



# PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

## Binäres Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht

Gruppe 2.1 (BCUC4)

### Teilnehmer:

Willy Messerschmidt

**Protokollführer:** Willy Messerschmidt

**Datum der Versuchsdurchführung:** 18.06.2020

**Abgabedatum:** 18.07.2020

Merseburg den 18. Juli 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Versuchsziel</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Der Azeotrope Punkt . . . . .	2
2.2	Refraktometrie . . . . .	2
2.3	Die Gibbs'sche Phasenregel . . . . .	3
2.4	Raoult-Dalton'sches-Gesetz . . . . .	4
2.5	Antoine-Gleichung . . . . .	4
2.6	Thermodynamische Konsistenz . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Diskussion und Fazit</b>	<b>12</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>13</b>
	<b>Anhang</b>	<b>14</b>

# 1 Einleitung und Versuchsziel

Die Destillation und Rektifikation von Stoffgemischen ist ein essentielles Trennverfahren in der chemischen Industrie. Um Berechnungen dazu ausführen zu können, muss das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bekannt sein. Eben diese Abhängigkeiten zwischen Temperatur, Druck und den Zusammensetzungen der flüssigen und der Dampfphase soll im Laborversuch, anhand eines binären Gemisches aus Ethanol und Cyclohexan, untersucht werden. Aus den gewonnenen Daten werden das Siede-/Taudiagramm, das Gleichgewichtsdiagramm, die Partialdrücke und die Aktivitätskoeffizienten abgeleitet.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Der Azeotrope Punkt

Ein Azeotrop ist ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten in einem bestimmten Mischungsverhältnis. Die Besonderheit ist, dass sich dieses Gemisch wie ein Reinstoff verhält. Es lässt sich nicht ohne weiteres Destillieren um die Komponenten zu trennen.

### 2.2 Refraktometrie

#### Das Abbe-Refraktometer

Das Abbe-Refraktometer ist ein Messgerät zur Bestimmung des Brechungsindex einer Flüssigkeit. Es ist nach seinem Erfinder Ernst Abbe benannt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 1 dargestellt. Es sind gut die beiden Prismen P1 und P2 zu sehen, zwischen welchen sich der Probenfilm befindet. Das Licht wird gebrochen, sodass ein Horizont entsteht. Auf der einen Seite ist Licht und auf der anderen Seite nicht. Je nach Zusammensetzung der Probe wird das Licht in einem anderen Winkel gebrochen. Dieser Horizont wird an einem Fadenkreuz ausgerichtet. Das Instrument ist so kalibriert, dass die beim Einstellen des Horizontes auf das Fadenkreuz mitbewegte Skala, den Brechungsindex anzeigt. Weil der Brechungsindex auch stark von der Temperatur beeinflusst wird ist das Refraktometer mit einem Thermostaten verbunden.

#### Die Na-D-Linie

Die Messung des Brechungsindex erfolgt bei einer spezifischen Wellenlänge, da diese Einfluss auf den Reflexionswinkel hat. Üblich ist dabei die Verwendung der Wellenlänge 589 nm. Diese entspricht einer spezifischen Wellenlänge im Spektrum des Natriums und kann mit einer Natriumdampflampe erzeugt werden. Bei modernen Refraktometern wird sie durch einen optischen Filter aus dem kontinuierlichen Spektrum einer Glühlampe extrahiert.

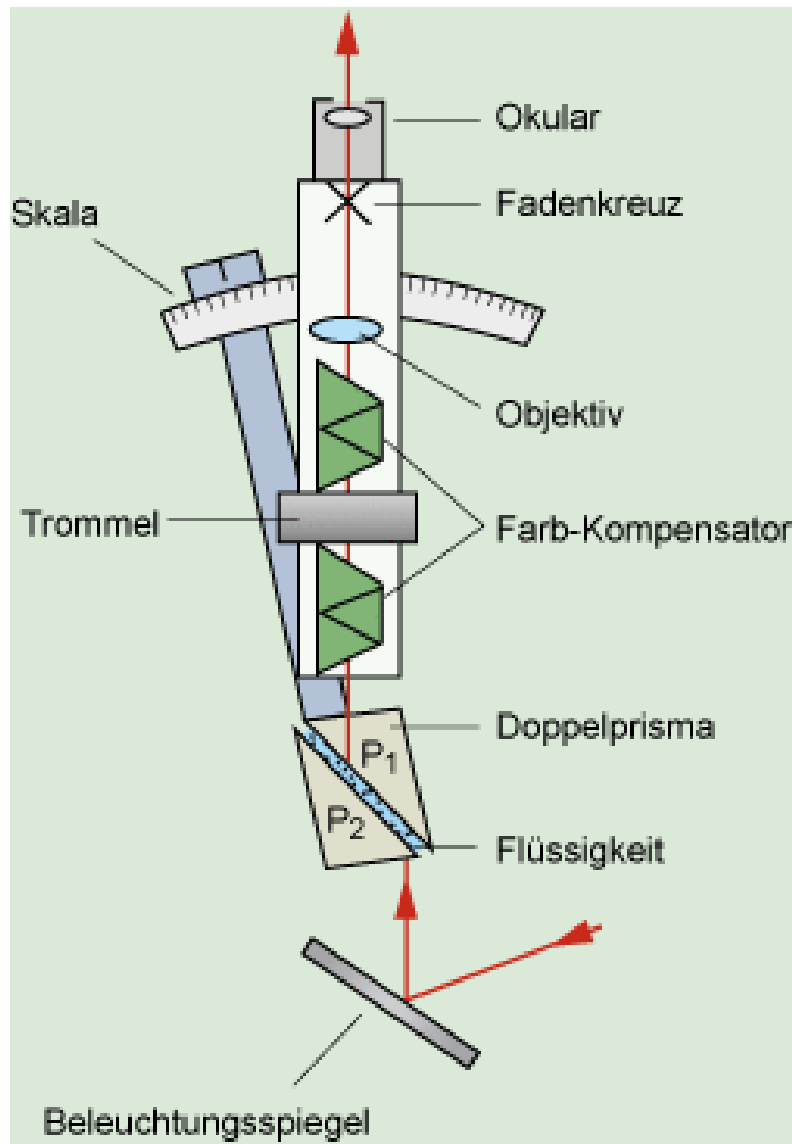


Abb. 1: Funktionsprinzip eines Abbe-Refraktometers [1]

## 2.3 Die Gibbs'sche Phasenregel

Anhand der Gibbs'schen Phasenregel lassen sich die Freiheitsgrade eines Systems berechnen. Die Formel ist in Gleichung (1) dargestellt.  $F$  steht für die Anzahl der Freiheitsgrade,  $N$  für die Anzahl der Komponenten und  $P$  für die Anzahl an Phasen.

$$F = N - P + 2 \quad (1)$$

### Anzahl der Freiheitsgrade

Für das betrachtete System kann nun in die Gibbs'sche Phasenregel eingesetzt werden. Es gibt die Stoffe Ethanol und Cyclohexan. Wir betrachten außerdem ein Zweiphasensystem, mit der flüssigen und gasförmigen Phase. Daraus ergeben sich zwei Freiheitsgrade (vgl. (2)). In der Fachsprache kommt dafür die Bezeichnung „bivariant“ zum Einsatz.

$$\begin{aligned} F &= 2 - 2 + 2 \\ &= \underline{2} \end{aligned} \quad (2)$$

## Variablen des Systems

In Anbetracht der Tatsache dass das System offen gegen die Atmosphäre ist, kann es als isobar angenommen werden. Über die Zusammensetzung der flüssigen Phase kann frei verfügt werden. Die Temperatur stellt sich dementsprechend nach einiger Zeit von selbst ein.

## 2.4 Raoult-Dalton'sches-Gesetz

Das Raoult-Dalton'sche-Gesetz ist aus dem Raoult'schen und dem Dalton'schen Gesetz zusammengesetzt. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur, dem Druck, den Partialdrücken und der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf eines Systems. Zur Beschreibung realer Mischungen bei niedrigen Drücken muss der Aktivitätskoeffizient mit einbezogen werden. Der fertige Zusammenhang ist in Gleichung (3) vermerkt.

$$p_i = x_i^V \cdot p = x_i^L \cdot p_i^0(T) \cdot \gamma_i \quad (3)$$

## 2.5 Antoine-Gleichung

Als Modell zur Beschreibung des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur, wird die Antoine-Gleichung (5) genutzt. Diese basiert auf der Clapeyron-Gleichung (4). Sie ist aber besser zur Beschreibung realer Systeme geeignet, da in ihr ein dritter Stoffparameter C einbezogen wird. Die Antoine-Parameter A, B und C sind für viele Systeme bereits tabelliert. Dabei ist stets auf den temperaturabhängigen Geltungsbereich zu achten.

$$\ln(p^\circ) = A - \frac{B}{T} \quad (4)$$

$$\lg(p) = A - \frac{B}{C + \vartheta[^\circ\text{C}]} \quad (5)$$

## 2.6 Thermodynamische Konsistenz

Thermodynamische Konsistenz sagt nichts weiter aus, als dass keine Widersprüche zu den thermodynamischen Grundgleichungen auftreten. Der Test auf thermodynamische Konsistenz kann mittels der Gibbs-Duhem-Gleichung (6) erfolgen.

$$0 = x_A \cdot \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} + x_B \cdot \frac{d \ln \gamma_B}{dx_B} \quad (6)$$

G<sup>E</sup>-Modelle sind grundsätzlich thermodynamisch konsistent, da sie aus experimentellen Daten abgeleitet wurden.

# 3 Versuchsdurchführung

Der Versuch muss zwingend in einem Abzug durchgeführt werden, weil die verwendeten Stoffe leicht flüchtig, entflammbar und gesundheitsgefährdend sind. Die in Abb. 2 dargestellte Zirkulationsapparatur wurde im ersten Teil des Versuches mit etwa 65 mL reinem Ethanol befüllt. Es ist darauf zu achten, dass alle Hähne verschlossen sind. Die Kühlwasserzufuhr für den Kondensator wurde freigegeben und die elektrische Heizung eingeschaltet. Die an der Heizung anliegende Spannung darf die 180 V nicht übersteigen. Am elektrischen Thermometer wird die Temperatur der siedenden Flüssigphase abgelesen. Vor jeder Probennahme ist auf die Ausbildung des thermischen Gleichgewichtes zu warten und die Heizung abzustellen. Die Probennahme muss anschließend zügig durchgeführt werden. Dazu wird die für diesen Zweck vorgesehene und beschriftete Spritze in den jeweiligen Siphon herab gesenkt und etwa 1 mL der Flüssigkeit angesaugt. Dabei wird die Probe der flüssigen Phase aus dem Siphon 3 und die Probe für die kondensierte Dampfphase aus dem Siphon 4 gezogen. Anschließend ist das entfernte Volumen an Flüssigkeit durch eine entsprechende Menge der jeweils weniger enthaltenen Komponente zu ersetzen. Zu Anfang liegt reiner Ethanol vor, weswegen nach jeder Probennahme Cyclohexan zugegeben wird. Um den azeotropen Punkt zu umgehen, wird das Ethanol-Cyclohexan-Gemisch nach der 7. Messung abgelassen und durch reines Cyclohexan ersetzt. Die Zirkulationsapparatur muss gründlich mit Druckluft ausgeblasen werden um Rückstände herauszuspülen, bevor das Cyclohexan eingefüllt werden kann. Das Vorgehen ist analog zu dem beim Ethanol. Die gezogenen Proben werden mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers auf ihren Brechungsindex untersucht. Dazu wird die Lampe des Refraktometers eingeschaltet und die Probe in das dafür vorgesehene Loch am Probenträger eingespritzt. Mit Hilfe des rechten Stellrades und dem Blick durch das rechte Okular, wird ein klarer und möglichst scharfer Horizont am Fadenkreuz eingestellt. Durch das linke Okular kann dann der Brechungsindex an der entsprechenden Skala abgelesen werden. Die Werte für den Brechungsindex von Flüssig- und Dampfphase werden zusammen mit der abgelesenen Gleichgewichtstemperatur in Tabellenform notiert. Die Rohdaten dieses Versuches sind zusammen mit den Berechnungsergebnissen auf dem Vordruck im Anhang einzusehen. Die Abfälle sind in einen Sammelbehälter zu entsorgen. Nach Beendigung aller Messungen wird die Anlage heruntergefahren. Außerdem muss die Zirkulationsapparatur wieder entleert und ausgeblasen werden.

## Geräte und Gemikalien

### Geräte

- Zirkulationsapparatur
- elektronisches Thermometer
- Messzylinder für 100 mL
- Abbe-Refraktometer

- Thermostat
- Spritzen mit Volumina zwischen 2 mL und 10 mL
- entsprechend lange Kanülen
- Bechergläser
- Abzug
- Trockenturm
- Stelltransformator

### **Chemikalien**

- Ethanol
- Cyclohexan

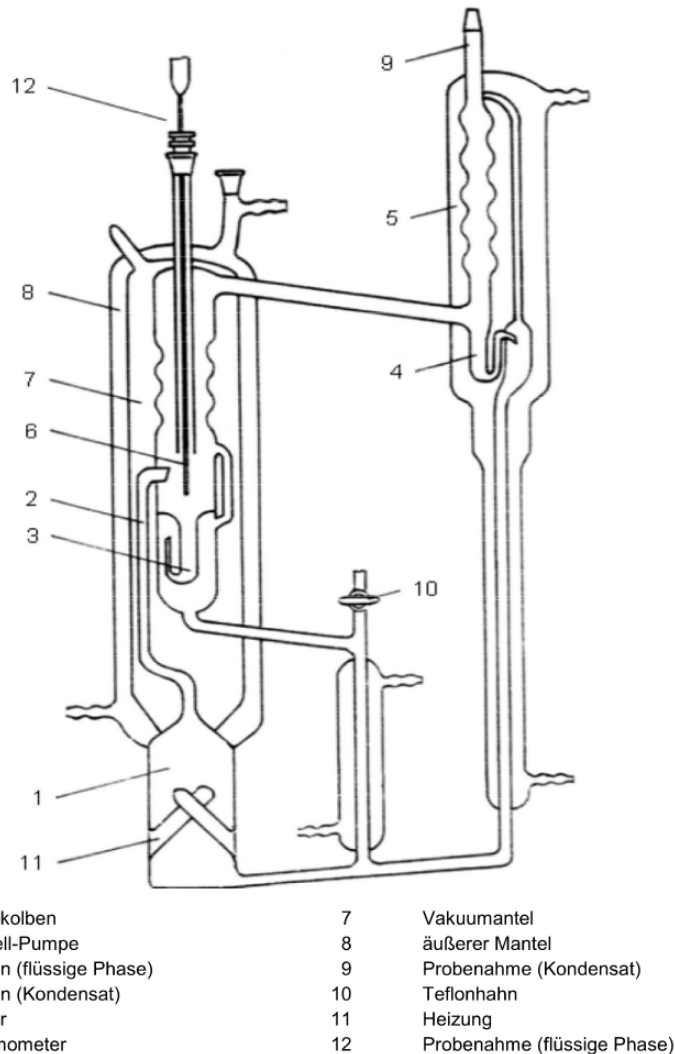


Abb. 2: Beschrifteter Aufbau der Zirkulationsapparatur mit Legende

## 4 Ergebnisse

Die Umrechnung des gemessenen Brechungsindex in die Anteile an Ethanol und Cyclohexan, erfolgt anhand der gegebenen Kalibrierung. Aus den Kalibrierdaten wird dazu eine polynomische Regressionsfunktion zweiten Grades ermittelt, anhand welcher sich durch Einsetzen der Werte für den Brechungsindex, der Anteil an Ethanol berechnen lässt. Eine Beispielrechnung dazu ist als Gleichung (8) nachfolgend aufgeführt. Die Berechnungsergebnisse sind in der Tabelle auf dem Vordruck eingetragen. Die Berechnung des Anteils des zweiten Stoffes Cyclohexan ist anhand der Gleichung (9) nachzuvollziehen.



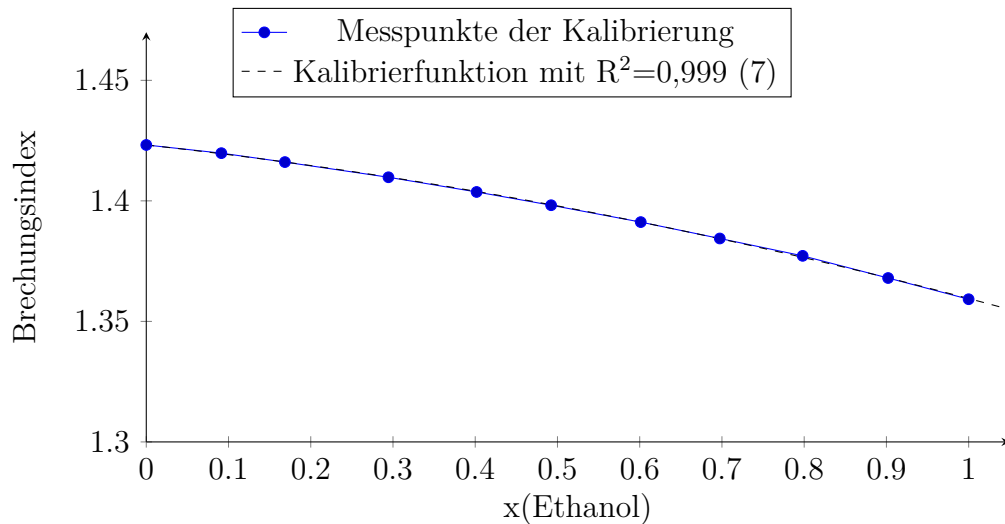


Abb. 3: Kalibriergerade für Brechungsindex und Ethanolanteil

$$f(x) = y = -0,0262541672 \cdot x^2 - 0,0374560519 \cdot x + 1,4232079871 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} x_{(\text{EtOH})} &= -1,9045 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \sqrt{-1,0502 \cdot 10^{19} \cdot (SW - 1,4366)} - 374560519 \right) \\ &= -1,9045 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \sqrt{-1,0502 \cdot 10^{19} \cdot (1,361 - 1,4366)} - 374560519 \right) \\ &= \underline{0,983} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} x_{(\text{C}_6\text{H}_{12})} &= 1 - x_{(\text{EtOH})} \\ &= 1 - 0,983 \\ &= \underline{0,017} \end{aligned} \quad (9)$$

Die Berechnung der Dampfdrücke der Komponenten bei der entsprechenden Temperatur beruht auf der Antoine-Gleichung. Die benötigten Antoine-Parameter sind im Anhang der Praktikumsanleitung gegeben. Die Gleichung (10) enthält eine Beispielrechnung für den Dampfdruck des Ethanols bei 73,456 °C.

$$\begin{aligned} \lg(p^0) &= A - \frac{B}{C + \vartheta} \\ p^0 &= 10^{A - \frac{B}{C + \vartheta}} \\ &= 10^{7,77534 - \frac{1892,02}{249,47 + 73,456 \text{ °C}}} \\ &= \underline{82,480 \text{ kPa}} \end{aligned} \quad (10)$$

Aktivitätskoeffizienten für die Komponenten Ethanol und Cyclohexan können über eine erweiterte Form des Raoult-Dalton'schen Gesetzes bestimmt werden. Für die Berechnung ist unter anderem auch der Umgebungsdruck wichtig. Dieser

wurde am Präzisions-Quecksilberbarometer abgelesen und unter Zuhilfenahme des Programmes BARO korrigiert. Das Ergebnis für den wahren Luftdruck zu dieser Zeit im Labor lautet 99,84 kPa. Die Gleichung (11) enthält das entsprechende Rechenbeispiel für einen Aktivitätskoeffizienten des Ethanol.

$$\begin{aligned}
 x_1^V \cdot p &= x_1^L \cdot p_1^0(\vartheta) \cdot \gamma_1 \\
 \gamma_1 &= \frac{p \cdot x_1^V}{p_1^0 \cdot x_1^L} \\
 &= \frac{99,84 \text{ kPa} \cdot 0,818}{82,480 \text{ kPa} \cdot 0,983} \\
 &= \underline{1,007}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Die Partialdrücke der Komponenten lassen sich vermittle des Dalton'schen Gesetzes berechnen. Eine Beispielrechnung ist dafür in Gleichung (12) aufgeführt.

$$\begin{aligned}
 p_1 &= x_1^V \cdot p \\
 &= 0,818 \cdot 99,84 \text{ kPa} \\
 &= \underline{81,675 \text{ kPa}}
 \end{aligned} \tag{12}$$

Die berechneten Ergebnisse sind in den Abbildungen 4, 5 und 6 in Diagrammen dargestellt. Die Grafiken enthalten außerdem die idealen theoretischen Kurvenverläufe wie sie durch das Programm VLE erzeugt wurden. Das isobare Siede-/Tau-Diagramm in Abb. 4 zeigt auf, dass die berechneten Werte im Verlauf der theoretischen Siede- und Taulinie sehr nahe kommen. Es fallen keine offensichtlichen Ausreißer auf. Daher kann auch der, durch den Schnittpunkt der theoretischen Linien aufgezeigte, azeotrope Punkt als bestätigt angesehen werden. Dieser befindet sich etwa bei 65 °C und  $x_2^L = 0,55$ . Das Gleichgewichtsdiagramm der Abb. 5 stellt den Anteil des Cyclohexans in Gas- und Flüssig-Phase gegenüber. Die Messpunkte liegen sehr nah am theoretischen Verlauf nach dem modifizierten UNIFAC-Modell. Daher sind die Messdaten als gut brauchbar zu bewerten. Der Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve markiert wiederum den azeotropen Punkt bei  $x_2^L = 0,55$ . Diese Erkenntnis deckt sich mit der aus dem isobaren Siede-/Tau-Diagramm.

Die berechneten Aktivitätskoeffizienten wurden in der Abb. 6 graphisch aufbereitet, indem sie über dem Anteil von Cyclohexan in der Flüssig-Phase aufgetragen wurden. Auch hier stellen die durchgezogenen Linien den erwarteten Verlauf dar. In dieser Darstellung sind bereits deutliche Abweichungen zu erkennen. Da wären zum Beispiel die Aktivitätskoeffizienten des Cyclohexans am linken Rand. Der erste blaue Punkt liegt richtigerweise im Nullpunkt des Koordinatensystems. Wenn kein Cyclohexan im System ist kann es auch keine Aktivität besitzen. Der zweite blaue Punkt könnte dafür aber als Ausreißer bezeichnet werden, wenngleich er dem vorgegebenen Trend folgt, ist er doch sehr weit von der, sonst gut angenäherten, idealen, blauen Kurve entfernt. Ähnlich verhält es sich mit den Aktivitätskoeffizienten des Ethanol bei hohen Cyclohexan-Konzentrationen.

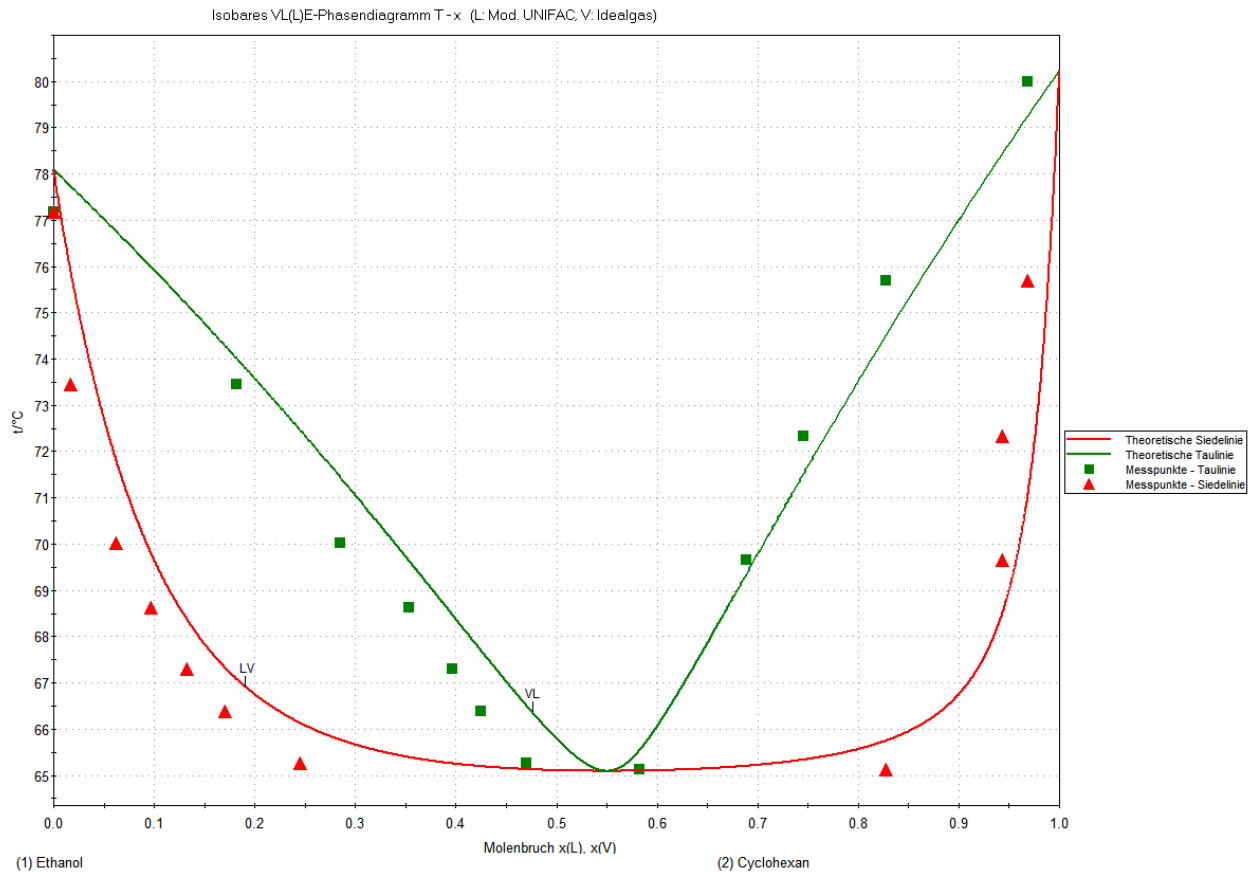


Abb. 4: Isobares Siede-/Tau-Diagramm

Sie folgen im allgemeinen dem Trend, weichen aber zunehmend weiter von der erwarteten Position ab. Die Aktivitätskoeffizienten weichen besonders bei niedrigen Konzentrationen von den Idealwerten ab.

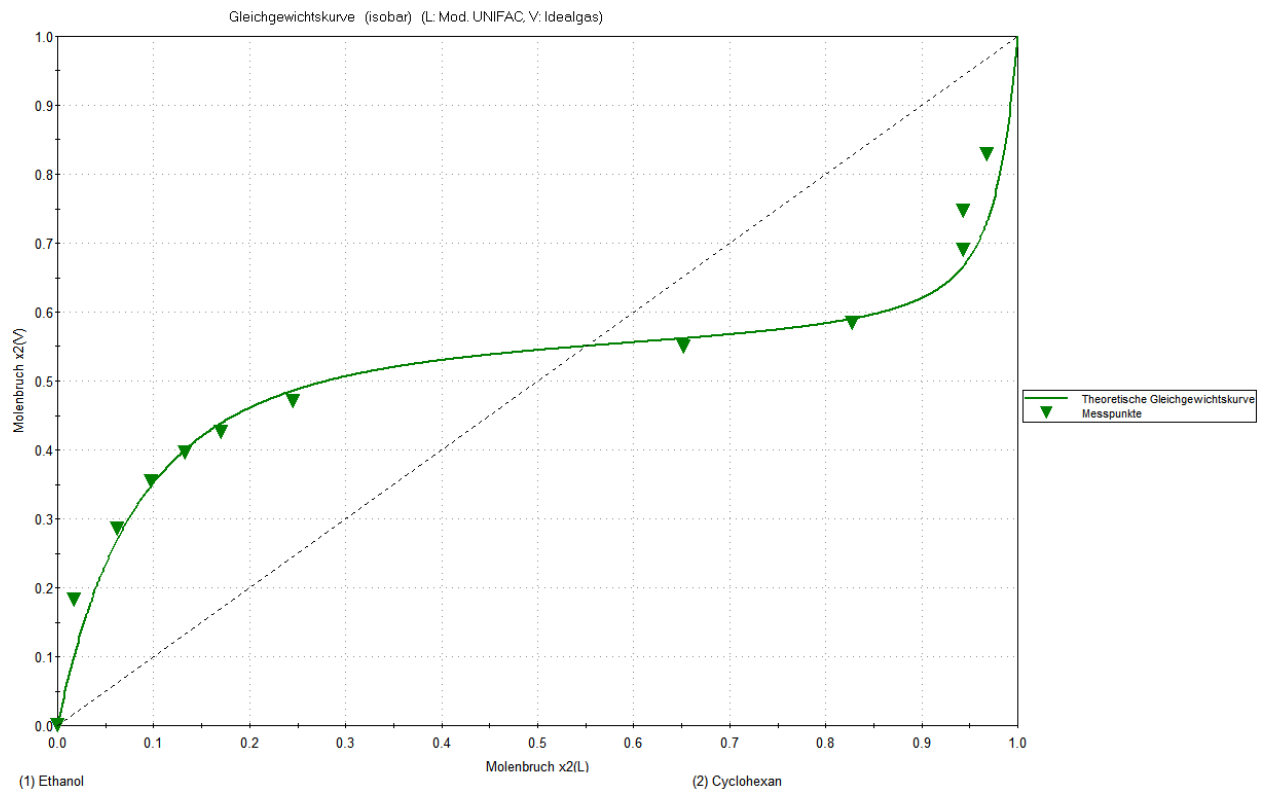


Abb. 5: Gleichgewichtsdiagramm

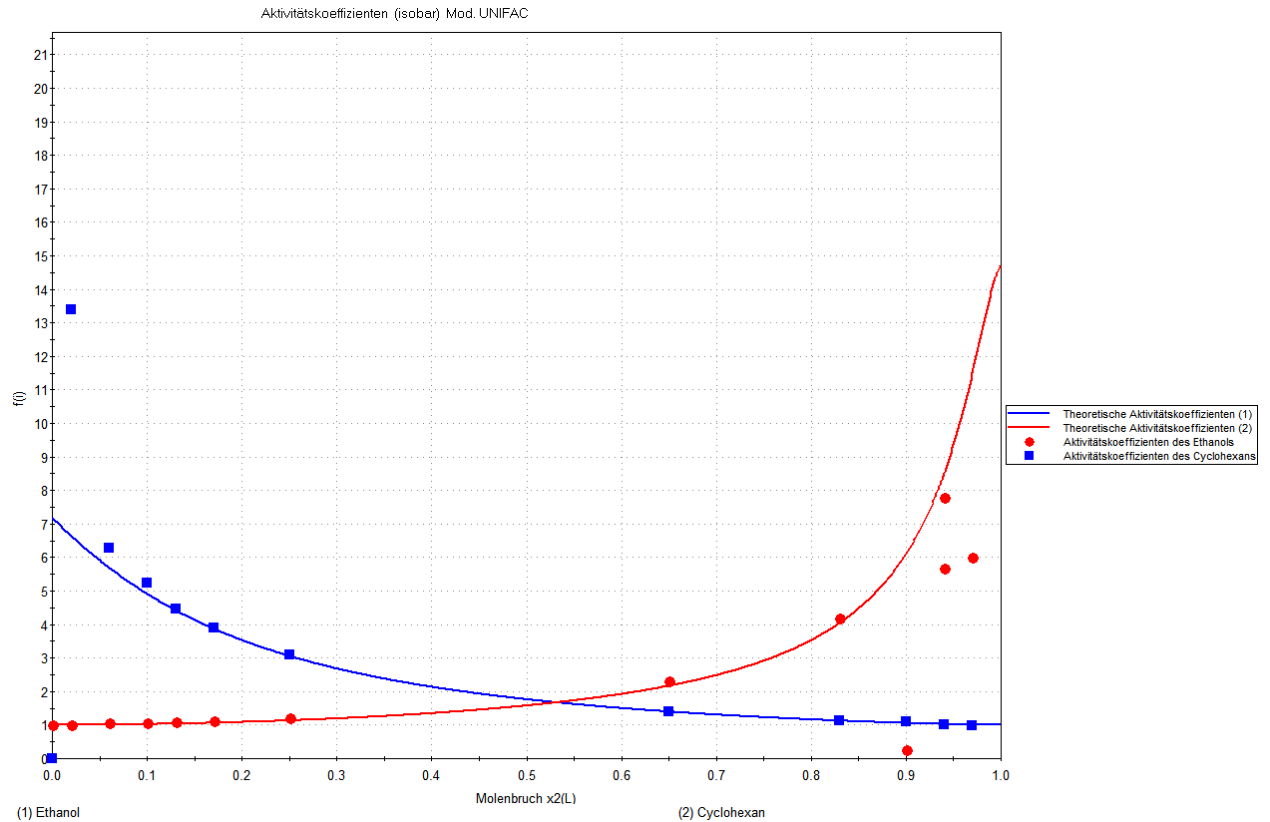


Abb. 6: Aktivitätskoeffizienten über dem Cyclohexananteil der flüssigen Phase

## 5 Fehlerbetrachtung

Aus dem Brechungsindex der ersten Probe für den reinen Ethanol ergab sich durch die Kalibrierfunktion ein Anteil größer von 1,017 und damit größer als eins. Das ist unmöglich. Daher wurde für die weiteren Berechnungen der theoretisch und praktisch einzig vertretbare Wert von eins angenommen. Nur so konnten sinnvolle Ergebnisse für die weiteren Berechnungen erhalten werden. Die Korrektur ist auch dahingehend gut vertretbar, dass die Abweichung nur sehr gering war.

Die Temperatur hat großen Einfluss auf die vorgenommenen Messungen. Schon kleine Differenzen wirken sich merklich auf die erhaltenen Ergebnisse aus. Von Bedeutung ist dabei vor allem die Temperatur bei welcher kalibriert wurde, die am elektrischen Thermometer in der Zirkulationsapparatur abgelesene Temperatur und die Temperatur des Abbe-Refraktometers.

Ebenso wie die Temperatur wirkt sich auch die Wartezeit zwischen den Probenahmen direkt auf die Ergebnisse aus. Je länger der Zwischenraum, desto mehr Zeit hat die Anlage für eine gute Durchmischung und die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zu sorgen.

Die Dosierung mit den langkanuligen Spritzen erwies sich als sehr schwierig. Dadurch sank über die Dauer des Versuches hinweg der Flüssigkeitspegel. Undichtigkeiten mögen das Übrige dazu beigetragen haben. Dies führte zum kurzzeitigen Versagen der Cotrell-Pumpe. Der Flüssigkeitspegel wurde durch Zugabe von circa 4 mL Cyclohexan und zwei Tropfen Ethanol angehoben.

## 6 Diskussion und Fazit

Die Untersuchungen ergaben einen engen Zusammenhang der Temperatur und der Dampfzusammensetzung mit der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Es wurde ein Anstieg der Aktivitätskoeffizienten bei besonders niedrigen Konzentrationen verzeichnet. Das System aus Ethanol und Cyclohexan weist einen ausgeprägten Azeotropen Punkt bei einem Anteil von rund 45% Cyclohexan und einer Temperatur von 65 °C auf. Der Vergleich des Azeotropen Punktes mit Literaturwerten [2][3], von 64,8 °C und dem Cyclohexananteil von 43%, ergab eine große Ähnlichkeit. Die Messergebnisse decken sich größtenteils mit den prognostizierten Werten. Aufgrund der mannigfaltigen Fehlerquellen und der in den geringeren Konzentrationen vom UNIFAC-Modell abweichenden Aktivitätskoeffizienten sind die Messdaten dennoch mit Vorsicht zu handhaben. Die Berechnung der Wilson-Parameter entfällt, da diese nicht durch das Programm VLE unterstützt werden.

Eine größere Datenbasis wäre der Aussagekraft des Versuches sehr zuträglich. Außerdem könnten die Messwerte noch mit anderen Modellen und Kombinationen derer mit anderen Formeln für das Verhalten der Gase verglichen werden. Eine eigene Kalibrierung der Instrumente wäre vor dem Versuch anzustreben. So ließen sich eventuelle Fehlerquellen durch Übertragung fremder Daten noch etwas einschränken.

# Literatur

- [1] HANS-JOCHEN FOTH, INGRID BREHM: *Refraktometer*. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-18-00625#>, Abruf: 17.07.2020. – Library Catalog: roempp.thieme.de
- [2] LIDE, D.R. ; KEHIAIAN: *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. Boca Raton [u.a.] : CRC Press, 1994
- [3] HORSLEY, L.H.: *Azeotropic Data III*. American Chemical Society, Washington D.C., 1973

# Anhang



## Versuchsauswertung "Binäres Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht"

Komponente 1: Ethanol

Komponente 2: Cyclohexan

Luftdruck (Hg-Barometer, temperaturkorrigierter Wert)  $p/\text{kPa} = 99,84$

Messergebnisse

(Temperatur, Zusammensetzung von L- und V-Phase)

und Berechnungsergebnisse

(Reinstoffdampfdrücke bei Messtemperatur, Aktivitätskoeffizienten, Partialdrücke)

Nr.	$\vartheta^{\text{LV}}$ °C	SW (L-Phase)	$x_1^{\text{L}}$	SW (V-Phase)	$x_1^{\text{V}}$	$p_{01}$ kPa	$p_{02}$ kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$p_1$ kPa	$p_2$ kPa
1	77,710	1,358	1	1,358	1	98,29	92,45	1,033	0	99,84	0
2	73,456	1,361	0,983	1,375	0,818	82,48	80,99	1,007	13,392	81,67	18,17
3	70,023	1,365	0,938	1,383	0,715	71,35	72,58	1,067	6,294	71,40	24,44
4	68,673	1,368	0,903	1,388	0,647	67,23	69,39	1,064	5,226	64,58	35,26
5	67,306	1,371	0,867	1,391	0,604	63,47	66,43	1,096	4,474	60,32	39,52
6	66,376	1,374	0,830	1,393	0,575	60,96	64,42	1,134	3,885	57,40	42,44
7	65,268	1,380	0,755	1,396	0,530	58,07	62,09	1,207	3,081	52,89	46,95
8	79,990	1,419	0,105	1,422	0,032	107,78	99,09	1,280	1,090	3,16	96,68
9	75,685	1,422	0,1032	1,416	0,172	90,47	86,85	5,996	0,983	17,15	82,69
10	72,335	1,421	0,057	1,412	0,1254	78,69	78,16	5,679	1,010	25,37	74,47
11	69,659	1,421	0,057	1,409	0,311	70,25	71,73	7,797	1,016	31,09	68,75
12	65,129	1,416	0,172	1,403	0,417	57,71	61,80	4,203	1,136	41,68	58,16
13	64,298	1,407	0,384	1,401	0,451	55,63	60,11	2,324	1,399	44,99	54,85
14											

Azeotroper Punkt bei

$\vartheta^{\circ\text{C}}(\text{az}) = 65^{\circ\text{C}}$

$x_1^{\text{L}}(\text{az}) = 0,45$

Literaturvergleich:

$\vartheta^{\circ\text{C}}(\text{az}) = 64,8^{\circ\text{C}}$

$x_1^{\text{L}}(\text{az}) = 0,43$

exakte Angabe der Literaturquelle:

Horsley, L.H.: Azeotropic Data III, American Chemical Society, Washington D.C., 1973

Berechnete Parameter des WILSON-Modells:

$\lambda_{12}/(\text{K}) =$

$\lambda_{21}/(\text{K}) =$