Thermodynamik der Gemische mit einer Anwendung auf Äthylalkohol-Wasser

Autor(en): **Fischer, V.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft I

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110263

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Thermodynamik der Gemische mit einer Anwendung auf Äthylalkohol-Wasser

von **V. Fischer.**

(13. XI. 32.)

Ableitung einer allgemeinen Differentialgleichung, der die Zustandsgrössen eines Gemisches aus n Bestandteilen genügen müssen. Aufstellung einer allgemeinen Lösung für diese Differentialgleichung. Anwendung auf Äthylalkohol-Wassergemische. Berechnung der Mischungswärmen und spezifischen Wärmen. Vergleich mit den Versuchswerten von Bose. Berechnung der Gleichgewichtsisothermen und Gleichgewichtsisobaren. Vergleich mit den Versuchswerten von Bergström und Grumbt.

Gemische aus n Bestandteilen.

Allgemeine Ableitungen.

1. Die Gewichtskonzentrationen x_{fi} eines Gemisches aus n Bestandteilen m_{fi} im Zustand f, wobei für $i = 1$ bis n gilt, sind definiert durch

$$x_{fi} = \frac{m_{fi}}{\sum_1^n m_{fi}} \tag{1}$$

und die Volumenkonzentrationen z_{fi}, wenn m_i die Molekulargewichte bedeuten, durch

$$z_{fi} = \frac{\frac{m_{fi}}{m_i}}{\sum_1^n \frac{m_{fi}}{m_i}}. \tag{2}$$

Sind R_i die Gaskonstanten, so folgt mit der bekannten Beziehung

$$R_i m_i = 840 \tag{3}$$

aus (2) auch

$$z_{fi} = \frac{R_i m_{fi}}{\sum_1^n R_i m_{fi}}. \tag{4}$$

Ferner ist

$$\sum_1^n x_{fi} = \sum_1^n z_{fi} = 1 \tag{5}$$

und

$$\sum_1^n d\,x_{fi} = \sum_1^n d\,z_{fi} = 0\,. \tag{6}$$

Es sei Z_f eine beliebige Zustandsgrösse des Gemisches im Zustand f, die sich auf den ganzen von den Massen m_{fi} erfüllten Raum bezieht. Daher ist

$$Z_f = f(p,\ T,\ m_{f_1},\ m_{f_2},\ \ldots\ m_{fn}) \tag{7}$$

und

$$dZ_f = \frac{\partial Z_f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial Z_f}{\partial T}\,dT + \sum_1^n \frac{\partial Z_f}{\partial m_{fi}}\,dm_{fi}\,. \tag{8}$$

Wir setzen

$$\mathfrak{z}_{fi} = \frac{\partial Z_f}{\partial m_{fi}} \tag{9}$$

und

$$\mathfrak{z}_f = \frac{Z_f}{\sum_1^n m_{fi}}\,. \tag{10}$$

Dann wird unter Beachtung von (6)

$$d\,\mathfrak{z}_f = \frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial z_f}{\partial T}\,dT + \sum_1^{n-1} (\mathfrak{z}_{fi} - \mathfrak{z}_{fn})\,dx_{fi} \tag{11}$$

und

$$\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{fi}} = \mathfrak{z}_{fi} - \mathfrak{z}_{fn}\,. \tag{12}$$

Daraus folgt weiter

$$\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{fi}} = -\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial x_{fn}}\,. \tag{13}$$

Besteht in allen Punkten des Gemisches der gleiche Druck, die gleiche Temperatur und die gleiche Zusammensetzung, so ergibt die Integration von (8) über den ganzen von dem Gemisch erfüllten Raum

$$Z_f = \sum_1^n m_{fi}\,\mathfrak{z}_{fi}\,. \tag{14}$$

Daher wird nach (10)

$$\vartheta_f = \sum_1^n x_{fi}\,\vartheta_{fi} \tag{15}$$

und es ist

$$\frac{\partial \vartheta_f}{\partial x_k} = \sum_1^n x_{fi}\,\frac{\partial \vartheta_{fi}}{\partial x_k} + \vartheta_{fk} - \vartheta_{fn}\,.$$

Damit erhalten wir unter Beachtung von (12) die allgemeine Beziehung

$$\sum_1^n{}_k \sum_1^n{}_i\, x_{fi}\,\frac{\partial \vartheta_{fi}}{\partial x_{fk}} = 0\,. \tag{16}$$

Ferner ist

$$\bar{\vartheta}_f = \sum_1^n m_i\, z_{fi}\,\vartheta_{fi} \tag{17}$$

und

$$\frac{\partial \bar{\vartheta}_f}{\partial z_{fi}} = m_i \vartheta_{fi} - m_n \vartheta_{fn}. \tag{18}$$

Daraus folgt die allgemeine Beziehung

$$\sum_1^n{}_k \sum_1^n{}_i\, m_i\, z_{fi}\,\frac{\partial \vartheta_{fi}}{\partial z_{fk}} = 0\,. \tag{19}$$

2. Es ergeben sich nun für die Zustandsgrössen ϑ_{fi} des Gemisches folgende Teillösungen, die (19) erfüllen und für $\vartheta_{fi} = 1$ in die Zustandsgrössen der reinen Stoffe übergehen, die wir mit $\mathring{\vartheta}_{fi}$ bezeichnen wollen:

$$\vartheta_{fi} = \mathring{\vartheta}_{fi} + A\,R_i n_i \left[\frac{z_{fi}^m - 1}{m} - \frac{z_{fi}^{m-1} - 1}{m-1}\right] + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k\,\frac{z_{fk}^m}{m}\,. \tag{20}$$

Dabei versteht sich i von 1 bis n und k von 1 bis n unter Fortfall von i, was durch das Zeichen (i) ausgedrückt ist. m kann jede positive ganze endliche Zahl sein mit Ausnahme von 1. Die Grössen n_i, n_k sind Funktionen von Temperatur und Druck.

Es seien z_{f_1} bis z_{fn-1} die unabhängig Veränderlichen, dann ist z_{fn} gegeben durch (5) und es wird bei gleichbleibenden Werten von z_{f_2} bis z_{fn-1} nach (6)

$$dz_{fn} = -\,dz_{f_1}.$$

Dasselbe gilt für je zwei beliebige andere Indices.

Es folgt damit aus (20)

$$\sum_1^n \frac{\partial \mathfrak{z}_{fi}}{\partial z_{fk}} = -n_1 z_{f_1}^{m-1}\left[A R_1\left(1-\frac{1}{z_{f_1}}\right)+\sum_2^n A R_k\right] + n_k z_{fk}^{m-1}\left[\sum_1^{n(k)} A R_l + A R_k\left(1-\frac{1}{z_{fk}}\right)\right]. \tag{21}$$

Wir sehen, dass die Bedingung (19) erfüllt ist, wenn wir (21) unter Beachtung von (5) in (19) einführen.

Für $m = 1$ geht (21) über in

$$\sum_1^n \frac{\partial \mathfrak{z}_{fi}}{\partial z_{fk}} = -n_1\left[A R_1\left(1-\frac{1}{z_{f_1}}\right)+\sum_2^n A R_k\right] + n_k\left[\sum_1^{n(k)} A R_l + A R_k\left(1-\frac{1}{z_{fk}}\right)\right]. \tag{22}$$

Das zugehörige Integral lautet:

$$\mathfrak{z}_{fi} = \mathring{\mathfrak{z}}_{fi} + A R_i n_i (z_{fi} - 1 - \ln z_{fi}) + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k z_{fk}. \tag{23}$$

Für

$$n_1 = n_2 = \ldots\ldots = n_n = n$$

geht (23) bei Beachtung von (5) über in

$$\mathfrak{z}_{fi} = \mathring{\mathfrak{z}}_{fi} - A R_i n \ln z_{fi} \tag{24}$$

Fassen wir die Teillösungen (20) und (23) zusammen, so erhalten wir die Gesamtlösung

$$\mathfrak{z}_{fi} = \mathring{\mathfrak{z}}_{fi} + A R_i \sum_2^r{}_m \left\{ n_{im}\left[\frac{z_{fi}^m - 1}{m} - \frac{z_{fi}^{m-1}-1}{m-1}\right] + \sum_1^{n(i)}{}_k\, n_{km}\frac{z_{ik}^m}{m}\right\} + A R_i\left[n_i(z_{fi} - 1 - \ln z_{fi}) + \sum_1^{n(i)}{}_k\, n_k z_{fk}\right] \tag{25}$$

wobei sich m von 2 bis r versteht.

Setzen wir

$$\mathfrak{z}_{fi} - \mathring{\mathfrak{z}}_{fi} = \mathfrak{y}_{fi} \tag{26}$$

$$\bar{\mathfrak{z}}_f - \mathring{\bar{\mathfrak{z}}}_f = \bar{\mathfrak{y}}_f \tag{26'}$$

so wird

$$\bar{\mathfrak{y}}_f = \sum_1^n m_i z_{fi} \mathfrak{y}_{fi}. \tag{27}$$

Mit (25) folgt aus (27)

$$\bar{\mathfrak{y}}_f = 1{,}985\left[\sum_2^r{}_m \frac{1}{m(m-1)} \sum_1^n{}_i\, n_{im} z_{fi}\,(1 - z_{fi}^{m-1}) - \sum_1^n{}_i\, n_i z_{fi} \ln z_{fi}\right]. \tag{28}$$

Unter Benutzung der bekannten Summenformel für geometrische Reihen

$$1 + z_{f_1} + z_{f_1}^2 + \ldots\ldots + z_{f_1}^{m-1} = \frac{z_{f_1}^m - 1}{z_{f_1} - 1} \tag{29}$$

lässt sich Gleichung (28) für i gleich 1 bis 2 auch schreiben

$$\bar{\mathfrak{y}}_f = 1{,}985 \left[\sum_2^r{}^m \frac{1}{m(m-1)} z_{f_1} z_{f_2} \left(n_{1m} \sum_0^{m-2}{}^l z_{f_1}^l + n_{2m} \sum_0^{m-2}{}^l z_{f_2}^l \right) - (n_1 z_{f_1} \ln z_{f_1} + n_2 z_{f_2} \ln z_{f_2}) \right] . \tag{30}$$

Dieser Ausdruck lässt sich für m gleich 2 bis 5 weiter umformen in

$$\bar{\mathfrak{y}}_f = 1{,}985 \left[z_{f_1} z_{f_2} (\nu_1 z_{f_1} + \nu_2 z_{f_2}) + (z_{f_1} z_{f_2})^2 (\nu_1' z_{f_1} + \nu_2' z_{f_2}) - (n_1 z_{f_1} \ln z_{f_1} + n_2 z_{f_2} \ln z_{f_2}) \right] . \tag{31}$$

Dabei ist

$$\nu_1 = \frac{n_{15}}{5} + \frac{n_{14}}{4} + \frac{n_{13}}{3} + \frac{n_{12}}{2} + \frac{n_{25}}{20} + \frac{n_{24}}{12} + \frac{n_{23}}{6} + \frac{n_{22}}{2} \tag{32}$$

$$\nu_2 = \frac{n_{15}}{20} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{n_{13}}{6} + \frac{n_{12}}{2} + \frac{n_{25}}{5} + \frac{n_{24}}{4} + \frac{n_{23}}{3} + \frac{n_{22}}{2} \tag{33}$$

$$-\nu_1' = \frac{n_{15}}{10} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{3\, n_{25}}{20} + \frac{n_{24}}{12} \tag{34}$$

$$-\nu_2' = \frac{3\, n_{15}}{20} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{n_{25}}{10} + \frac{n_{24}}{12} . \tag{35}$$

Statt der 8 Koeffizienten n_{1m} und n_{2m} haben wir in Gleichung (31) nur mehr 4 Koeffizienten ν_1, ν_2 und ν_1', ν_2'. Aus (31) erkennen wir auch, wie sich die Reihe mit wachsenden Potenzen von $z_{f_1} z_{f_2}$ weiter entwickelt, dabei ist zu beachten, dass sie stark konvergiert, da der grösste Wert von $z_{f_1} z_{f_2}$ gleich 0,25 ist.

Aus (25) folgt ferner für i gleich 1 bis 2 und m gleich 2 bis 5, wobei wir den zweiten Summanden, da er unverändert bleibt, nicht nochmals anschreiben,

$$\mathfrak{y}_{f_1} = AR_1 \left[(n_{15} + n_{14} + n_{13} + n_{12} + n_{22}) \frac{z_{f_2}^2}{2} - (3\, n_{15} + 2\, n_{14} + n_{13} - n_{23}) \frac{z_{f_2}^3}{3} + (3\, n_{15} + n_{14} + n_{24}) \frac{z_{f_2}^4}{4} - (n_{15} - n_{25}) \frac{z_{f_2}^5}{5} \right] \tag{36}$$

Vertauschen wir in (36) bei den Indices 1 und 2, so erhalten wir den entsprechenden Ausdruck für $\mathfrak{y}_{f2}$.

Mit (32) bis (35) geht (36) nach einfacher Rechnung über in

$$\mathfrak{y}_{f_1} = A R_1 [(2 \nu_1 - \nu_2 - \nu_2') z_{f_2}^2 - 2(\nu_1 - \nu_2 + \nu_1' \quad 3\nu_2') z_{f_2}^3 + 3(2 \nu_1' - 3\nu_2') z_{f_2}^4 - 4(\nu_1' - \nu_2') z_{f_2}^5] . \tag{37}$$

Durch Vertauschung der Indices 1 und 2 in (37) ergibt sich wieder der Ausdruck für $\mathfrak{y}_{f2}$.

Mit $\nu_1' = \nu_2'$ geht Gleichung (31) und (37) in den Fall über, der für i gleich 1 bis 2 und m gleich 2 bis 4 gilt. Setzen wir $\nu_1' = \nu_2' = 0$, so entspricht dies m gleich 2 bis 3. Schliesslich folgt für $\nu_1' = \nu_2' = 0$ und $\nu_1 = \nu_2$ der Fall m gleich 2. Der Letztere kann nur eintreten, wenn die Isothermen im $\bar{\mathfrak{y}}_f, z_f$ Diagramm symmetrisch verlaufen.

3. Eine weitere Lösung, die die Bedingung (19) erfüllt, ist gegeben durch

$$\mathfrak{z}_{fi} = \overset{\circ}{\mathfrak{z}}_{fi} + A R_i n_i \frac{z_{fi}^m - 1}{m} + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k \left[\ln (1 - z_{fk}) + z_{fk} + \frac{z_{fk}^2}{2} + \ldots + \frac{z_{fk}^m}{m} \right] \tag{38}$$

Aus (29) folgt der Ausdruck

$$1 + z_{f_1} + z_{f_1}^2 + \ldots + z_{f_1}^{m-1} - \frac{1}{1 - z_{f_1}} = \left(1 - \frac{1}{1 - z_{f_1}}\right) z_{f_1}^{m-1}. \tag{39}$$

Damit ergibt sich aus (38)

$$\sum_1^n \frac{\partial \mathfrak{z}_{fi}}{\partial z_{fk}} = - n_i z_{fi}^{m-1} \left[\left(1 - \frac{1}{1 - z_{fi}}\right) \sum_1^{n(i)} l \, A R_l + A R_i \right] + n_k z_{fk}^{m-1} \left[\left(1 - \frac{1}{1 - z_{fk}}\right) \sum_1^{n(k)} l \, A R_l + A R_k \right] . \tag{40}$$

Wir sehen, dass (40) bei Beachtung von (5) die Bedingung (19) erfüllt.

Drücken wir $\ln (1 - z_{fk})$ durch die bekannte Reihe aus

$$\ln (1 - z_{fk}) = - z_{fk} - \frac{z_{fk}^2}{2} - \ldots - \frac{z_{fk}^m}{m} + r \tag{41}$$

so wird das Restglied r um so kleiner, je grösser m ist. Für $m = \infty$ wird $r = 0$. Wählen wir m so gross, dass wir r vernachlässigen

können, so dass auch $\frac{z_{fi}^m}{m}$ vernachlässigbar klein wird, und setzen wir

$$\frac{n_i}{m} = k_i. \tag{42}$$

dann geht (38) unter Beachtung von (41) über in

$$\vartheta_{fi} = \mathring{\vartheta}_{fi} - A R_i k_i . \tag{43}$$

Anwendungen.

Äthylalkohol-Wassergemische.

4. Für die Bestimmung der Mischungswärmen und spezifischen Wärmen von Äthylalkohol-Wassergemischen wurden von Bose ausgedehnte Versuche angestellt[1]). Ferner liegen Versuche von verschiedenen Verfassern zur Ermittlung der Gleichgewichtsisobaren für das Flüssigkeits- und Dampfgemisch von Äthylalkohol und Wasser vor[2]).

Im nachfolgenden soll nun gezeigt werden, wie sich diese Versuchswerte durch die eben abgeleiteten allgemeinen Gleichungen wiedergeben lassen, was von Bose selbst noch als ein unerreichbares Ziel bezeichnet wurde[3]).

Mischungswärmen.

Versehen wir die Zustandsgrössen des flüssigen Äthylalkohols mit dem Index a und jene des Wassers mit dem Index w und verwenden wir die bisherigen Bezeichnungen, so erhalten wir aus (31) für die Mischungswärme, wenn wir $\nu_a' = \nu_w' = 0$ setzen,

$$\bar{q} = -1{,}985[n_a z_a \ln z_a + n_w z_w \ln z_w - z_a z_w(\nu_a z_a + \nu_w z_w)]. \tag{44}$$

Es ergibt sich nun aus den Bose'schen Versuchswerten $n_w = 0$, und zwar nicht nur für Äthylalkohol-Wasser, sondern auch für Methylalkohol-Wasser und Propylalkohol-Wasser. Damit vereinfacht sich Gleichung (44) zu

$$\bar{q} = -1{,}985[n_a z_a \ln z_a - z_a z_w(\nu_a z_a + \nu_w z_w)] . \tag{45}$$

---

[1]) E. Bose, Resultate kalorimetrischer Studien. Zeitschr. f. phys. Chemie **58**, 585, 1907.

[2]) E. Hausbrand, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate. 4. Aufl. Berlin 1921, 92 und 162.

[3]) E. Bose, wie oben, 611.

Mit

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial z_a} = 0$$

folgt aus (45) für die Höchst- und Mindestwerte von $\bar{q}$

$$n_a(1 + \ln z_a) = \nu_a z_a(3 z_w - 1) - \nu_w z_w(3 z_a - 1) \tag{46}$$

und mit

$$\frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial z_a^2} = 0$$

für die Wendepunkte

$$\frac{n_a}{z_a} = 2 \nu_a(1 - 3 z_a) + 2 \nu_w(1 - 3 z_w) . \tag{47}$$

Sind die Extremwerte durch den Versuch gegeben, so kann Gleichung (46) mit Vorteil zur Ermittlung der Grössen n_a, ν_a und ν_w benutzt werden. Gleichung (47) lässt sich zur Prüfung des Verlaufes der durch (45) gegebenen Kurven der Mischungswärmen verwenden.

Die Grössen n_a, ν_a und ν_w sind im allgemeinen Funktionen von Druck und Temperatur. Ist die Volumenänderung der Flüssigkeiten bei der Mischung vernachlässigbar, so können wir auch die Abhängigkeit der Grössen n_a, ν_a und ν_w vom Druck vernachlässigen, so dass nur ihre Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen ist. Wir machen hierfür zur Bedingung, dass mit ins Unendliche wachsender Mischungstemperatur T die Mischungswärme $\bar{q}$ gegen Null abnimmt. Eine einfache Funktion, durch die diese Bedingung erfüllt wird, ist gegeben durch

$$n_a = \frac{a_a}{T} + \frac{b_a}{T^2} + \frac{c_a}{T^3} \tag{48}$$

$$\nu_a = \frac{\alpha_a}{T} + \frac{\beta_a}{T^2} + \frac{\gamma_a}{T^3} \tag{49}$$

$$\nu_w = \frac{\alpha_w}{T} + \frac{\beta_w}{T^2} + \frac{\gamma_w}{T^3} . \tag{50}$$

Wir erhalten aus den Versuchswerten von Bose

$$\left.\begin{aligned} a_a &= 2008.10^3, \quad b_a = -9815.10^5, \quad c_a = 92136.10^6 \\ \alpha_a &= -148325, \quad \beta_a = 1691.10^4, \quad \gamma_a = 26947.10^6 \\ \alpha_w &= -848263, \quad \beta_w = 1821.10^5, \quad \gamma_w = 53407.10^6 \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Die Tabelle 1 enthält die den Gleichungen (48) bis (50) entsprechenden Werte von n_a, ν_a und ν_w für die vier Temperaturen

der Bose'schen Versuchsreihen. Die Tabelle 2 enthält die für diese Temperaturen bei verschiedenen Konzentrationen aus Gleichung (45) berechneten Mischungswärmen-$\bar{q}$, und zum Vergleich die Bose'schen Versuchswerte.

Tabelle 1.

T	273	290	315	347
n_a	− 1286	− 969	− 569,5	− 160
v_a	1008	794,5	562	358
v_w	1961	1430	851	346

Tabelle 2.

z_a	273		290		315		347	
	Gl.(45)	Bose	Gl.(45)	Bose	Gl.(45)	Bose	Gl.(45)	Bose
0,1	253,81	237,5	198,28	186,8	113,14	109,8	11,02	
0,15	265,35	265,9	208,47	208,3	116,87	117,6	2,24	
0,2	258,42	258,0	204,59	204,2	111,52	112,7	− 8,53	
0,3	223,26	219,5	177,75	178,2	89,53	86,5	− 31,16	
0,4	181,93	181,0	144,03	144,1	63,52	60,8	− 50,85	
0,5	147,06	147,1	113,56	113,7	40,76	40,4	− 64,73	
0,6	119,69	119,2	89,27	89,9	23,28	23,7	− 71,03	
0,7	96,26	98,3	68,28	70,4	11,16	12,4	− 68,52	− 59,1
0,8	74,47	75,2	50,25	51,0	4,71	5,3	− 56,31	− 49,0
0,85	60,98	61,1	40,23	40,2	2,86	2,9	− 46,32	− 40,6
0,9	44,64	45,4	28,86	28,1	1,54	1,3	− 33,66	− 29,4

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung sehr gut. Die teilweisen Abweichungen der nach (45) berechneten Werte von den Versuchswerten liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche.

In Fig. 1 sind in einem $\bar{q}$, z_a Diagramm die Isothermen für die vier Versuchstemperaturen mit den aus (45) berechneten Werten von $\bar{q}$ eingetragen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der sich aus den Versuchswerten von Bose ergebenden Isothermen an den Stellen, wo sie von den berechneten Isothermen abweichen. Für die Isotherme von 347° abs. sind von Bose nur die zwei äussersten Kurvenstücke bestimmt worden. Sie stimmen mit dem Verlauf der berechneten Isotherme überein.

Die Wendepunkte der Isothermen ergeben sich aus der quadratischen Gleichung für z_a

$$6(v_w - v_a)z_a^2 - 2(2v_w - v_a)z_a - n_a = 0, \qquad (52)$$

die aus (47) folgt, wobei nur die positiven Wurzeln gelten, deren Werte zwischen 0 und 1 liegen. Tabelle 3 enthält die aus (52) folgenden Konzentrationen z_a für die vier Versuchstemperaturen.

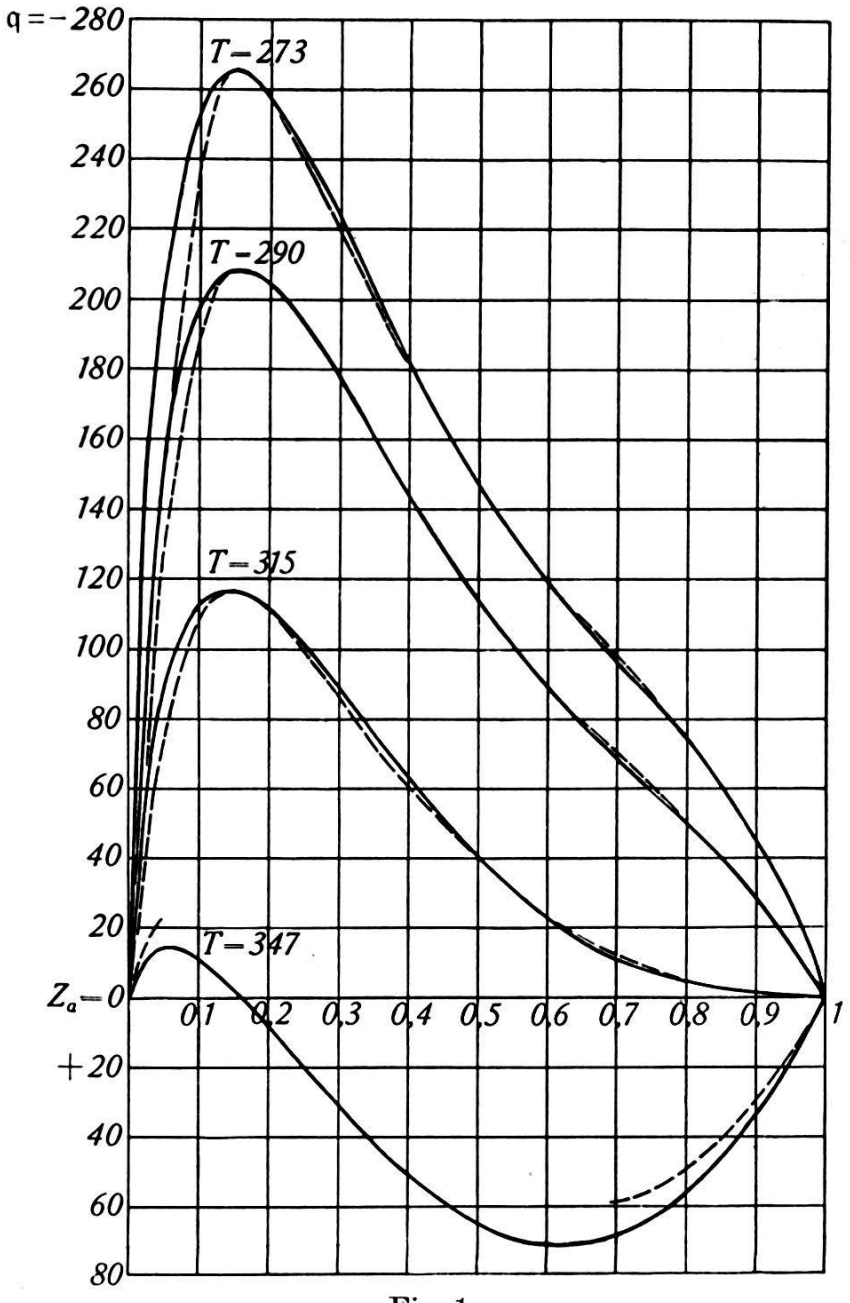

Fig. 1.

Isothermen der Mischungswärmen $\bar{q}$ des Äthylalkohol-Wassergemisches.

Die drei oberen Isothermen haben je zwei Wendepunkte, die unterste hat einen Wendepunkt.

Tabelle 3.

T	273	290	315	347
z_a	0,32	0,34	0,335	0,23
	0,70	0,74	0,98	—

Wie Fig. 1 zeigt, stimmen die Wendepunkte der durch den Versuch gefundenen Isothermen mit denen der berechneten Isothermen gut überein.

Für $z_a = 1$ folgt aus (52)

$$n_a = 2\,(\nu_w - 2\,\nu_a) \tag{53}$$

und für $\nu_a = \nu_w$

$$z_a = -\frac{n_a}{2\,\nu_a}\,. \tag{54}$$

Die Temperatur, die der letzteren Bedingung entspricht, erhalten wir, wenn wir uns in einem ν, T Diagramm die Kurven der ν_a und ν_w auftragen. Ihr Schnittpunkt bestimmt die zugehörige Temperatur, und zwar ist sie 345° abs. Die zugehörige Isotherme ist also nicht sehr verschieden von der für 347° abs. Ferner ist der Wert von $z_a = 0{,}98$ für den unteren Wendepunkt der Isotherme für 315° abs. nicht sehr verschieden von $z_a = 1$. Die Einführung der zu diesen beiden Isothermen gehörigen Werte in die Beziehung (53) bzw. (54) zeigt auch, dass sie durch diese Werte ungefähr erfüllt sind.

5. Von Bose wurden auch die Mischungswärmen ermittelt, die entstehen, wenn ein Mol Äthylalkohol mit einer wachsenden Menge Wasser, bzw. ein Mol Wasser mit einer wachsenden Menge Äthylalkohol gemischt wird.

Wird 1 Mol Äthylalkohol mit $\bar{x}_w$ Molen Wasser gemischt, so ist

$$m_{fa} = m_a \tag{55}$$

$$m_{fw} = \bar{x}_w m_w \tag{56}$$

wobei $\bar{x}_w$ jeden Wert von 0 bis $+\infty$ annehmen kann. Mit (55) und (56) ergibt sich aus (2)

$$z_a = \frac{1}{\bar{x}_w + 1} \tag{57}$$

$$z_w = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_w + 1}\,. \tag{58}$$

Daher ist

$$\bar{x}_w = \frac{z_w}{z_a}\,. \tag{59}$$

Für die Mischungswärmen erhalten wir nun

$$\bar{Q}_w = m_a \mathfrak{q}_a + \bar{x}_w m_w \mathfrak{q}_w\,. \tag{60}$$

Anderseits ist

$$\bar{\mathfrak{q}} = z_a m_a \mathfrak{q}_a + z_w m_w \mathfrak{q}_w\,. \tag{61}$$

Aus (60) und (61) folgt unter Beachtung von (59)

$$\overline{Q}_w = \frac{\overline{\mathfrak{q}}}{z_a} \tag{62}$$

Für einen Höchst- oder Mindestwert von $\overline{Q}_w$ ergibt sich aus (62)

$$\frac{\partial\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_a} = \frac{\overline{\mathfrak{q}}}{z_a}\,. \tag{63}$$

Wenn wir im $\mathfrak{q}$, z_a Diagramm von $z_a = 0$ der Abszissenachse eine Tangente an die Isotherme legen, so bestimmt deren Berührungspunkt mit dieser den Wert von z_a in Gleichung (63). Ist eine solche Tangente nicht möglich, so hat die Isotherme im $\overline{Q}_w$, z_a Diagramm keinen höchsten oder tiefsten Punkt.

Für die Bestimmung der Wendepunkte der Isothermen im $\overline{Q}_w$, z_a Diagramm erhalten wir aus (62)

$$z_a^2\,\frac{\partial^2\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_a^2} - 2\,z_a\,\frac{\partial\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_a} + 2\,\overline{\mathfrak{q}} = 0\,. \tag{64}$$

Wird 1 Mol Wasser mit $\overline{x}_a$ Molen Äthylalkohol gemischt, so ist

$$m_{fa} = \overline{x}_a\, m_a \tag{65}$$

$$m_{fw} = m_w\,, \tag{66}$$

und es ergibt sich auf die gleiche Weise wie zuvor

$$\overline{Q}_a = \frac{\overline{\mathfrak{q}}}{z_w}\,. \tag{67}$$

Für einen Höchst- oder Mindestwert von $\overline{Q}_a$ wird

$$\frac{\partial\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_w} = \frac{\overline{\mathfrak{q}}}{z_w}\,. \tag{68}$$

Das zugehörige z_w finden wir wieder im $\mathfrak{q}$, z_a Diagramm, indem wir aus $z_w = 0$ der Abszissenachse eine Tangente an die Isotherme legen.

Für einen Wendepunkt gilt jetzt

$$z_w^2\,\frac{\partial^2\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_w^2} - 2\,z_w\,\frac{\partial\,\overline{\mathfrak{q}}}{\partial\, z_w} + 2\,\overline{\mathfrak{q}} = 0\,. \tag{69}$$

Aus (62) und (67) folgt weiter

$$\overline{Q}_w z_a = \overline{Q}_a z_w \tag{70}$$

und daraus

$$\bar{Q}_w = \frac{\bar{Q}_a}{\bar{x}_a}, \quad \bar{Q}_a = \frac{\bar{Q}_w}{\bar{x}_w} \cdot \tag{71}$$

Für $z_a = z_w = 0{,}5$ wird $\bar{x}_w = \bar{x}_a = 1$ und daher nach (70) bzw. (71) sowie nach (62) bzw. (67)

$$\bar{Q}_w = \bar{Q}_a = 2\,\bar{\mathfrak{q}} \,. \tag{72}$$

Für $z_a = 0$ und $z_w = 0$ wird $\bar{x}_w = \infty$ und $\bar{x}_a = \infty$, und es gehen (62) sowie (67) in den unbestimmten Ausdruck $\frac{0}{0}$ über. Zur Bestimmung von $\bar{Q}_{w\infty}$ und $\bar{Q}_{a\infty}$ führen wir die Gleichung (45) in (62) und (67) ein. Wir erhalten dann

$$\bar{Q}_w = -\,1{,}985\,[n_a \ln z_a - z_w(\nu_a z_a + \nu_w z_w)] \tag{73}$$

$$\bar{Q}_a = -\,1{,}985\left[n_a \frac{z_a}{z_w} \ln z_a - z_a(\nu_a z_a + \nu_w z_w)\right]. \tag{74}$$

Für $z_a = 0$ geht (73) über in

$$\bar{Q}_{w\infty} = -\,\infty \tag{75}$$

und (74) für $z_w = 0$ in

$$\bar{Q}_{a\infty} = 1{,}985\,(n_a + \nu_a) \,. \tag{76}$$

Fig. 2 zeigt die Isothermen im $\bar{Q}_w$, z_w Diagramm, die aus Gleichung (62) berechnet sind. Da an die drei oberen Isothermen des $\bar{\mathfrak{q}}$, z_a Diagramms (siehe Fig. 1) aus $z_a = 0$ keine Tangenten möglich sind, so haben gemäss Gleichung (63) die Isothermen des $\bar{Q}_w$, z_w Diagramms auch keine Grösst- oder Kleinstwerte. An die $\bar{\mathfrak{q}}$ Isotherme für 347° abs. lässt sich aus $z_a = 0$ eine Tangente ziehen. Die Abszisse ihres Berührungspunktes mit der Isotherme ist gleich der Abszisse des Kleinstwertes der $\bar{Q}_w$ Isotherme für 347° abs., entsprechend der Beziehung (63).

Die gestrichelten Linien in Fig. 2 zeigen die Abweichungen der Bose'schen Kurven von den nach (62) berechneten. Von $z_a = 0$ bis $z_a = 0{,}85$ ist die Übereinstimmung vollkommen. Von $z_a = 0{,}85$ bis $z_a = 1$ weichen die Kurven voneinander ab. Bose nimmt an, dass $\bar{Q}_w$ für $x_w = \infty$ einem endlichen Wert zustrebt. Er setzt diese endlichen Grenzwerte als ungenau in Klammern[1]). Wie wir aus dem Verlauf der gestrichelten Kurven der Fig. 2 sehen, lassen sich diese auch zwanglos asymptotisch zur Achse $z_a = 1$ verlängern, so dass der sich aus Gleichung (73) ergebende

[1]) E. Bose, a. a. O. S. 601.

Grenzwert $\bar{Q}_{w\,\infty} = -\infty$ nicht in Widerspruch ist mit den Versuchswerten.

In Fig. 1 ergibt sich die der obigen entsprechende Abweichung in den linken Ästen der Isothermen. Gemäss $\bar{Q}_{w\,\infty} = -\infty$ tangieren die aus (45) berechneten Kurven der Fig. 1 die durch $z_a = 0$ gezogene Ordinatenachse in $z_a = 0$, während die Bose-schen Kurven in ihren linken Ästen als Gerade enden, die in $z_a = 0$ mit der Ordinatenachse einen Winkel einschliessen.

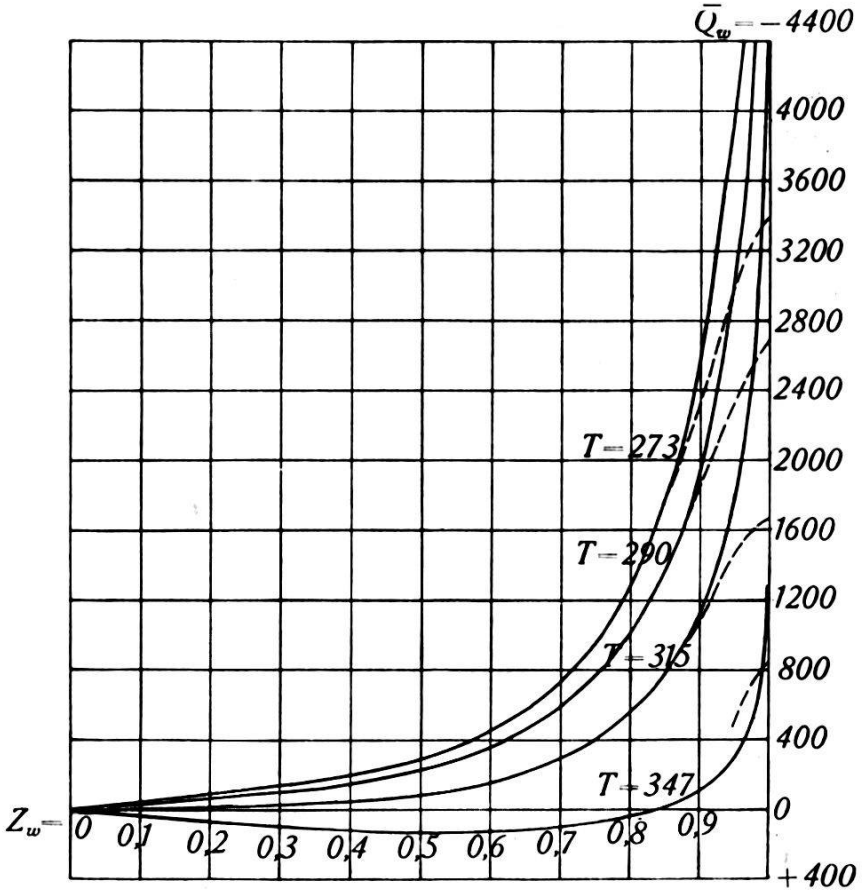

Fig. 2.

Isothermen der Mischungswärmen $\bar{Q}_w$ des Äthylalkohol-Wassergemisches.

Fig. 3 zeigt die Isothermen im $\bar{Q}_a$, z_a Diagramm, in dem wieder die Abweichungen der Bose'schen von den aus (67) berechneten Kurven durch gestrichelte Linien dargestellt sind. Hier weisen sowohl die einen wie die andern auf endliche Grenzwerte für $\bar{Q}_{a\,\infty}$ hin. Diese sind für die berechneten Isothermen aus Gleichung (76) bestimmt. Von Bose sind die Grenzwerte wieder als ungenaue Klammerwerte angegeben, die aber von den berechneten Werten wenig abweichen.

Die Abszissen der Berührungspunkte der Tangenten, die wir an die $\bar{q}$ Isothermen der Fig. 1 aus $z_a = 1$ ziehen können, stimmen überein mit den Abszissen der Grösst- und Kleinstwerte der

$\overline{Q}_a$ Isothermen der Fig. 3, wie dies aus Gleichung (68) folgt. Für $\overline{Q}_{a\infty} = 0$ muss die $\overline{q}$ Isotherme in Fig. 1 und daher auch die $\overline{Q}_a$ Isotherme in Fig. 3 die Abszissenachse in $z_a = 1$ tangieren. Aus Gleichung (76) erhalten wir hierfür in Übereinstimmung mit (46) $n_a = -\nu_a$ und aus Gleichung (53) $\nu_w = 1{,}5\,\nu_a$. Wir sehen aus Tabelle 1, dass diese Bedingungen bei der Isotherme für 315° abs. nahezu erfüllt sind. Mit diesem Ergebnis stimmt auch die $\overline{q}$ Isotherme der Fig. 1 und die $\overline{Q}_a$ Isotherme der Fig. 3 für 315° abs. überein. Schliesslich sei noch folgendes bemerkt. Rech-

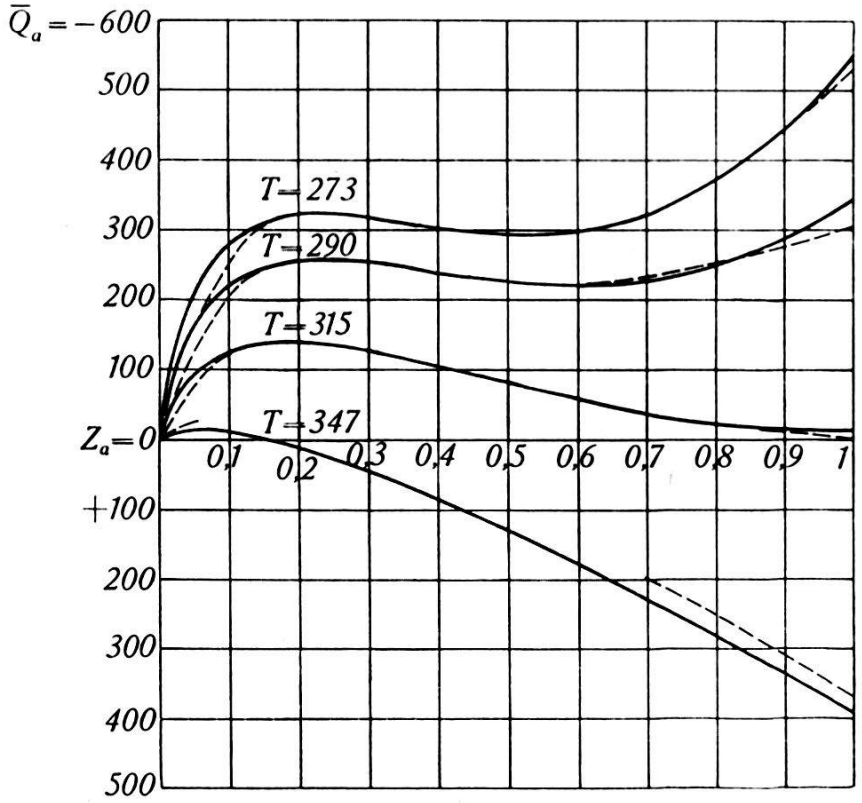

Fig. 3.

Isothermen der Mischungswärmen $\overline{Q}_a$ des Äthylalkohol-Wassergemisches.

nen wir $\overline{Q}_w$ und $\overline{Q}_a$ mittels (62) und (67) aus den Werten von $\overline{q}$ der Bose'schen Tabelle 11[1]), so decken sich diese mit den Werten von $\overline{Q}_w$ und $\overline{Q}_a$ der Bose'schen Tabellen 14 und 17[1]) bis auf geringe Abweichungen.

Spezifische Wärmen.

6. Von Bose wurden auch die spezifischen Wärmen c_p der Äthylalkohol-Wassergemische bei verschiedenen Temperaturen gemessen und ihre Abweichungen von den spezifischen Wärmen c_p, die sich nach der Mischungsregel ergeben würden, ermittelt.

[1]) E. Bose, a. a. O. S. 601, 606, 609.

Ferner wurden von Bose die Ableitungen $\left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial T}\right)_{x_a}$ aus den gefundenen Werten für die Mischungswärmen $\mathfrak{q}$ ermittelt. Diese Ermittlung erfolgte für Temperaturunterschiede von 5^0, wobei durch ein zeichnerisches Interpolationsverfahren die Reihe der durch den Versuch gefundenen $\mathfrak{q}$ Isothermen ergänzt wurde[1]).

Bedeutet $\mathfrak{i}$ den Wärmeinhalt des Gemisches und i den Wärmeinhalt der sich aus der Mischungsregel ergeben würde, so ist

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial T}\right)_{x_a} = \left(\frac{\partial \mathfrak{i}}{\partial T}\right)_{x_a} - \frac{di}{dT} . \tag{77}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial T}\right)_{x_a} = \mathfrak{c}_p - c_p . \tag{78}$$

Die Bose'schen Versuchsergebnisse entsprechen dieser Beziehung. Wo Abweichungen auftreten, können sie nur durch Fehlerquellen bei den Versuchen entstanden sein[2]).

Aus (45) erhalten wir nun

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{q}}}{\partial T}\right)_{z_a} = \bar{\mathfrak{c}}_p - \bar{c}_p = -1{,}985 \left[\frac{dn_a}{dT} z_a \ln z_a - z_a z_w \left(\frac{d\nu_a}{dT} z_a + \frac{d\nu_w}{dT} z_w\right)\right] \tag{79}$$

und es wird[3])

$$\mathfrak{c}_p - c_p = \frac{\bar{\mathfrak{c}}_p - \bar{c}_p}{m_a z_a + m_w z_w} , \tag{80}$$

wobei $m_a = 46$ und $m_w = 18$ die Molekulargewichte von Äthylalkohol und Wasser sind.

Bezeichnen wir die Differentialquotienten der Temperaturfunktionen in (79) durch einen hochgestellten Punkt, so ergibt sich für diese aus (48) bis (50)

$$\dot{n}_a = -\frac{a_a}{T^2} - \frac{2\,b_a}{T^3} - \frac{3\,c_a}{T^4} \tag{81}$$

$$\dot{\nu}_a = -\frac{\alpha_a}{T^2} - \frac{2\,\beta_a}{T^3} - \frac{3\,\gamma_a}{T^4} \tag{82}$$

$$\dot{\nu}_w = -\frac{\alpha_w}{T^2} - \frac{2\,\beta_w}{T^3} - \frac{3\,\gamma_w}{T^4} . \tag{83}$$

---

[1]) E. Bose, Calorimetrische Studien, III. Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, math.-phys. Kl. 336, 1906.

[2]) E. Bose, a. a. O. S. 616.

[3]) V. Fischer, Zeitschrift f. Phys. **46,** 428, Gl. 17.

Für die Unveränderlichen sind in (81) bis (83) wieder die durch (51) gegebenen Werte einzuführen.

Die Tabelle 4 enthält die aus (81) bis (83) berechneten Werte von $\dot{n}_a$, $\dot{v}_a$ und $\dot{v}_w$ für drei Temperaturen, die zwischen den Temperaturen liegen, die die Intervalle bestimmen, innerhalb denen Bose die spezifischen Wärmen gemessen hat. Für die Temperatur von 347° abs. liegen keine Versuchswerte vor.

Tabelle 4.

T	276	296	314	347
$\dot{n}_a$	19,37	16,77	14,6	11,24
$\dot{v}_a$	− 13,59	− 10,14	− 7,9	− 5,15
$\dot{v}_w$	− 33,8	− 25,23	− 19,64	− 12,72

In Fig. 4 sind in einem $c_p - c_p$, x_a Diagramm die Isothermen für die vier Temperaturen der Tabelle 4 mit den aus den Glei-

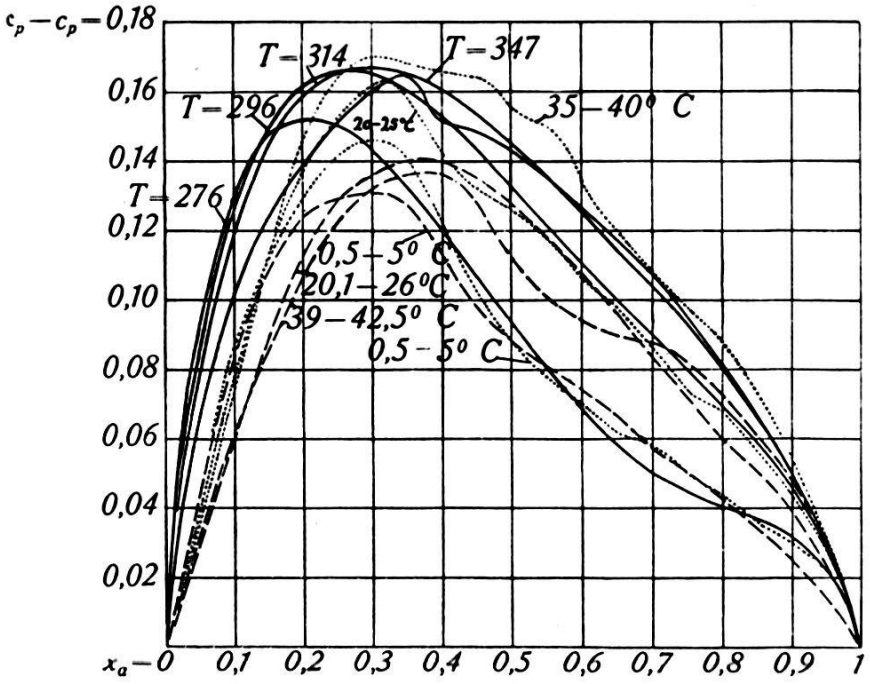

Fig. 4.

Isothermen der Unterschiede $c_p - c_p$ des Äthylalkohol-Wassergemisches.

chungen (79) und (80) berechneten Werten von $c_p - c_p$ eingetragen. Die gestrichelten Kurven stellen die $c_p - c_p$ Isothermen dar, die sich aus den Bose'schen Messungen der spezifischen Wärmen ergeben haben. Die punktierten Kurven sind die $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{x_a}$ Isothermen, die Bose aus den Versuchswerten für die Mischungswärmen q ermittelte. Wir sehen hier wieder dieselben Abweichungen bei den Kurven links vom höchsten Punkt wie bei den $\bar{q}$ Isothermen

der Fig. 1, während die Kurven rechts vom höchsten Punkt eine gute Übereinstimmung zeigen. Sie ist besser zwischen den nach (79) und (80) berechneten und den punktierten als den gestrichelten Isothermen, was vorauszusehen war. Es ist noch zu bemerken, dass zum Unterschied von den Mischungswärmen für $\mathfrak{c}_p - c_p$ sämtliche Werte positiv werden.

Flüssigkeits-Dampfgemische.

Gleichgewichtsbedingungen.

7. Versehen wir die Zustandsgrössen des dampfförmigen Äthylalkohols mit dem Index α und jene des Waaserdampfes mit dem Index v, so gilt für das Gleichgewicht zwischen dem Flüssigkeits- und Dampfgemisch

$$\mathfrak{i}_a - \mathfrak{i}_\alpha = (\mathfrak{s}_a - \mathfrak{s}_\alpha)\,T \tag{84}$$

$$\mathfrak{i}_w - \mathfrak{i}_v = (\mathfrak{s}_w - \mathfrak{s}_v)\,T. \tag{85}$$

Für die Wärmeinhalte $\mathfrak{i}_a$ und $\mathfrak{i}_w$ je Masseneinheit in der Mischung erhalten wir unter Beachtung von $v_a' = v_w' = 0$ und $n_w = 0$ aus (25) und (37), wobei i_a und i_w die Wärmeinhalte je Masseneinheit der reinen Stoffe bedeuten,

$$\begin{aligned}\mathfrak{i}_a = i_a + AR_a[&n_a(z_a - 1 - \ln z_a)\\ &+ (2\,v_a - v_w)z_w^2 - 2(v_a - v_w)z_w^3]\end{aligned} \tag{86}$$

$$\mathfrak{i}_w = i_w + AR_w[n_a z_a + (2\,v_w - v_a)z_a^2 + 2(v_a - v_w)z_a^3]. \tag{87}$$

Da sich bei den folgenden Ableitungen die Ausdrücke in der eckigen Klammer nur bezüglich der Temperaturfunktionen ändern, setzen wir zur Vereinfachung der Schreibweise

$$\begin{aligned}[n_a(z_a - 1 - \ln z_a) + (2\,v_a - v_w)z_w^2 - 2(v_a - v_w)z_w^3]\\ = F_a(z_a, n_a, v_a, v_w)\end{aligned} \tag{88}$$

$$[n_a z_a + (2\,v_w - v_a)z_a^2 + 2(v_a - v_w)z_a^3] = F_w(z_a, n_a, v_a, v_w). \tag{89}$$

Damit folgt für die spezifischen Wärmen

$$\mathfrak{c}_{pa} = c_{pa} + AR_a F_a(z_a, \dot{n}_a, \dot{v}_a, \dot{v}_w) \tag{90}$$

$$\mathfrak{c}_{pw} = c_{pw} + AR_w F_w(z_a, \dot{n}_a, \dot{v}_a, \dot{v}_w), \tag{91}$$

wobei für die Ableitungen der Temperaturfunktionen die Gleichungen (81) bis (83) gelten.

Für die Entropien gilt bei Vernachlässigung der Volumenänderung der Flüssigkeit

$$d\mathfrak{s}_a = \mathfrak{c}_{pa}\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_a}{\partial z_a}\right)_T dz_a \tag{92}$$

$$d\mathfrak{s}_w = \mathfrak{c}_{pw}\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial \mathfrak{s}_w}{\partial z_w}\right)_T dz_w . \tag{93}$$

Daraus ergibt sich durch Integration bei gleichbleibendem z_a, wenn wir unter Beachtung von (90) und (91) sowie von (81) bis (83)

$$n'_a = \frac{a_a}{2\,T^2} + \frac{2\,b_a}{3\,T^3} + \frac{3\,c_a}{4\,T^4} \tag{94}$$

$$\nu'_a = \frac{\alpha_a}{2\,T^2} + \frac{2\,\beta_a}{3\,T^3} + \frac{3\,\gamma_a}{4\,T^4} \tag{95}$$

$$\nu'_w = \frac{\alpha_w}{2\,T^2} + \frac{2\,\beta_w}{3\,T^3} + \frac{3\,\gamma_w}{4\,T^4} \tag{96}$$

setzen,

$$\mathfrak{s}_a = s_a + AR_a F_a(z_a, n'_a, \nu'_a, \nu'_w) + f_a(z_a) \tag{97}$$

$$\mathfrak{s}_w = s_w + AR_w F_w(z_a, n'_a, \nu'_a, \nu'_w) + f_w(z_a) . \tag{98}$$

Die Funktionen $f_a(z_a)$ und $f_w(z_a)$ müssen ebenfalls die allgemeine Beziehung (19) erfüllen. Wir können daher die Gleichungen (25) und (37) benützen, doch sind in diesen die n und ν jetzt Unveränderliche. Wir setzen

$$n_1 = k_a + 1,\ n_2 = 1,\ \nu_1 = \varkappa_a,\ \nu_2 = \varkappa_w \tag{99}$$

und erhalten aus (25) und (37)

$$f_a(z_a) = -AR_a \ln z_a + AR_a F_a(z_a, k_a, \varkappa_a, \varkappa_w) \tag{100}$$

$$f_w(z_a) = -AR_w \ln z_w + AR_w F_w(z_a, k_a, \varkappa_a, \varkappa_w) . \tag{101}$$

Schreiben wir

$$n'_a + k_a = \bar{n}'_a,\ \nu'_a + \varkappa_a = \bar{\nu}'_a,\ \nu'_w + \varkappa_w = \bar{\nu}'_w , \tag{102}$$

so folgt für die Entropien, wenn wir (100) und (101) in (97) und (98) einführen,

$$\mathfrak{s}_a = s_a - AR_a \ln z_a + AR_a F_a(z_a, \bar{n}'_a, \bar{\nu}'_a, \bar{\nu}'_w) \tag{103}$$

$$\mathfrak{s}_w = s_w - AR_w \ln z_w + AR_w F_w(z_a, \bar{n}'_a, \bar{\nu}'_a, \bar{\nu}'_w) . \tag{104}$$

Wir setzen nun

$$n_a - \bar{n}'_a T = n''_a,\ \nu_a - \bar{\nu}'_a T = \nu''_a,\ \nu_w - \bar{\nu}'_w T = \nu''_w , \tag{105}$$

dann wird unter Beachtung von (102) sowie von (94) bis (96) und (48) bis (50)

$$n_a'' = \frac{a_a}{2\,T} + \frac{b_a}{3\,T^2} + \frac{c_a}{4\,T^3} - k_a T \tag{106}$$

$$v_a'' = \frac{\alpha_a}{2\,T} + \frac{\beta_a}{3\,T^2} + \frac{\gamma_a}{4\,T^3} - \varkappa_a T \tag{107}$$

$$v_w'' = \frac{\alpha_w}{2\,T} + \frac{\beta_w}{3\,T^2} + \frac{\gamma_w}{4\,T^3} - \varkappa_w T \tag{108}$$

und[1])

$$\mathfrak{S}_a = AR_a\,T \ln z_a + AR_a F_a(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') \tag{109}$$

$$\mathfrak{S}_w = AR_w\,T \ln z_w + AR_w F_w(z_a, n_a'', v_a'', v_w'')\,. \tag{110}$$

Schreiben wir ferner

$$\pi_a = \frac{1}{T} F_a\,(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') \tag{111}$$

$$\pi_w = \frac{1}{T} F_w(z_a, n_a'', v_a'', v_w'')\,, \tag{112}$$

so ergibt sich für das Gleichgewicht eines Flüssigkeits- und Dampfgemisches aus (84) und (85)[2]), wenn für den Dampf die Gesetze vollkommener Gase gelten,

$$\ln p_{sa} + \pi_a + \ln z_a - \ln z_a = \ln p \tag{113}$$

$$\ln p_{sw} + \pi_w + \ln z_w - \ln z_v = \ln p\,. \tag{114}$$

Dabei bedeuten p_{sa} und p_{sw} die Sättigungsdrücke der reinen Stoffe bei der Temperatur T des Gemisches.

Wir führen die Grössen $\mathfrak{p}_a$ und $\mathfrak{p}_w$ ein, die definiert sind durch

$$\ln p_{sa} + \pi_a = \ln \mathfrak{p}_a \tag{115}$$

$$\ln p_{sw} + \pi_w = \ln \mathfrak{p}_w\,. \tag{116}$$

Damit gehen die Gleichungen (113) und (114) über in

$$\mathfrak{p}_a = p\,\frac{z_a}{z_a} \tag{117}$$

$$\mathfrak{p}_w = p\,\frac{z_v}{z_w} \tag{118}$$

Aus (117) und (118) können wir $\mathfrak{p}_a$ und $\mathfrak{p}_w$ ermitteln, wenn die

[1]) V. Fischer, Zeitschr. f. Phys. **53**, 141, Gl. (36) u. (37), 1929.

[2]) Derselbe, ebenda, 145, Gl. (74) u. (75) sowie V. Fischer, Techn. Mechanik u. Thermodynamik **1**, 275 u. 276, 1930.

Gleichgewichts-Isobaren oder -Isothermen des Gemisches gegeben sind. Aus (115) und (116) berechnen sich dann π_a und π_w.

Bezeichnen wir die Teildrücke des Äthylalkohols und des Wassers im Dampfgemisch mit p_a und p_w, so ist

$$p_a + p_w = p \tag{119}$$

und

$$z_a = \frac{p_a}{p}, \; z_v = \frac{p_w}{p}. \tag{120}$$

Es folgt dann aus (117) und (118)

$$z_a = \frac{p_a}{\mathfrak{p}_a}, \; z_w = \frac{p_w}{\mathfrak{p}_w} \tag{121}$$

daher aus (119)

$$\mathfrak{p}_a z_a + \mathfrak{p}_w z_w = p. \tag{122}$$

Für $z_a = z_w = 0{,}5$ wird somit

$$\mathfrak{p}_a + \mathfrak{p}_w = 2\,p. \tag{123}$$

Für einen azeotropischen Punkt, in dem Dampf- und Flüssigkeitsgemisch bei derselben Konzentration im Gleichgewicht sind, wird $z_a = z_a$ und $z_v = z_w$. Damit ergibt sich aus (117) und (118)

$$\mathfrak{p}_a = \mathfrak{p}_w = p. \tag{124}$$

8. Wir wollen nun die im vorhergehenden abgeleiteten Gleichungen an den allgemeinen Beziehungen von Nernst und Duhem-Margules prüfen. Die erstere lautet für die Mischungswärme

$$\bar{q} = 1{,}985\; T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(z_a \ln \frac{p_{sa}}{p_a} + z_w \ln \frac{p_{sw}}{p_w}\right). \tag{125}$$

Nach (113) und (114) ist unter Beachtung von (120)

$$\ln \frac{p_{sa}}{p_a} = -\pi_a - \ln z_a \tag{126}$$

$$\ln \frac{p_{sw}}{p_w} = -\pi_w - \ln z_w. \tag{127}$$

Damit geht Gleichung (125) über in

$$\bar{q} = -1{,}985\; T^2\left(z_a \frac{\partial \pi_a}{\partial T} + z_w \frac{\partial \pi_w}{\partial T}\right). \tag{128}$$

Aus (106) folgt mit Bezug auf (94) und (102)

$$\frac{d n_a''}{d T} = - \bar{n}_a' . \tag{129}$$

Führen wir (129) in (105) ein, so erhalten wir

$$\frac{d}{d T}\left(\frac{n_a''}{T}\right) = - \frac{n_a}{T^2} . \tag{130}$$

Analoge Ausdrücke ergeben sich für v_a und v_w. Es folgt daher aus (111) und (112) unter Berücksichtigung von (86) bis (89)

$$\frac{\partial \pi_a}{\partial T} = - \frac{\mathfrak{q}_a}{A R_a T^2} \tag{131}$$

$$\frac{\partial \pi_w}{\partial T} = - \frac{\mathfrak{q}_w}{A R_w T^2} . \tag{132}$$

(131) und (132) in (128) eingeführt, ergibt

$$\bar{\mathfrak{q}} = m_a z_a \mathfrak{q}_a + m_w z_w \mathfrak{q}_w . \tag{133}$$

womit die Nernst'sche Beziehung (125) erfüllt ist.

Die Beziehung von Duhem-Margules lautet:

$$\left(\frac{\partial \ln p_a}{\partial \ln z_a}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_w}{\partial \ln z_w}\right)_T . \tag{134}$$

Aus (113) und (114) folgt unter Beachtung von (120)

$$\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial \ln z_a}\right)_T + 1 = \left(\frac{\partial \ln p_a}{\partial \ln z_a}\right)_T \tag{135}$$

$$\left(\frac{\partial \pi_w}{\partial \ln z_w}\right)_T + 1 = \left(\frac{\partial \ln p_w}{\partial \ln z_w}\right)_T . \tag{136}$$

Mithin muss nach (134)

$$\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial \ln z_a}\right)_T = \left(\frac{\partial \pi_w}{\partial \ln z_w}\right)_T \tag{137}$$

sein. Dies können wir auch schreiben

$$z_a \left(\frac{\partial \pi_a}{\partial z_a}\right)_T + z_w \left(\frac{\partial \pi_w}{\partial z_a}\right)_T = 0 . \tag{138}$$

Da π_a und π_w die allgemeine Beziehung (19) erfüllen, so ist damit auch die Gleichung (134) von Duhem-Margules erfüllt.

Gleichgewichtsisobaren und Gleichgewichtsisothermen.

9. Zur Berechnung der Gleichgewichtsisobaren wollen wir in den Gleichungen (113) und (114) von den natürlichen zu den Brigg'schen Logarithmen übergehen, indem wir setzen

$$\pi_a = 2{,}3\,\pi_{a1} \text{ und } \pi_w = 2{,}3\,\pi_{w1}\,. \tag{139}$$

Dann lauten die Gleichungen (113) und (114)

$$\lg p_{sa} + \pi_{a1} + \lg z_a - \lg z_\alpha = \lg p \tag{140}$$

$$\lg p_{sw} + \pi_{w1} + \lg z_w - \lg z_v = \lg p\,. \tag{141}$$

Die Sättigungsdrücke p_{sa} und p_{sw} können wir den Dampfspannungstabellen entnehmen. Wir können p_{sa} und p_{sw} auch berechnen, wenn für den Gleichgewichtsdruck p die spezifischen Wärmen c_p und die Verdampfungswärmen r der reinen Stoffe gegeben sind.[1]) Für die Isobare von 1 Atm. gilt

$$\lg p_{sa} = -\frac{3211{,}21}{T} - 7{,}37\lg T + 27{,}9025 \tag{142}$$

$$\lg p_{sw} = -\frac{2895{,}74}{T} - 4{,}74\lg T + 19{,}964\,. \tag{143}$$

Zur Berechnung von π_a und π_w aus (111) und (112) können wir n_a'', v_a'' und v_w'' aus (106) bis (108) unter Benutzung von (51) bestimmen. Für die Unveränderlichen k_a, $\varkappa_a$ und $\varkappa_w$ ergibt sich aus den Versuchswerten für die Isobare von 1 Atm.

$$k_a = 0{,}936, \quad \varkappa_a = -0{,}3885, \quad \varkappa_w = -1{,}2785.$$

Tabelle 5 enthält die aus (106) bis (108) berechneten Werte von n_a'', v_a'' und v_w'' für verschiedene Temperaturen, die denjenigen vorhandener Versuchswerte entsprechen. Die Temperaturen von 351,15° bis 364,3° abs. liegen im Bereich der Isobare von 1 Atm., jene von 381° bis 400° abs. im Bereich der Isobare von 3 Atm.

Tabelle 5.

T	351,15	356	360,3	364,3	381	384	387	390	396	400
n_a''	–18,06	–17,20	–16,86	–17,07	–22,42	–24,07	–25,90	–28,0	–32,51	–36,0
v_a''	303,88	303,60	303,57	303,76	306,43	307,22	308,04	308,98	311,04	312,50
v_w''	625,39	630,34	635,39	640,55	666,75	672,17	677,70	683,51	695,56	703,89

Zur Bestimmung von Zwischenwerten können die Werte der Tabelle 5 zur Aufzeichnung von Kurven benützt werden.

[1]) V. Fischer, Zeitschr. f. Phys. **53**, 142, 1929 und **43**, 133, 1927.

Haben wir π_a und π_w aus (111) und (112) berechnet, so folgt aus (115) und (116) $\mathfrak{p}_a$ und $\mathfrak{p}_w$. Damit lassen sich aus (122), (121) und (120) die Isothermen im p, z_a Diagramm ermitteln. Auf diese Weise sind in Fig. 5 die Isothermen für 351,15° abs. und 360,3° abs. entstanden. Besteht ein azeotropischer Punkt, so hat die Isotherme in diesem einen Höchstwert, denn es ergibt

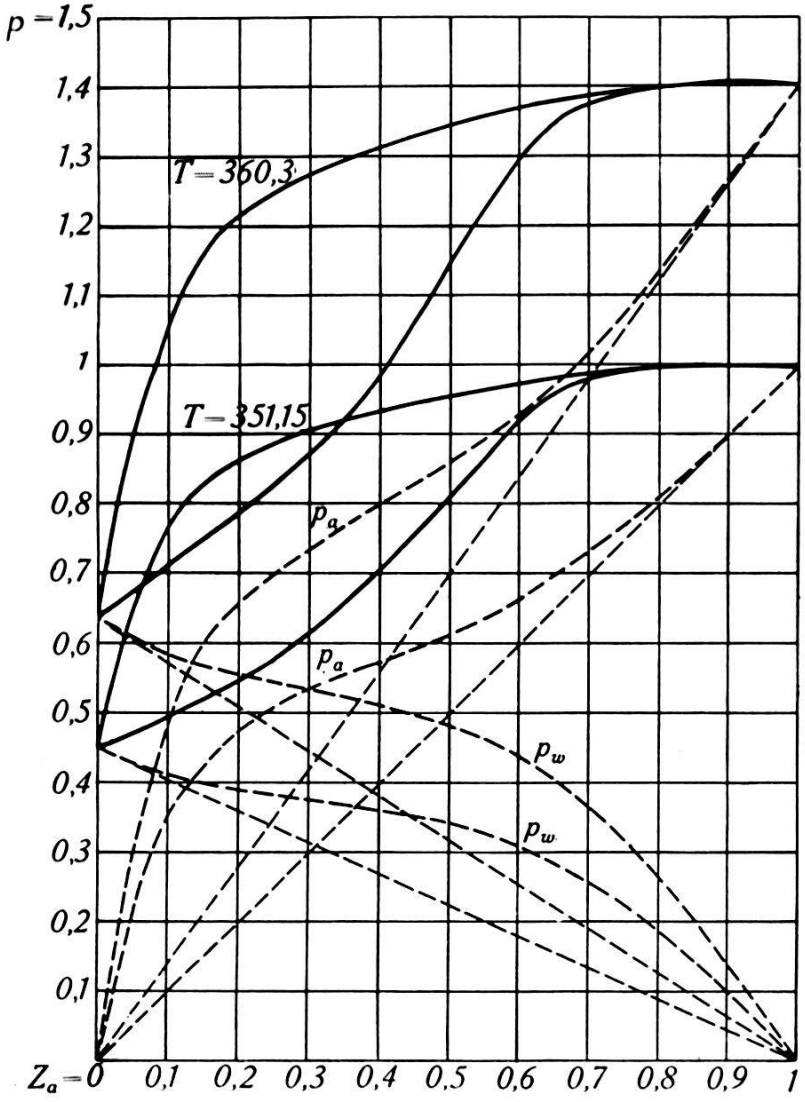

Fig. 5.
Gleichgewichtsisothermen des Äthylalkohol-Wassergemisches.

sich dann unter Beachtung von (115) und (116) sowie von (124) und (138) aus (122)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z_a}\right)_T = p\left[z_a\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial z_a}\right)_T + z_w\left(\frac{\partial \pi_w}{\partial z_a}\right)_T\right] = 0. \qquad (144)$$

Für die Isotherme von 351,15° abs. folgt aus (122) ein azeotropischer Punkt bei $p = 1$ Atm. und $z_a = 0{,}895$, sowie für die Isotherme von 360,3° abs. ein solcher bei $p = 1{,}406$ Atm. und $z_a = 0{,}898$. Siehe Fig. 5.

In Fig. 5 sind ferner die zu den beiden Isothermen gehörenden Kurven der Teildrucke p_a und p_w gestrichelt eingezeichnet, die sich aus (121) ergeben. Die ebenfalls gestrichelt eingezeichneten Geraden zeigen die Abweichungen dieser Kurven vom linearen Verlauf, der bestehen würde, wenn die Mischungswärmen Null wären.

Ziehen wir uns nun im Abstand p eine Parallele zur Abszissenachse, so geben ihre Schnittpunkte mit den Isothermen

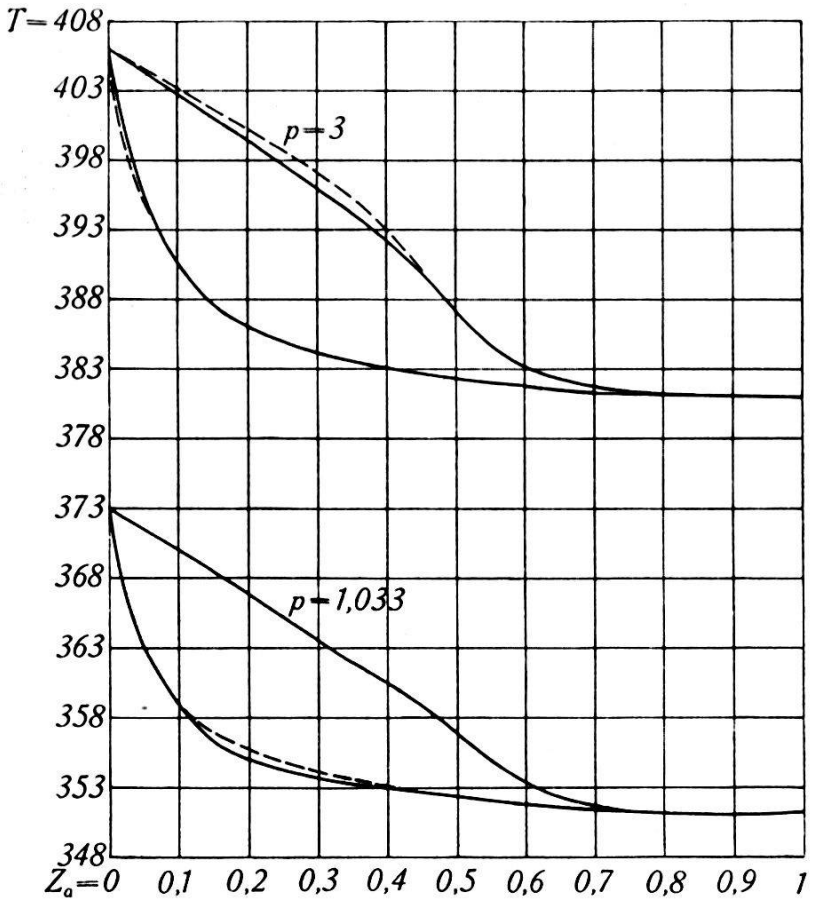

Fig. 6.
Gleichgewichtsisobaren des Äthylalkohol-Wassergemisches.

die entsprechenden Punkte der Isobaren für den Druck p im T, z_a Diagramm. Auf diese Weise sind die Isobaren für 1 Atm. = 1,033 kg/cm² und für 3 kg/cm² in Fig. 6 entstanden. Die gestrichelten Linien zeigen die Abweichungen von den Versuchswerten. Bei der Isobare von 1 Atm. sind hierfür die Versuchswerte von Bergström[1]) und bei der Isobare von 3 kg/cm² jene von Grumbt[2]) benutzt.

[1]) E. Hausbrand, a. a. O. 162, Tabelle 2. Es sind die in Klammern gesetzten Werte der Tabelle verwendet, die die Versuchswerte von Bergström wiedergeben.

[2]) J. A. Grumbt, Siede- und Tauisobaren von Äthylalkohol-Wassergemischen für Drucke bis 15 Atm. Techn. Mechanik und Thermodynamik **1**, 351, Zahlentafel 3, 1930.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird für das Problem der Thermodynamik eines Gemisches aus beliebig vielen Bestandteilen eine allgemeine Lösung gebracht. Diese wird auf Äthylalkohol-Wassergemische angewendet, wofür ausgedehnte Versuchsergebnisse von Bose, Bergström, Grumbt u. a. vorliegen. Es zeigt sich, dass sich die scheinbar komplizierten Kurven, die aus den Versuchswerten folgen, durch einen einfachen Ausdruck rechnerisch wiedergeben lassen, der aus der gefundenen allgemeinen Lösung folgt. Es zeigt sich ferner, dass die scheinbar grossen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kurven aus einfachen geometrischen Zusammenhängen folgen, die den Versuchsergebnissen entsprechen. Die Annahme komplizierter chemischer Vorgänge bei der Mischung von Äthylalkohol und Wasser, wie sie Bose vermutet, dürfte daher unbegründet sein, sondern es liegt wohl in der Hauptsache ein rein physikalischer Vorgang vor.