

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 15	Version 2015
Kurzbezeichnung: Siedediagramm	

Siedediagramm binärer Systeme

Grundlagen

Folgende Begriffe und Gesetzmäßigkeiten sind zu erarbeiten:

Phasendiagramme, GIBBSsches Phasengesetz, Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht, Siedetemperatur, Siedediagramm, Siedekurve, Kondensationskurve, Konode, Raoult'sches Gesetz, ideale, reale, azeotrope Mischungen, Destillation, Rektifikation, theoretische Böden; Brechungsindex, Refraktometrie, Refraktometer

Fragen

- Wie sind die Vorgänge bei der fraktionierten Destillation anhand des Siedediagramms zu beschreiben?
- Welchen Verlauf nimmt die fraktionierte Destillation bei Systemen mit einem azeotropen Punkt im Siedediagramm?
- Wie wirkt sich der Druck auf das Siedediagramm aus?
- Welchen qualitativen Schluss lässt der Typ des Siedediagramms auf die Mischungswärme bei der Bildung der flüssigen Mischphase zu?
- Was versteht man unter einem Azeotrop? Nennen Sie ein Beispiel und erstellen Sie dafür ein Siedediagramm!

Aufgabe

Das Siedediagramm eines Zweistoffsystems ist experimentell zu bestimmen.

Versuchsaufbau

ABBE-Refraktometer:

Natriumdampflampe mit Vorschaltgerät

Thermostat, Leinenläppchen,

Siedeapparatur mit Heizung, 2 Büretten (50 ml), 10 Flaschen (50 ml),

Temperatursensor mit Gerät, 2 Trichter, 1 Tropfpipette, Proberöhrchen, 1 Petrischale,

Lösungen: Methanol, Isopropanol

Durchführung

Zur Temperierung des Refraktometers wird der Thermostat (Temperatur wurde bereits auf 20 °C eingestellt!) angeschaltet (**Kühlwasser nicht vergessen! - Kühlwasservorlauf-Hahn öffnen !**) und die Temperatur im Doppelprisma des Messgerätes kontrolliert.

Es werden mit Hilfe der Büretten jeweils 9 Mischungen aus CH_3OH - $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ mit 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 Vol.-% Methanol hergestellt. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 20 ml. Dazu wird die Raum- und Lösungstemperatur notiert. Der Brechungsindex der Ausgangskomponenten (der reinen Komponenten) und von mindestens 4 Mischungen (20, 40, 60, 80 Vol.-%) werden mit dem ABBE- Refraktometer bestimmt.

Während die Brechungsindizes der Ausgangsmischungen bestimmt werden, kann bereits mit den Siedeexperimenten begonnen werden. Dazu wird das Siedegefäß mit Hilfe der Injektionsspritze gefüllt. Das geschieht, indem man mit fest aufgesetzter Kanüle ca. 15 ml der zu untersuchenden Mischung aus der Flasche in die Spritze saugt, anschließend die Kanüle (von oben durch den Kühler) durch die Öffnung im Glasboden der Siedeapparatur vorsichtig bis in den Siederaum einführt, und unter gleichmäßigen Druck den Inhalt in die Siedeapparatur spritzt.

Der Wechselstromsteller ist mit dem grünen Kippschalter einzuschalten. Nach einer kurzen Einlaufphase (Zahlen im Display schwanken nur noch geringfügig!) ist mit Hilfe des Drehknopfes durch vorsichtige Rechtsdrehung im rechten Anzeigefenster für den Heizstrom ein Zahlenwert von **1,4 A (nicht höher!)** einzuregulieren und während des gesamten Versuches zu kontrollieren bzw. erforderlichenfalls zu korrigieren! Anschließend ist der Temperatursensor mit dem Gummistopfen mittig und auf Höhe des seitlichen Ablassstutzens so in die Apparatur einzusetzen (Siehe Abb. 2 Siedeapparatur).

Nun wird solange erhitzt, bis sich am Temperatursensor die Siedetemperatur konstant eingestellt hat. Die ersten Kondensattropfen (1. Füllung des Ablassrohres), die sich im seitlichen Rohransatz über dem oberen Entnahmehahn ansammeln, werden verworfen (Rückstandsflasche!), weil sie noch nicht der Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen. Nach mindestens 5 min konstanten Siedens erfolgt die Probenahme und die Erfassung der Siedetemperatur. Sowohl Kondensat als auch Flüssigkeitsrückstand (in die Petrischale entleeren und zugedeckt abkühlen lassen!) werden der Apparatur entnommen und refraktometriert.

Der Temperatursensor wird mit den Siedetemperaturen der reinen Ausgangskomponenten (Methanol und Isopropanol) kalibriert, die ebenfalls bestimmt werden.

Verbleibende Flüssigkeitsreste sind in einer dafür bereitgestellten Flasche zu sammeln !

Büretten und Siedeapparatur nicht mit Wasser auswaschen !

Zur Handhabung des Refraktometers (vgl. Abb. 1):

Das Oberteil des Refraktometers wird aus der Arbeitstellung nach vorn gekippt. Durch Linksdrehen des Prismengriffes wird der Prismenkörper geöffnet und der

obere Teil bis zur waagerechten Lage der Meßfläche nach unten geneigt. Falls erforderlich werden beide Prismenflächen mit dem Leinenläppchen und etwas Flüssigkeit sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Mit Hilfe der Pipette werden nun einige Tropfen der Meßprobe auf die Prismenfläche gebracht, bis diese vollständig benetzt ist. Durch Rechtsdrehen des Prismengriffs ist der Prismenkörper zu schließen. Nach der Beschickung mit der Meßflüssigkeit wird das Refraktometer wieder in Arbeitsstellung gebracht. Der Triebknopf wird auf den Anfang der Meßteilung im Ablesemikroskop eingestellt. Zum Ausgleich der Temperatur ist vor der Messung einige Minuten zu warten. Der Spiegel ist so zu stellen, daß das Licht der Natriumdampfampe die quadratische Öffnung des Beleuchtungsprismas ausfüllt und das Sehfeld im Fernrohrkular hell erscheint. Der Triebknopf wird nun langsam nach größeren Werten auf der Meßskala (linker Tubus) gedreht, bis das Sehfeld (rechter Tubus) von unten her dunkel wird. Dann wird der Farbsaum zwischen beiden Halbfeldern durch Drehen am Rändelknopf zum Verschwinden gebracht. Die jetzt scharfe Grenzlinie wird durch weiteres Drehen am Triebknopf auf den Schnittpunkt des Strichkreuzes eingestellt und das Meßergebnis links auf der Meßskala abgelesen. Vor dem Wechsel der Flüssigkeitsprobe sind die Innenflächen des Prismenkörpers zunächst wieder mit dem Leinenläppchen sorgfältig zu reinigen.

Auswertung

Die Auswertung muss mit Hilfe eines Computers und sollte zweckmäßigerweise mit einem Tabellenkalkulationsprogramm (z.B. Excel) erfolgen.

Die bei der Versuchsdurchführung im Messprotokoll notierten Messergebnisse sind in Form einer Tabelle zusammenzufassen.

Diese enthält:

- die Volumenbrüche der Komponenten für die Ausgangsmischungen
- die Gleichgewichtsvolumenbrüche und Molenbrüche der beiden koexistierenden Phasen
- die Brechungsindizes der reinen Komponenten einschließlich der Literaturwerte
- die Brechungsindizes für Kondensate und Rückstände
- die gemessenen Siedetemperaturen

Zur Auswertung werden die Dichten beider Komponenten für die jeweilige Lösungstemperatur benötigt. Sie können über die Beziehung

$$\rho_T = \rho_{20^\circ\text{C}} (1 - \gamma(\vartheta - 20^\circ\text{C})) \quad (\gamma: \text{thermischer Volumenausdehnungskoeffizient})$$

$$\text{mit } \rho_{20^\circ\text{C}} = 792 \text{ kg/m}^3 \quad \text{und } \gamma = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ für } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\text{und } \rho_{20^\circ\text{C}} = 785 \text{ kg/m}^3 \quad \text{und } \gamma = 9,94 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ für } \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \text{ erhalten werden.}$$

Zur Ermittlung der Mischungszusammensetzungen nach dem Sieden werden zunächst die Brechungsindizes der reinen Komponenten und der Ausgangsmischungen über die zugehörigen Volumenbrüche einer der Mischungskomponenten aufgetragen. Da die Brechungsindizes bei konstanter Temperatur und bei konstanter Wellenlänge des Lichtes eine eindeutige Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeiten sind,

erhält man dadurch eine Kalibrierkurve für das Refraktometer, mit deren Hilfe die unbekanntes Gleichgewichtszusammensetzungen der Flüssigkeits- und Gasphase bestimmbar sind.

Bei der Verwendung von Excel geschieht dies wie folgt:

- Erstellen der Geraden zur Kalibrierung des Refraktometers

Die Spalten "**Vol-%-Isopropanol**" (oder "**Vol-%-Methanol**") und "**n₂₀**" als Datenquelle markieren und der Button **Diagramm-Assistent** oder über Anklicken von **Einfügen** und **Diagramm** in der oberen Menüleiste und dem anschließenden Auswählen eines **Punkt (XY)** unter **Diagrammtyp**, die bereits markierte nur-Punkte-Variante auswählen, 2x auf **WEITER**, dann Diagrammtitel und Achsenbeschriftung vornehmen, neues Blatt auswählen, benennen und mit **Fertig stellen** erhält man die später auszudruckende Abbildung.

Mit dem Mauszeiger auf den grauen Hintergrund gehen, doppelklicken, unter "**Fläche**" - **keine** auswählen und mit OK bestätigen. Dann mit dem Mauszeiger auf einen Messpunkt, Klick mit der rechten Maustaste, **Trendlinie hinzufügen** auswählen, (bereits markierten Typ **linear** nicht verändern) auf **Optionen**, in die Kästchen **Gleichung** und **Bestimmtheitsmaß** Häkchen setzen und OK klicken. In der Abbildung erscheinen die Geradengleichung und der Korrelationsfaktor der Ausgleichsgeraden (ein Maß für die Fehler!)

- Berechnung der Volumen-Anteile

Mit Hilfe dieser Funktionsgleichung können dann, (nach entsprechender Umstellung nach x) aus den ermittelten Messwerten die Vol-%-Anteile einer der beiden Komponenten errechnet werden.

Mit Excel geschieht das wie folgt:

1. Zelle der Spalte "**aus n₂₀ ermittelte Vol-%**" anklicken, = eingeben, dann die Parameter der Funktionsgleichung eingeben (Klammersetzung beachten!), nach ENTER erscheint der 1. errechnete Wert in dieser Zelle. Mit dem Mauszeiger auf die rechte untere Ecke der Zelle, linke Maustaste gedrückt halten und die restlichen Werte der Spalte ausfüllen durch Ziehen des Mauszeigers bis auf die gewünschte Zelle.

In gleicher Weise erfolgen, nach Eingabe der notwendigen Umrechnungsparameter für den Masseanteil und des Molenbruches, die Berechnungen der noch nicht ausgefüllten Spalten.

- Erstellen der Rückstandskurve im Siedediagramm

Bei der Aufstellung des Siedediagramms wird auf der Ordinate (Y-Achse) die Siedetemperatur und auf der Abszisse (X-Achse) der Molenbruch einer Komponente beider im Gleichgewicht stehenden Phasen abgetragen. Hierzu sind die ermittelten Siedetemperaturwerte zu markieren und in die rechts neben der "Rückstand"-Spalte (errechneter Molenbruch) zu kopieren. Wenn beide Spalten mit den darzustellenden Messwerten markiert sind, dann auf den Button **Diagramm-Assistent** usw..... wie bereits oben beschrieben bis die Abbildung (mit Achsenbeschriftung und Diagrammtitel auf weißem Hintergrund) erscheint. Eine erforderliche Achsenskalierung lässt sich vornehmen, indem der Mauszeiger auf die entsprechende Achse gebracht und nach einem

Doppelklick öffnet sich ein Dialogfeld, in dem **Skalierung** auszuwählen ist und die optimalen Zahlenwerte eingegeben werden. In gleicher Weise ist die X-Achse zu skalieren (Max-Wert = 1).

- Einfügen der Kondensatkurve

Um die Kurve für Messwerte des Kondensates in die gleiche Abbildung zu bringen sind folgende Schritte durchzuführen: Spalte "**Kondensat**" und "**Siedetemperatur**" markieren (Strg-Taste verwenden, wenn Spalten nicht nebeneinander liegen!), rechte Maustaste, **kopieren**, auf zuvor erstelltes Diagrammblatt wechseln, in der oberen Menüleiste **Bearbeiten, Inhalte einfügen** auswählen.

Im neu geöffneten Dialogfenster müssen folgende Einstellungen **vor** Ok-Bestätigung eingestellt sein: **neue Datenreihe, Spalten** und **Rubriken (x-Achsenwerte) in erster Spalte** (Häkchen setzen!). Ein zweiter Konodenverlauf mit Messpunkten wird nach Bestätigung mit OK im Diagramm sichtbar.

Für das Hinzufügen des wahrscheinlichen Verlaufes der Siede- und Kondensationskurve (als Trendlinien) sind folgende Schritte an beiden Messwertkurven durchzuführen:

Mit dem Mauszeiger auf einen der dargestellten Messpunkte, klick mit der **rechten** Maustaste, **Trendlinie** hinzufügen und **Polynomisch** auswählen. Durch Erhöhen oder erforderlichenfalls wieder Erniedrigen des Grades, ist eine der Theorie optimal entsprechende Form der Siedekurve zu ermitteln, wobei die dargestellte Trendkurve immer durch die Siedetemperaturen der reinen Komponenten verlaufen sollte.

Falls die errechneten Messpunkte aufgrund von ungenau ermittelten Messwerten aus dem optimalen Kurvenverlauf **deutlich** als "Ausreißer" erkennbar sind, so sollten diese aus dem Kurvenverlauf der Messwertkurve eliminiert werden (Datensatz kopieren, dann den Messwert in der Datentabelle löschen und Trendlinie erneut hinzufügen), um insgesamt einen besseren Siedekurven- und Kondensatkurvenverlauf zu erreichen.

Abschließend ist das erhaltene Diagramm zu diskutieren.

Literatur: G.Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie (1985);
Abschnitt 2.5.6 Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen
zwischen Flüssigkeit und Dampf

T. Engel , P. Reidl: Physikalische Chemie, Penson, Kapitel 9.1. – 9.4.

P.W. Atkins, Physikalischen Chemie, Kapitel 8.2 Zweikomponentensysteme

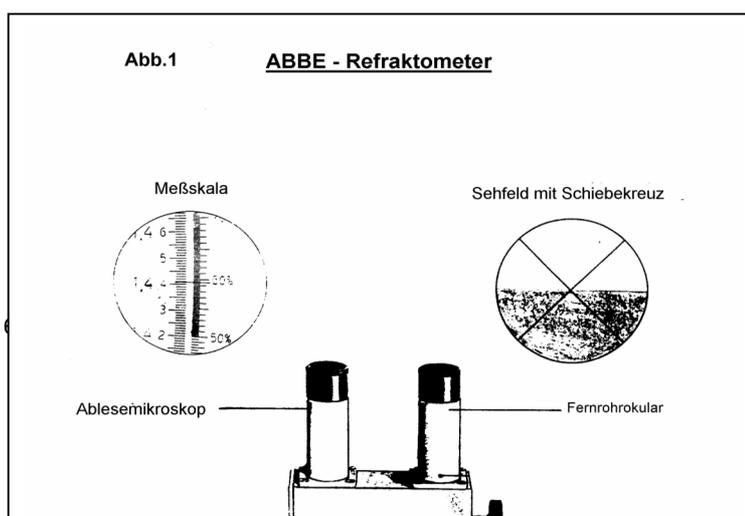


Abb. 2 Siedeapparatur

