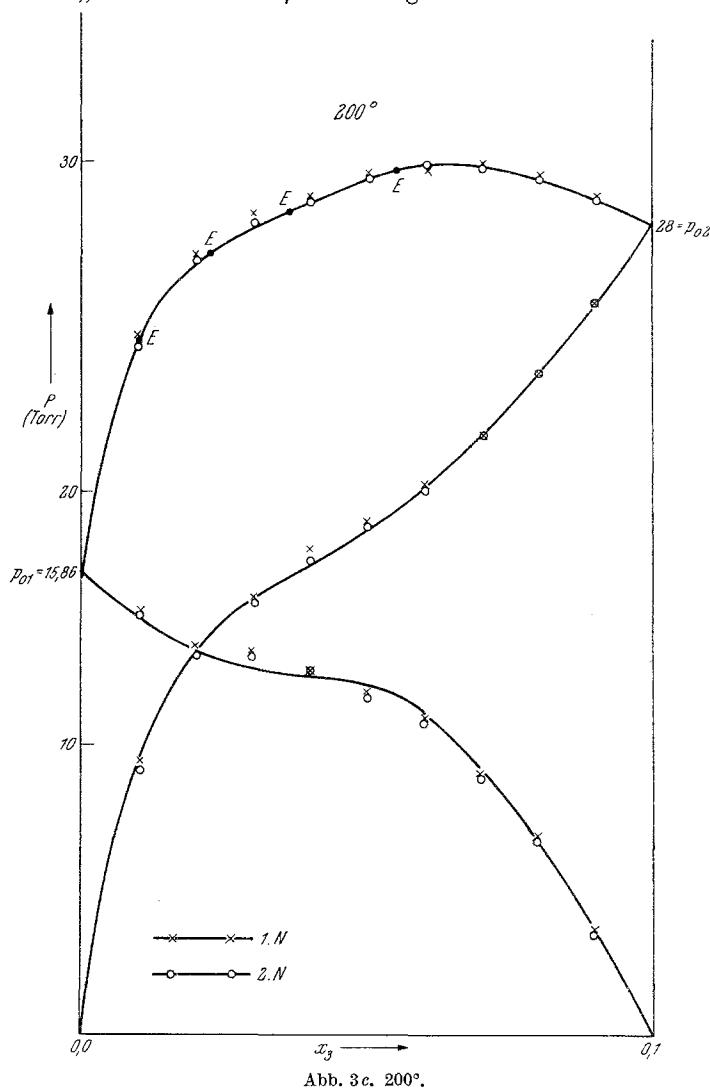


Abb. 3c. 200°.

großen Vorteil, alle Rechenoperationen und Proben in einer Tabelle vornehmen zu können. Tab. 2 bringt als Musterbeispiel die Berechnung für den Temperaturwert 200°.

Geht man vom Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a_{11} \xi_1 + a_{12} \xi_2 &= a_1 \\ a_{21} \xi_1 + a_{22} \xi_2 &= a_2 \end{aligned} \tag{6}$$

aus, so lassen sich die einzelnen Zahlen der zweiten Reduktionsstufe durch folgende Operationen aus den Koeffizienten der Unbekannten herleiten

$$\begin{aligned} c_{21} &= a_{21} : b_{22} & b_{21} &= a_{21} - c_{21} \cdot b_{12} \\ b_2 &= a_2 - c_{21} \cdot b_1 & t_2 &= s_2 - c_{21} \cdot t_1 \\ \tau_2 &= (\sigma_2 - \tau_1 b_{12}) : b_{22} \end{aligned} \quad (7)$$

Die Unbekannten errechnen sich schließlich zu

$$\xi_2 = \frac{b_2}{b_{22}} \quad \text{und} \quad \xi_1 = \frac{-b_1 + b_{12} \cdot \xi_2}{-b_{11}} \quad (8)$$

Die Verprobung erfolgt durch Einsetzen in die Fehlerequationen.

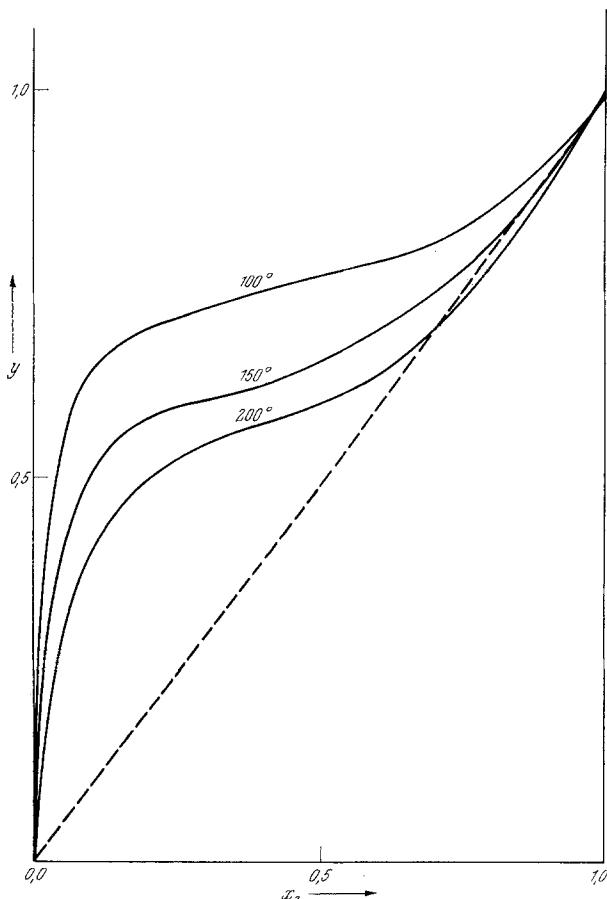


Abb. 4. Konzentration der Dampfphase y des Systems Wasser (1)/Aceton (3) in Abhängigkeit von der Konzentration x_3 des Acetons in der wässrigen Phase. Man beachte die Annäherung an die Raoult'sche Gerade mit zunehmender Temperatur!

Die mittleren Fehler der Unbekannten errechnen sich nach den Formeln

$$m = \sqrt{\frac{[vv]}{n-2}}, \quad m_{\xi_1} = m \cdot \frac{1}{\sqrt{b_{11}}} \quad (9)$$

$$m_{\xi_2} = m \cdot \frac{1}{\sqrt{b_{22}}}$$

Tabelle 2. Schema des „verketteten Gaußschen Algorithmus“ für 200°C

σ_1	σ_2	σ	S	221,89	236,72	— 14,999	443,611
a_{11}	a_{12}	a_1	s_1	121	100,89	— 6,764	215,126
a_{21}	a_{22}	a_2	s_2	100,89	135,83	— 3,235	228,485
b_{11}	b_{12}	b_1	t_1	121	100,89	— 6,764	215,126
c_{21}	b_{22}	b_2	t_2	— 0,833	51,79	— 2,601	49,19
— τ_1	— τ_2	0	0	— 1,833	— 1	0	0
ξ_1	ξ_2			— 0,01412	— 0,05015		

Koeffizienten der Gaußschen Fehlgleichungen für 100 und 150°

	a_{11}	a_{12}	a_{22}	a_1	a_2
100°	2788	530,4	2913	309	35,6
150°	23	17,45	24,46	1,258	0,700

Tabelle 3. Verbesserungen, mittlere Fehler und Parameter der zweiten Näherung für 100, 150 und 200°

	ξ_1	ξ_2	m	m_{ξ_1}	m_{ξ_2}	\hat{A}	\hat{B}
100°	— 0,0386	— 0,0210	0,081	0,03	0,03	0,5296	0,8885
150°	— 0,031	+ 0,0098	0,102	0,014	0,021	0,4495	0,8154
200°	— 0,00607	— 0,0216	0,099	0,009	0,0137	0,393	0,693

Anmerkung: Sämtliche hier erhaltenen Resultate sind auf dekadische Logarithmen umgerechnet!

Die errechneten Werte sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Die Größenordnung der Verbesserungen stimmt mit der der mittleren Fehler überein, so daß weitere Ausgleichsschritte nicht mehr notwendig sind. Die Bedeutung des Ansatzes von Musil liegt ja gerade darin, daß für die meisten Zwecke genügend genaue Näherungswerte im Bereich von

$x = 0,1$ bis etwa $0,9$ erhalten werden. In den Bereichen der sehr verdünnten Lösung findet man jedoch mit dem Ansatz nicht das Auslangen, so daß in diesen Bereichen die Integration durchgeführt werden muß. Sie liefert aber auch dann genaue Werte und Aufschluß über die Verhältnisse im Bereich hoher Verdünnung. Die in Tab. 2 angeführten Werte der Konstanten des Ansatzes von *van Laar* liefern gute Näherungswerte, doch soll hier, da dieser Ansatz gegenüber dem von *Musil* keine Vorteile bietet, nicht näher darauf eingegangen werden.