

Übung C: Siedediagramm eines binären Gemisches

Bestimmung der azeotropen Zusammensetzung von Cyclohexan und Isopropanol

Schwaiger Stefan 01606082 s.schwaiger@student.tugraz.at

Stüwe Teja 01624684 tejastuewe@gmx.at

Siedediagramme

1 Aufgabenstellung & Versuchsaufbau

Es soll eine Siedediagramm eines binären Gemisches von Cyclohexan und Isopropanol erstellt werden. Dazu wurden im Labor 9 Mischungen mit unterschiedlichem Molenbruch hergestellt. Es wurde die Brechzahl n vor der Destillation ($n(l)$) sowie die des Kondensats ($n(g)$) der unterschiedlichen Mischungen mit einem Abbe-Refraktometer gemessen und anschließend mittels Destillation die Siedetemperatur bestimmt.

Aus den Messwerten wurde eine Eichkurve zur Berechnung der Zusammensetzung der Gasphase und ein Diagramm der Verteilungskoeffizienten, welches zur Ermittlung der azeotropen Zusammensetzung dient, erstellt. Zudem wurde ein Siedediagramm und ein McCabe-Thiele-Diagramm erstellt.

Durchführung des Versuches im Labor und Auswertung der Daten erfolgt laut Skriptum. Zur Bestimmung der Siedepunkte wurde eine Destillationsapparatur wie im folgenden Bild verwendet:

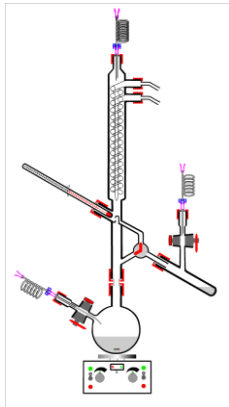


Abbildung 1: Versuchsaufbau: Destillationsapparatur¹

2 Auswertung

2.1 Berechnung der tatsächlichen Molenbrüche

Folgende Formel beschreibt den Zusammenhang zwischen Einwaage, Molmasse und Molenbruch:

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Durch Umformen lässt sich der tatsächliche Molenbruch berechnen:

$$x_A = \frac{g_A M_B}{g_A M_B + g_B M_A}$$

¹http://www.halbmikrotechnik.de/service/chemie/fluessig/presentation_ester/index.htm

Siedediagramme

Tabelle 1: tatsächliche Molenbrüche

Molenbruch A	Molenbruch B
A	B
0	1
0,09706	0,9029
0,2018	0,7982
0,3581	0,6419
0,4959	0,5041
0,5917	0,4083
0,7150	0,2849
0,8386	0,1614
0,93305	0,06695
1	0
Cyclohexan	Isopropanol

2.2 Eichkurve

Zur Erstellung der Eichkurve wurden die gemessenen Brechungsindizes der flüssigen Phase des Gemisches gegen den Molenbruch x_A aufgetragen. Mit der Eichkurve lässt sich eine Geradengleichung erstellen welche zur Berechnung der Zusammensetzung des Gasgemisches dient.

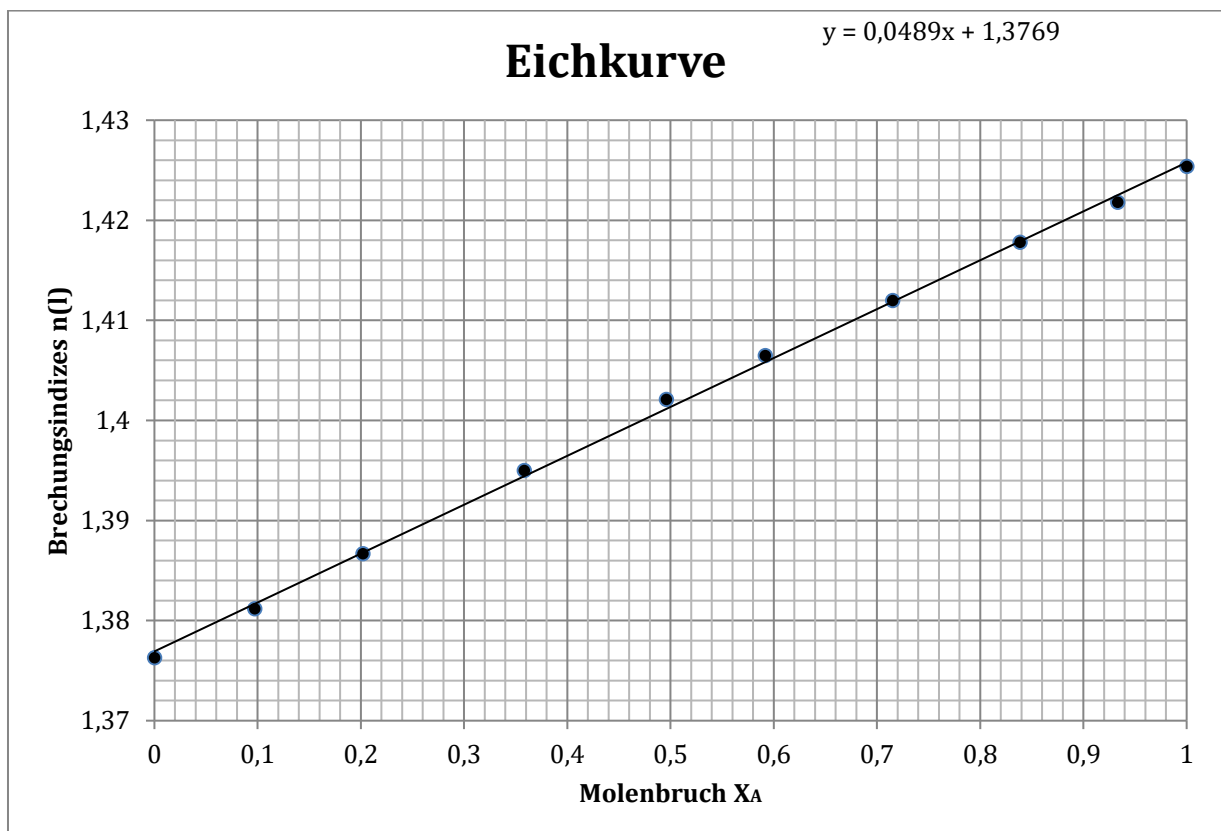


Diagramm 1: Eichkurve

Siedediagramme

2.3 Berechnung der Dampfzusammensetzung

Aus der Eichkurve wurde folgende Geradengleichung abgelesen:

$$y = 0.0489x + 1.3769$$

y = Brechungsindizes der Dampfphase n(g)

x = Zusammensetzung der Dampfphase y_A

durch umformen lässt sich daraus der Zusammensetzung der Dampfphase berechnen:

$$x = \frac{y - 1.3769}{0.0489}$$

Zusammensetzung von Stoff B (y_B) ergibt sich durch:

$$y_B = 1 - y_A$$

Tabelle 2: Brechungsindizes der Gasphase & Dampfzusammensetzung von A bzw. B

Brechung (g)	Dampfzusammensetzung A	Dampfzusammensetzung B
1,3761	0	1
1,3906	0,2801	0,7198
1,3974	0,4192	0,5808
1,4031	0,5358	0,4642
1,4057	0,5890	0,4110
1,4068	0,6114	0,3885
1,4079	0,6339	0,3660
1,4091	0,6585	0,3415
1,4127	0,7321	0,2679
	1	0

2.4 Siedediagramm

Für das Siedediagrammes wurden zwei Kurven erstellt. Zum einen werden die Molenbrüche x_A gegen die gemessenen Siedetemperaturen aufgetragen (blaue Kurve). Zum anderen werden die Dampfzusammensetzungen gegen die Temperaturen aufgetragen (rote Kurve). Der Schnittpunkt der zwei Kurven zeigt den azeotropen Punkt des Gemisches.

Durch graphische Auswertung erhält man am azeotropen Punkt eine Siedetemperatur von 68.1°C und einen Molenbruch x_A von 0.62.

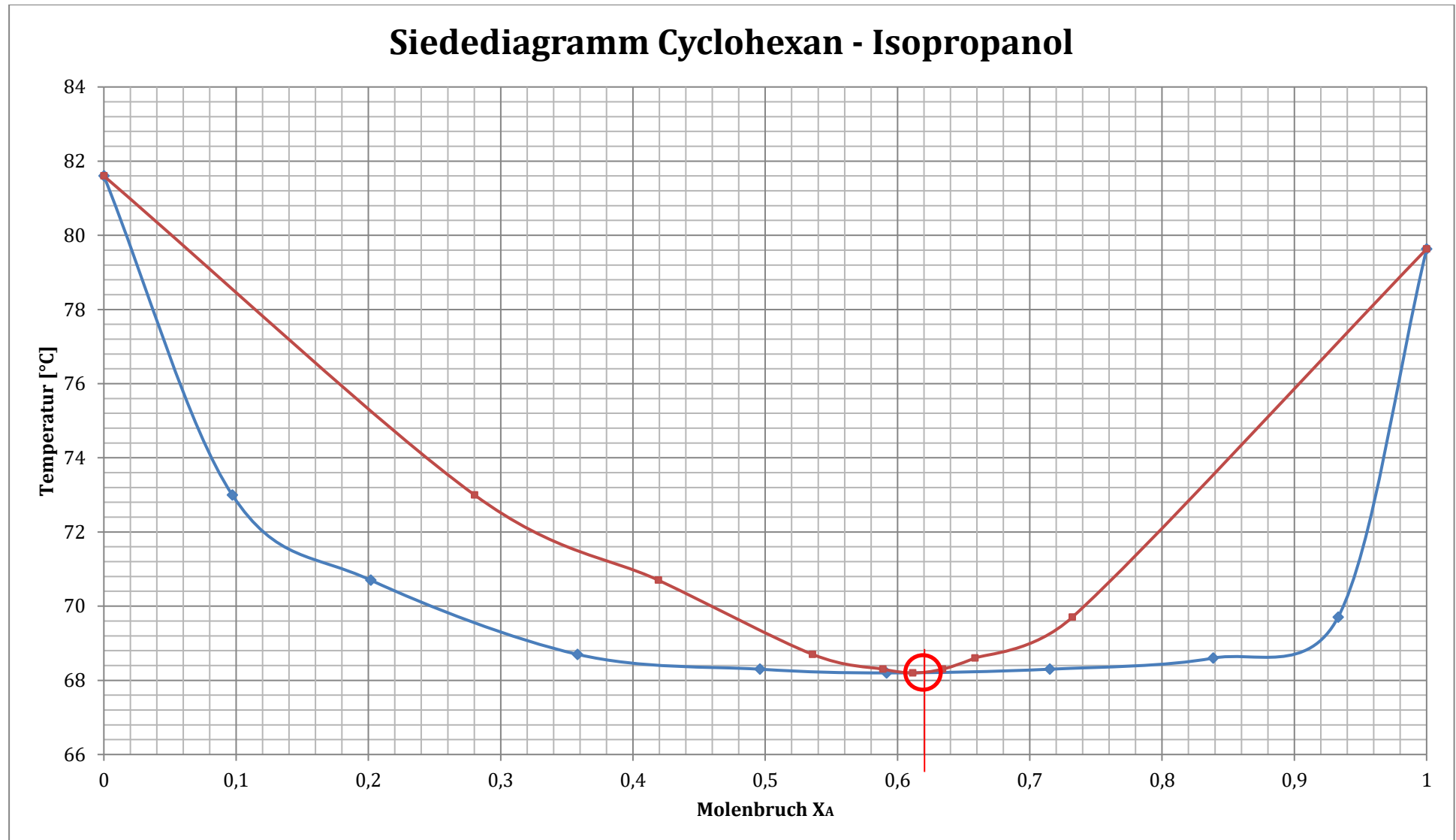


Diagramm 2: Siedediagramm Cyclohexan-Isopropanol & Azeotroper Punkt

2.5 McCabe-Thiele-Diagramm

Das McCabe-Thiele-Diagramm ist eine weitere Darstellung des azeotropen Punktes. Zur Erstellung des Diagrammes wird die Zusammensetzung der Dampfphase y_A gegen die Zusammensetzung der Flüssigen Phase x_A aufgetragen. Dann wird eine Gerade durch die Punkte $x = y$ gezogen. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Geraden stellt den azeotropen Punkt da.

Folgende Zusammensetzung wurde am azeotropen Punkt graphisch ermittelt:

$$x_A = 0.619$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.381$$

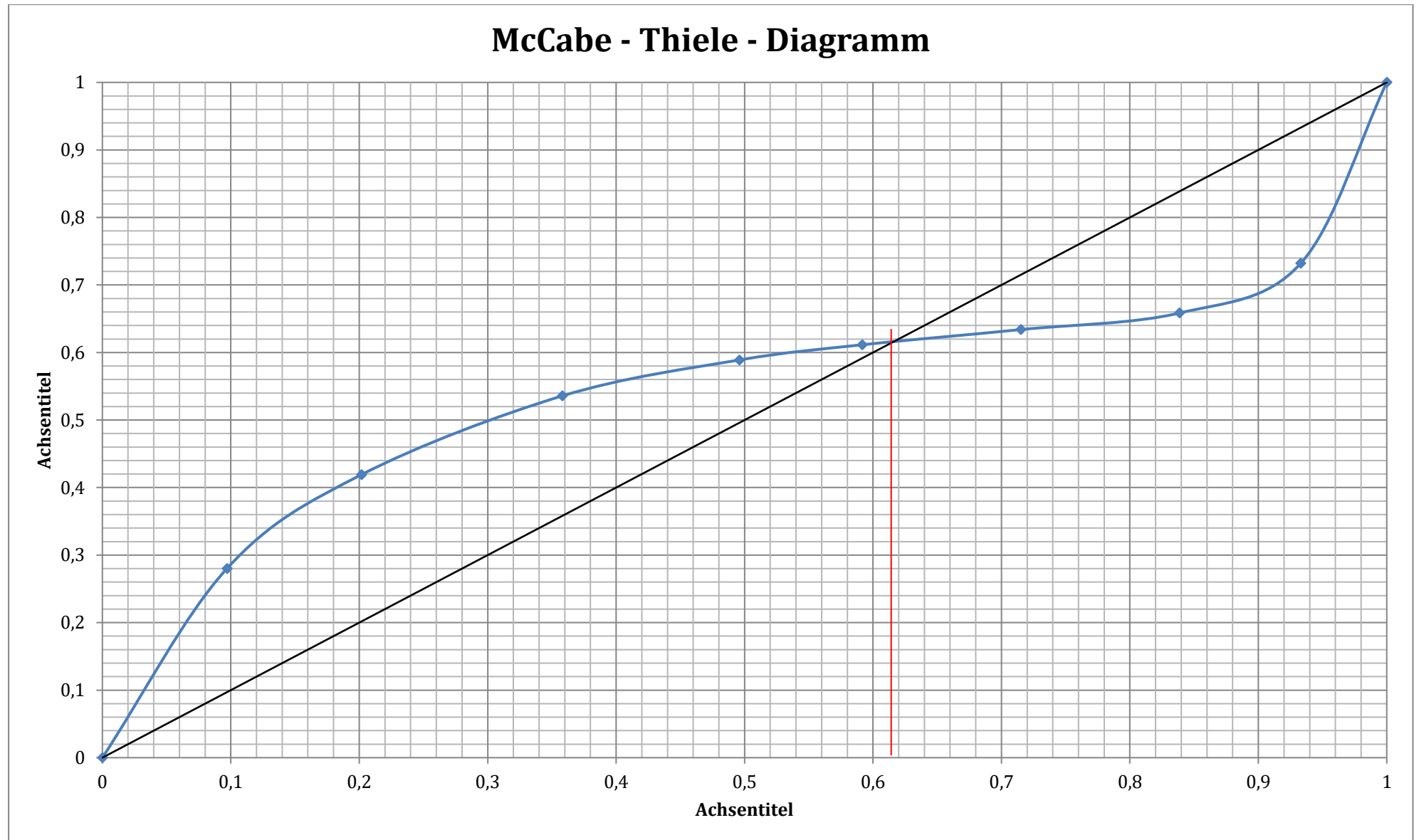


Diagramm 3: McCabe-Thiele-Diagramm & azeotroper Punkt

2.6 Diagramm der Verteilungskoeffizienten

Zuerst wird mit folgender Formel der Verteilungskoeffizient berechnet:

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} \text{ bzw. } K_B = \frac{y_B}{x_B}$$

Tabelle 3: Übersichtstabelle: Molenbrüche, Dampfzusammensetzung, Verteilungskoeffizienten von A bzw. B

Molenbruch A	Molenbruch B	Dampf- zusammen- setzung A	Dampf- zusammen- setzung B	K A	K B
0	1	0	1	0	1
0,09706	0,9029	0,2802	0,7198	2,886	0,7972
0,2018	0,7982	0,4192	0,5808	2,077	0,7276
0,3581	0,6419	0,5358	0,4642	1,496	0,7232
0,4959	0,5041	0,5890	0,4110	1,188	0,8154
0,5917	0,4083	0,6115	0,3885	1,033	0,9516
0,7150	0,2850	0,6340	0,3660	0,8866	1,285
0,8386	0,1614	0,6585	0,3415	0,7852	2,116
0,9330	0,06695	0,7321	0,2679	0,7846	4,001
1	0	1	0	1	0

Im Diagramm wird K_A bzw. K_B gegen den Molenbruch x_A aufgetragen. Am Schnittpunkt kann man die azeotrope Zusammensetzung ablesen.

Es ergeben sich durch graphische Ermittlung folgende Werte für den azeotropen Punkt:

$$x_A = 0.619$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.381$$

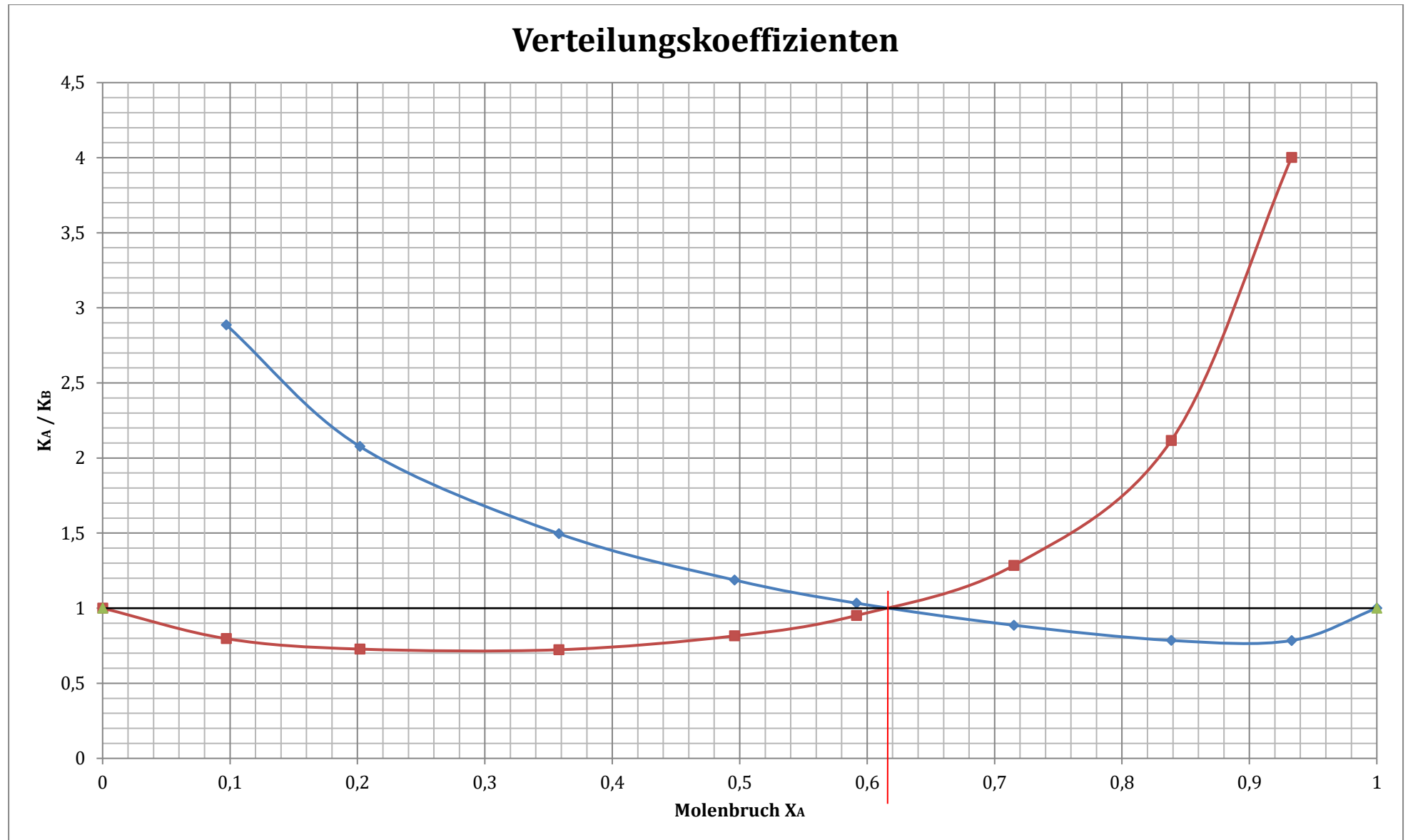


Diagramm 4: Verteilungskoeffizienten & azeotroper Punkt an der Schnittstelle

2.7 Berechnung des azeotropen Punktes anhand von Literaturangaben:

Literaturangaben aus dem „CRC; Handbook of Chemistry and Physics: 48th Edition; 1967 – 1968“:

Isopropanol/Cyclohexan: 67% Cyclohexan, 33% Isopropanol (Gewichtsprozent)

Siedetemperatur Gemisch: 68,6°C

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{100 \text{ g} * 0,67}{84,16 \text{ g} * \text{mol}^{-1}}}{\frac{100 \text{ g} * 0,33}{60,10 \text{ g} * \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} * 0,67}{84,16 \text{ g} * \text{mol}^{-1}}} = \mathbf{0,592}$$

$$x_B = 1 - x_A = \mathbf{0,408}$$

3 Fehlerrechnung:

$$y = 0,0489x + 1,3769$$

$$n(l) = a * x_A + b = 0,0489 * x_A + 1,3769 \rightarrow x_A = \frac{n(l) - 1,3769}{0,0489}$$

Steigung ist mit einem Fehler $\Delta a = 0,000290$ behaftet. Abschnitt b ist mit einem Fehler $\Delta b = 0,000465$ behaftet. Der Fehler des Refraktometers wurde mit $\Delta n(l) = 0,0003$ abgeschätzt. Der Fehler des Thermometers wurde mit $\Delta T = \pm 0,1\text{K}$ angenommen.

$$n(l)_1 = 1,3763 \text{ (niedrigster Wert)}$$

$$n(l)_2 = 1,4254 \text{ (höchster Wert)}$$

Mit Δx_A wird der maximale Fehler der, aus der Eichgeraden ermittelten, Molenbrüche berechnet:

$$\Delta x_A = \frac{n(l)_1 - b}{a} - \frac{n(l)_2 - b}{a} = \frac{n(l)_1 - n(l)_2}{a}$$

$$\Delta x_A = \underbrace{\left| \frac{1}{a} \right|}_{20,45} * \Delta n(l)_1 + \underbrace{\left| -\frac{1}{a} \right|}_{20,45} * \Delta n(l)_2 + \underbrace{\left| \frac{n(l)_2 - n(l)_1}{a^2} \right|}_{20,53} * \Delta a = \mathbf{\pm 0,018}$$

4 Fragen zum Versuch:

Haben Sie ein Hochsiedegemisch oder Tiefsiedegemisch vermessen?

Es handelt sich um ein Tiefsiedegemisch. Die Anziehung der Komponenten miteinander ist somit schwächer als untereinander (=Unteranziehung), dadurch kommt es zur Entmischung. Bei Tiefsiedegemischen ist der Dampfdruck größer als im idealen Fall und der Mischungsvorgang endotherm.

Weshalb sind die Dampfdrücke der Reinkomponenten p_A^* und p_B^* temperaturabhängig?

Weil bei einer Temperaturerhöhung, durch steigern der kinetischen Energie, mehr Teilchen in die Gasphase übergehen. Durch die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Teilchenzahl in der Dampfphase steigt der Dampfdruck bei Temperaturerhöhung.

Gibt es Aktivitätskoeffizienten, die größer als 1 sind und warum?

Es gibt Aktivitätskoeffizienten mit Zahlenwerten von über 1, was bedeutet, dass im Gemisch eine Unteranziehung herrscht. Allerdings gilt, dass je verdünnter die Lösung ist, desto eher geht dieser Wert von beiden Seiten gegen 1.

Wovon hängen die Aktivitätskoeffizienten ab?

Der Aktivitätskoeffizient ist durch das Verhältnis von realem zu idealem Partialdruck gegeben. Eine ideale Lösung hat einen Aktivitätskoeffizienten von 1. Bei Unteranziehung hat der Aktivitätskoeffizient einen Wert >1 , da der Partialdruck der Dampfkomponente größer als bei einer idealen Lösung ist.²

²

https://books.google.at/books?id=jPgiBAAAQBAJ&pg=PA38&lpg=PA38&dq=aktivitätskoeffizient+größer+1&source=bl&ots=GNPopKWUC9&sig=4fpNJ4u_OcOv5Cf0dSLEWAo1hcw&hl=de&sa=X&ved=0ahUKEwj0gOuEgo7XAhXJ1hoKHUE-Dq0Q6AEIYTAH#v=onepage&q=aktivitätskoeffizient%20größer%201&f=false

5 Diskussion & Fehleranalyse

Der graphisch bestimmte Azeotrope Punkt für Cyclohexan und Isopropanol liegt bei 68.1°C und $x_A = 0.62$. Dies kommt dem Literaturwert (*Handbook of Chemistry and Physics, 48th Edition, Autor: Dr. Robert C. Weast*) $x_A = 0,592$ relativ nahe. Die erhaltene Abweichung vom Literaturwert lässt sich auf mögliche ungenaue Einwaagen auf der nicht allzu sensiblen Waage zurückführen sowie aber auch auf die weiteren Messgeräte, bei deren Bedienung sich Fehler eingeschlichen haben könnten, wie zum Beispiel ein nicht gut genug gesäuberter Abbe-Refraktometer woraus verfälschte Brechungsindizes erhalten wurden.

Zudem lässt die durchgeführte graphische Auswertung keine präzise Bestimmung des azeotropen Punktes zu, wurde diese doch lediglich durch Abschätzung durchgeführt.

Des Weiteren kann die Abweichung auf den während der Durchführung herrschenden Außendruck von $982,1 \text{ mbar}$ zurückzuführen sein, der Vergleichswert wurde bei Standardbedingungen angegeben.

Außerdem sind sowohl Isopropanol als auch Cyclohexan beide sehr flüchtige Substanzen, wodurch durch etwas langsamere Handgriffe bereits ein gewisser Anteil verdunstet sein könnte. Auch bei der Messung der Brechindizes zieht sich dieser Fehler weiter, da zusätzlich zu ihrer Flüchtigkeit noch unterschiedlich schnell verdampfen.