

Dr.-Ing. E. Münsch, Institut für Thermo- und Fluidodynamik,
Ruhr-Universität Bochum

Mischungsenthalpie binärer Flüssigkeitsgemische - Messung
mit einem Verdrängungskalorimeter und mathematische
Darstellung der Meßwerte

Von den Verdünnungskalorimetern zeichnet sich das Quecksilber-Verdrängungskalorimeter durch seine vergleichsweise einfache Konstruktion und bei schrittweiser Verdünnung durch eine einfache Meßwertermittlung aus. Zur Messung von Mischungsenthalpien wurde ein Quecksilber-Verdrängungskalorimeter gebaut, wobei auf Einfachheit der Konstruktion und Handhabung besonderer Wert gelegt wurde. Die Wirkungsweise des Kalorimeters wird kurz erläutert, seine Eignung an einigen Messungen belegt.

Zur mathematischen Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie eignen sich wie für jede andere Exzeßfunktion die üblichen Ansätze für die freie Exzeßenthalpie wie Redlich-Kister-Ansatz, Wilson-Gleichung, NRTL-Gleichung usw.. Von allen bekannten Ansätzen ist der Redlich-Kister-Ansatz bezüglich Einfachheit, Handhabung und der Fähigkeit zur Minimierung der Fehlerquadratsumme unübertroffen. Durch eine geschickte Umformung des Redlich-Kister-Ansatzes läßt sich erreichen, daß durch die ersten drei Koeffizienten des neuen Ansatzes (bei beliebiger Anzahl von Koeffizienten) ganz charakteristische Eigenschaften der Ausgleichsfunktion wiedergegeben werden. Man kann sich also schon beim Lesen der Ausgleichsfunktion ein gutes Bild vom Verlauf der Exzeßfunktion machen, ohne die graphische Darstellung zu kennen. Umgekehrt können durch graphischen Ausgleich der Meßwerte unmittelbar die ersten drei Koeffizienten der Ausgleichsfunktion angegeben werden. Bei Beschränkung auf vier Koeffizienten läßt sich damit die Ausgleichsrechnung für ein Polynom vierten Grades reduzieren auf die Berechnung des vierten Koeffizienten mittels linearer Regression, wozu ein Taschenrechner genügt.