

**Mischphasenthermodynamik: Siedediagramm eines binären Systems**Allgemeine Grundlagen:

Gesetze von Dalton, Raoult, Henry, Dampfdruckdiagramm, Siedediagramm, azeotrope Mischungen, fraktionierte Destillation, Funktion des Abbe'-Refraktometers

Aufgabenstellung:

Es ist das Siedediagramm eines binären Systems zu bestimmen. Die Zusammensetzung in der Gasphase und in der flüssigen Phase wird über den Brechungsindex gemessen.

- Konstruieren Sie an Hand der Werte des Siedediagramms ein  $(x_A^g/x_A^l)/P$  - Diagramm.
- Vergleichen Sie Ihr experimentelles Siedediagramm mit berechneten Siedediagrammen.

Grundlagen zum Versuch:

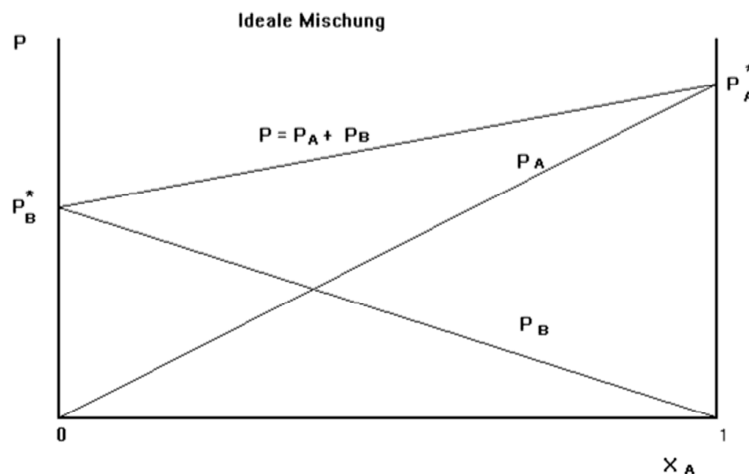
Eine reine Flüssigkeit A ( $P_A^*$ ) besitzt den Dampfdruck  $P_A^*$ . Dieser ist eine Funktion der Temperatur,  $P_A^* = f(T)$ . Wird  $P_A^*$  gleich dem Umgebungsdruck  $P$ , ( $P = P_A^*$ ) so siedet die Flüssigkeit.

Besteht eine Flüssigkeit aus zwei Komponenten **A** und **B**, deren Moleküle keine spezifische Wechselwirkung aufeinander ausüben (ideale Mischung), so gilt für die Partialdrücke der Komponenten A und B jeweils das **RAOULT'SCHE GESETZ**

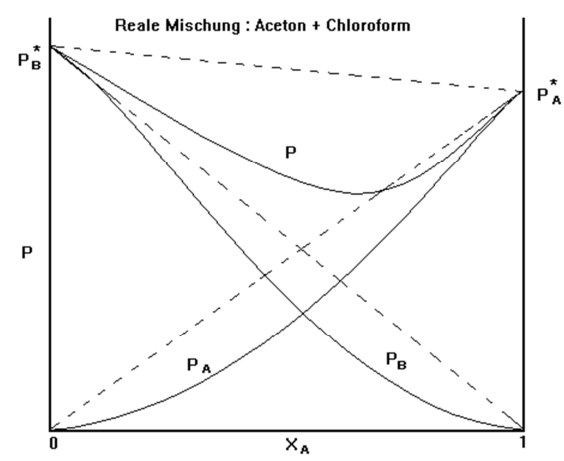
$$P_A = x_A^l P_A^* \quad P_B = x_B^l P_B^*$$

$x_A^l, x_B^l$  sind die Molenbrüche der flüssigen Phase,  $P_A^*, P_B^*$  die Dampfdrucke der reinen Komponenten.

Der Gesamtdruck  $P$  ist:  $P = P_A + P_B$ .



Bei "realen" Mischungen treten Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auf:



Die Molenbrüche in der Gasphase ergeben sich bei idealen Mischungen zu:

$$x_A^g = \frac{P_A}{P} \Rightarrow \frac{x_A^g}{x_B^g} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{x_A^l \cdot P_A^*}{x_B^l \cdot P_B^*}$$

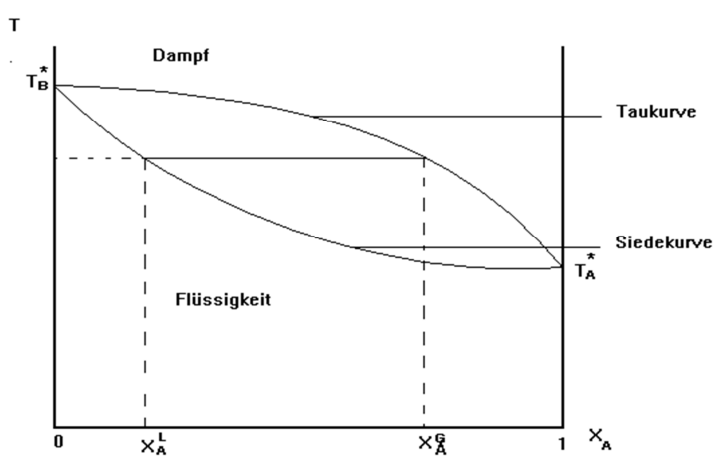
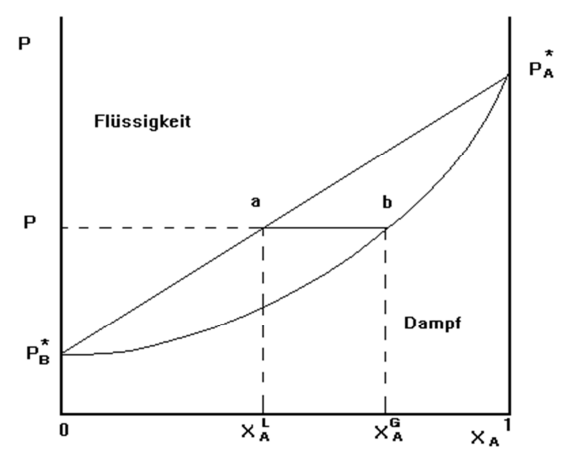
$$x_B^g = \frac{P_B}{P}$$

Im Dampfdruckdiagramm wird der Gesamtdruck P (bei konstanter Temperatur) als Funktion der Konzentration der Komponente A in der Flüssigkeit  $x_A^l$  und in der Gasphase  $x_A^g$  dargestellt.

$P = f(x_A^l)$  entspricht der Kurve a und  $P = f(x_A^g)$  der Kurve b.

Der Bereich zwischen beiden Kurven ist ein verbotenes Gebiet. Bei idealen Mischungen ist a eine Gerade.

Im Siedediagramm werden die Beziehungen zwischen der Siedetemperatur der binären Mischung (bei konstantem Druck) und der Konzentration einer Komponente in der flüssigen Phase  $x_A^l$  und in der Gasphase  $x_A^g$  dargestellt.



Bei einem Gemisch ist in der Dampfphase die Konzentration jener Komponente relativ größer als in der Flüssigkeit, die bei Zusatz zur Flüssigkeit deren Siedepunkt erniedrigt (KONOV-ALOV-Regel). Bei binären Systemen ist dies die niedriger siedende Komponente.

## Versuchsdurchführung

Stellen Sie sich je 50 ml Methanol-Isopropanol-Mischungen (s.u.) her, indem Sie die Lösungsmittel aus Büretten mischen. Notieren Sie die genauen Volumen auf dem Messprotokoll.

i-Propanol: 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 95, 100 Vol%. Der Rest zu 100Vol% ist jeweils Methanol. Aus Sicherheitsgründen (Methanol und i-Propanol sind brennbar und Methanol ist giftig siehe Sicherheitsdatenblätter) stellen sie bitte keine Vorräte an Gemischen her: immer nur die Zusammensetzung deren Siedepunkt sie gerade messen und die nächste folgenden Gemischzusammensetzung). Die Vorratsflaschen sind zwischenzeitlich in den Gefahrstoffschrank zurückzustellen.

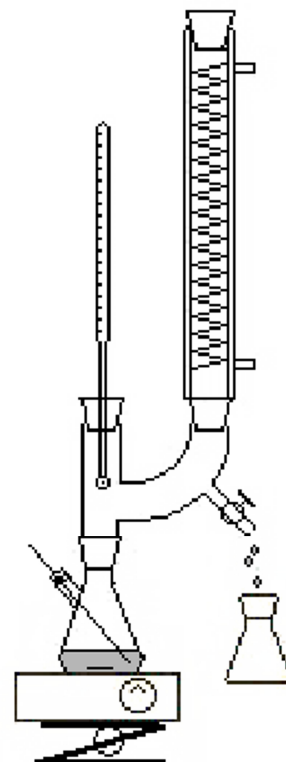
Bestimmen Sie die Brechungsindizes  $n$  der dieser Mischungen ( $n_{\text{Gemisch vorher}}$ ). Dazu geben Sie vorsichtig soviel Flüssigkeit auf das Messprisma, dass die Prismenfläche vollständig bedeckt ist. Nur dann gelingt es, bei Drehung der Kompensatorschraube eine scharfe Hell-Dunkel-Grenze im Okular zu erzeugen.

Das Messprisma wird über einen Thermostaten temperiert. Zeichnen Sie während des Versuches die Kalibrierkurve (Brechungsindizes der Mischungen als Funktion ihrer Zusammensetzung/Konzentration). Konzentrationsfehler der bereiteten Gemische zeigen sich als Abweichungen der betreffenden Punkte von der Geraden. Auch bei geringen Abweichungen ist der Brechungsindex zu überprüfen und ggf. ein neues Gemisch herzustellen.

Für die Bestimmung von Siedepunkt und Dampfzusammensetzung wird das Siedegefäß (Erlenmeyerkolben 100 ml) jeweils mit der Mischung gefüllt + Magnetrührfisch und unten in die Siedepunktapparatur eingebaut (siehe Abb.). Die Kühlung wird eingeschaltet. Der Ablasshahn ist geschlossen. Zum Aufheizen wird unter das Gefäß eine 200°C heiße Heizplatte mit Magnetrührer gesetzt. Die Siedetemperatur wird an beidem Temperaturmessstellen abgelesen (Umschalter), wenn sich Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht befinden (d.h. das Volumen am Abnahmehahn ist voll). Achten Sie darauf, dass das Thermometer so eingestellt ist, dass eine Nachkommastelle angezeigt wird.

Die sich oberhalb des Abnahmehahns sammelnden Kondensattropfen (etwa 0,5 ml) werden in ein trockenes und sauberes Gefäß entnommen und der Brechungsindex bestimmt ( $n_{\text{kondensierter Dampf}}$ ). Die Konzentration des Dampfes/Kondensats wird unter Verwendung der Kalibriermessreihe (s.o.) bestimmt.

Die Heizplatte wird unter dem Siedekolben entfernt (Vorsicht heiß!) und das Gemisch nach Messung des Brechungsindex des Sumpf-Restes ( $n_{\text{Sumpf}}$ ) entsorgt (Abfallgefäß Lösungsmittel). Das Gefäß kann nach dem Trocknen für weitere Messungen verwendet werden.



Notieren Sie auf dem Messprotokoll:

$V_{\text{Methanol}}$ ml	$V_{\text{Isopropanol}}$ ml	$n_{\text{Gemisch vorher}}$	$n_{\text{kondensierter Dampf}}$	$T_{\text{Dampf}}$ °C	$T_{\text{Sumpf}}$ °C	$n_{\text{Sumpf}}$
z.B.						
20.3	30.1	1.3434	1.3232	70.1	72.2	1.3501

Beenden des Versuchs:

- Refraktometer ausschalten und mit Schutzhaube abdecken
- Magnetrührer + Heizplatte ausschalten
- Thermometer ausschalten
- Kühlwasser von Thermostat und Kühler abdrehen
- Isopropanol und Methanol in den gelben Chemikalienschrank
- Stühle zurück unter den Tisch stellen
- alle Glasgeräte am Arbeitsplatz belassen und Versuchsmappe zugeklappt an den Arbeitsplatz zurücklegen

## Auswertung

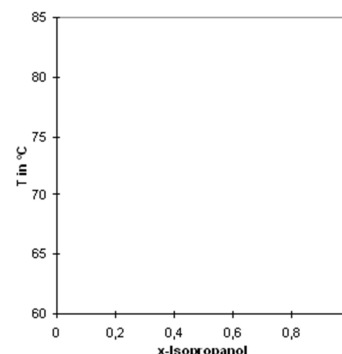
### a) Kalibrierkurve

Stellen Sie die Brechungsindizes  $n$  der Methanol-Isopropanol-Gemische und der reinen Komponenten als Funktion der Zusammensetzung (Vol%) dar.

### b) Siedediagramm

Wählen Sie für das auf der Y-Achse abzutragende Siedepunktsintervall 60-85°C, für die X-Achse (Konzentrationsachse) verwenden sie den Molenbruch von 0 - 1 bezogen auf Isopropanol. Dazu ist die Umrechnung von Vol% in Molenbruch erforderlich (Mit Hilfe von Dichte und Molekulargewicht errechnen Sie die jeweiligen Stoffmengen von Isopropanol bzw. Methanol und daraus den Molenbruch von Isopropanol)

- Ermitteln Sie aus den Brechungsindizes des Sumpfes über die Kalibrierkurve die Zusammensetzung des Sumpfes.
- Tragen Sie für die Siedekurve die Siedetemperaturen gegen die Zusammensetzung der Flüssigkeit (Sumpf) ab (Siedelinie).
- Ermitteln Sie aus den Brechungsindizes der Kondensate über die Kalibrierkurve die Zusammensetzung der Kondensate.
- Tragen Sie zu diesen Konzentrationen die jeweils zugehörigen Siedetemperaturen im Diagramm ab (Kondensationslinie). Unterscheiden Sie die Messpunkte für die Siede- und die Kondensationskurve möglichst durch verschiedene Zeichen oder Farben, um Verwechslungen der dicht beieinander liegenden Kurven zu vermeiden.
- Laden Sie Ihre Excel-Auswertung in Moodle hoch.



## Diskussion:

Das aus den Messwerten erstellte Siedediagramm ist mit einem Diagramm zu vergleichen, das aus Daten des Simulationsprogramm Aspen Plus erstellt wurde (Tabelle s.u.). (Fa. Aspen Technology: ein US-amerikanischer Softwarehersteller für Prozesssimulationssoftware, die zur Modellierung, Simulation und Optimierung chemischer Verfahren und Anlagen verwendet wird.) Zeichnen Sie dazu Messwerte und theoretische Werte zusammen in ein zusätzliches gemeinsames Diagramm:

### **Aspen Plus**

LIQUID	VAPOR					
MOLEFRAC	MOLEFRAC	T				
I-PROPANOL	I-PROPANOL	in °C				
1,0000	1,0000	82,0		0,4500	0,2901	69,8
0,9500	0,8884	80,4		0,4000	0,2538	69,1
0,9000	0,7927	78,8		0,3500	0,2192	68,4
0,8500	0,7097	77,5		0,3000	0,1859	67,8
0,8000	0,6367	76,2		0,2500	0,1538	67,2
0,7500	0,5720	75,1		0,2000	0,1224	66,6
0,7000	0,5140	74,0		0,1500	0,0915	66,1
0,6500	0,4616	73,1		0,1000	0,0610	65,5
0,6000	0,4137	72,2		0,0500	0,0306	65,0
0,5500	0,3695	71,3		0,0250	0,0153	64,8
0,5000	0,3285	70,5		0,0000	0,0000	64,5

## Zubehör

- 2 Büretten
- 6 Jodzahlkolben mit Stopfen (100 ml)
- 4 Pasteurpipetten
- 1 Siedeapparatur (gem.Abb.)
- 1 Magnetheizrührer
- 1 Magnetrührfisch
- 1 Refraktometer
- 1 Thermostat
- 1 Laborhebebühne (Loby)
- Kosmetiktücher (Reinigung Refraktometer)
- Methanol(wasserfrei)
- Isopropanol (wasserfrei)