

Versuch P5. Siedediagramm (V. 3.2)

I Ziel des Versuchs

Für das binäre Gemisch von Wasser und Propanol sollen die Siedepunkte der reinen Substanz und 7 verschiedener Zusammensetzung bestimmt werden. Zusätzlich wird am Siedepunkt die Zusammensetzung der Gasphase und der Flüssigphase bestimmt und daraus ein Siedediagramm konstruiert.

II Theoretischer Hintergrund

In Mehrkomponenten-Systemen treten neben der Temperatur und dem Druck (konstantes Volumen vorausgesetzt) noch die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen als Zustandsvariablen auf. Bei einem Gemisch zweier beliebig mischbarer Flüssigkeiten A und B ist das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und flüssiger Phase gemäß der Gibbschen Phasenregel bivariant. Solche Zweikomponentensysteme werden üblicherweise dargestellt als:

- Dampfdruckdiagramme, bei denen der Gesamtdruck p bei konstanter Temperatur T in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil der Komponente A oder B in der flüssigen und festen Phase dargestellt ist.
- Siedediagramme, bei denen die Siedetemperatur T bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase bzw. der gasförmigen Phase dargestellt ist.
- Gleichgewichtsdiagramme nach McCabe-Thiele, bei denen der Molenbruch in der Gasphase am Siedepunkt bei konstantem Druck in Abhängigkeit vom Molenbruch der flüssigen Phase dargestellt ist.

Betrachtet man die flüssige (l) und die gasförmige Phase (g), so sind im Gleichgewicht die chemischen Potentiale μ der betrachteten Komponenten in den jeweiligen Phasen gleich.

$$\mu_A(g) = \mu_A(l) \qquad \mu_B(g) = \mu_B(l) \qquad (1)$$

Für das chemische Potential einer Komponente in einer Mischphase bei vorgegebenen Gesamtdruck p und Temperatur T gilt weiterhin:

$$\mu_A(p, T) = \mu_A^0(p, T) + RT \ln a_A \qquad (2)$$

mit $\mu_A^0(p, T)$ = chemisches Potential der reinen Phase bei einem Druck p und einer Temperatur T und a_A = Aktivität der Komponente A in der Mischphase (analog für die Komponente B).

Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt:

$$\mu_A(l) = \mu_A^0(l) + RT \ln a_A(l) = \mu_A^0(g) + RT \ln p_A/p \quad (3)$$

III **Stichworte zum theoretischen Hintergrund**

- Dampfdruckdiagramme, Siedediagramme
- Azeotrop
- Daltonsches Partialdruckgesetz, Raoultssches Gesetz
- chemisches Potential
- Gibbsche Phasenregel
- Aktivitäten
- ideale, reale Mischungen
- Anwendungen von Siedediagrammen, Dampfdruckdiagrammen, Destillation

IV **Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen**

V **Versuchsbeschreibung und -durchführung**

Die Apparatur besteht aus einem Dreihalskolben, der mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler bestückt ist. Die dritte Öffnung ist durch einen Stopfen verschlossen und dient zur Probenentnahme aus der flüssigen Phase (Sumpf). Der Kolben kann mittels eines Heizpilzes beheizt werden.

Der Rückflusskühler ist mit einem Ablasshahn versehen, mit dem die Probenahme aus dem Destillat erfolgt.

Die Hähne sollen nicht gefettet werden; bei Verunreinigung der Proben mit Schliff fett werden falsche Brechungsindizes bestimmt.

Für den Versuch stehen destilliertes Wasser und 1-Propanol, sowie acht verschiedene Mischungen der beiden Komponenten bereit.

Jede Gruppe vermisst die reinen Komponenten und jeweils 4 der ausstehenden Mischungen. Am Ende des Versuchstages tauschen die beiden Gruppen ihre Daten untereinander aus.

Zunächst werden die Brechungsindizes der ausstehenden Lösungen vermessen und gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Die Bedienung des Refraktometers wird vom Assistenten erklärt. Mit Hilfe dieser Kalibrationskurve können die später die

Gleichgewichtszusammensetzung bestimmt werden. Für jedes Refraktometer muss eine vollständige Kalibrationskurve gemessen werden (10 Proben).

Für die Aufnahme der Siedekurve wird der 3-Halskolben mit etwa 250 ml einer Lösung befüllt und zum Sieden gebracht. Nachdem sich eine konstante Siedetemperatur eingestellt hat, wird diese notiert. Daraufhin werden Proben aus dem Sumpf und dem Destillat entnommen, in Schnappdeckelgläser gefüllt und nach dem Abkühlen refraktometrisch vermessen. Die Heizung wird ausgeschaltet und nach dem Abkühlen wird die Lösung wieder in das entsprechende Vorratsgefäß zurückgegeben (**Bitte darauf achten, dass das richtige Gefäß gewählt wird, damit auch die nachfolgenden Gruppen noch vernünftige Versuche machen können**).

Jetzt wird der 3-Halskolben mit etwa 50 ml der nächsten Lösung gespült. Die Spüllösung wird verworfen und wieder etwa 250 ml Lösung in den Kolben eingefüllt. Auf diese Weise werden alle Lösungen vermessen.

VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Berechnen Sie die Molenbrüche der ausstehenden Lösungen. Nehmen Sie dafür Volumenadditivität an.
2. Tragen Sie die bestimmten Brechungsindizes als Funktion des Molenbruchs von 1-Propanol auf und konstruieren Sie die Kalibrationskurve.
3. Tragen Sie die gemessenen Siedepunkte gegen die Molenbrüche von Sumpf und Destillat auf und konstruieren Sie daraus ein Siedediagramm.
4. Tragen Sie den Molenbruch von 1-Propanol in der Gasphase gegen den in der flüssigen Phase auf und bestimmen Sie aus dieser Auftragung den azeotropen Punkt.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Erklären Sie das Auftreten eines azeotropen Punktes. Wie kann man ein solches Gemisch trennen?
2. Schätzen Sie anhand ihrer Kalibrationskurve ab, ob 1-Propanol eventuell schon mit Wasser verunreinigt ist und korrigieren Sie ggf. ihre berechneten Molenbrüche.
3. Vergleichen Sie den gemessenen Wert für den azeotropen Punkt mit dem Literaturwert und diskutieren Sie mögliche Abweichungen. Bedenken Sie bei der Diskussion, dass ihre Werte u.U. nicht unter Standarddruck bestimmt wurden.

VII Materialien

1.

	Wasser	1-Propanol
T _{Siede} (1,013 bar) [K]	373,15	370,55
Dichte (293 K) [g cm ³]	0,9982	0,8035
Massen% am Azeotrop	28,2	71,8
T(Azeotrop) [K]	361,25	
Brechungsindex (293K)	1,3330	1,3850

Literatur: Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed., CRC Press, 1974.

2. Verwendete Chemikalien

Wasser

1-Propanol

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.

P261: Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Versuch P5

Messprotokoll

„Siedediagramm“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name		

Kalibrationskurve:

T(Refraktometer)

Nr.	V(Propanol)/Vges	x(H ₂ O)	n
1	0		
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10	1		

Siedekurve:

	Destillat		Sumpf		
Nr.	n	x(H ₂ O)	n	x(H ₂ O)	T(Siede) [K]
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

Bitte kennzeichnen Sie die Daten der anderen Gruppe!