



PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

Binäres Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (VLE) Isobares Siede-/Tau-Diagramm eines Zweistoffgemisches

Gruppe 3.2 (BCUC4)

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	25.06.2020
Abgabedatum:	02.07.2020
Status:	Erstabgabe

Merseburg den 02.07.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Versuchsziel	2
2	Versuchsdurchführung	4
3	Ergebnisse	5
4	Fehlerbetrachtung	11
5	Diskussion der Ergebnisse	11
6	Zusammenfassung und Fazit	11
	Literaturverzeichnis	12

1 Einleitung und Versuchsziel

Im Praktikumsversuch „Binäres Dampf-Flüssigkeit“ wurde das Stoffsystem Ethanol-Cyclohexan auf Abhängigkeiten zwischen Temperatur und Systemdruck, sowie der Zusammensetzungen der Dampf- und der Flüssigphase untersucht. Die gesammelten Daten werden genutzt, um ein Siede-/Tau-Diagramm und ein isobares Gleichgewichtsdiagramm zu erstellen. Zu dem ist der azeotrope Punkt des binären Stoffgemisches zu bestimmen und die Aktivitätskoeffizienten, sowie die Wilson-Parameter zu berechnen.

Theoretische Grundlagen

Gerade für Destillations- und Rektifikationsprozesse sind die Gleichgewichte zwischen der Flüssig- und der Dampfphase von entscheidender Bedeutung. Für den Versuch werden dafür die physikalischen Grundlagen in diesem Abschnitt dargelegt.

Freiheitsgrade

Die Anzahl der Freiheitsgrade gibt an unabhängigen Größen eines physikalischen oder chemischen Systems an [1]. Speziell für diesen Versuch wird sich dabei auf die Beziehung der Freiheitsgrade aus der GIBB'schen Phasenregel bezogen. Für thermodynamische Stoffsysteme ergibt sich daraus die folgende Gleichung:

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

Die Parameter der Gleichung (1) stehen für die Anzahl der Freiheitsgrade F , die Anzahl der Komponenten K und die Anzahl der Phasen P . Da Druck und Zusammensetzung der Flüssigkeit im Praktikum vorgegeben sind, ergibt sich aus den vier Parametern Druck p , Temperatur T , Flüssigkeitszusammensetzung x^L und Dampfzusammensetzung x^V , zwei Parameter frei wählbar sind um das Gleichgewicht zu erhalten. Der vorgegebene Druck p ist durch den Umgebungsdruck bestimmt.

Berechnungen zu Mischsystemen

Betrachtet man eine ideale Mischung, so lassen sich die Zusammenhänge zwischen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der einzelnen Phasen über das RAOULT-DALTON'sche Gesetz in Gleichung (2) beschreiben.

$$p_i^{\text{ideal}} = x_i^L \cdot p_i(T) = x_i^V \cdot p \quad (2)$$

Der Dampfdruck p_i^0 der jeweiligen Komponenten lässt in Abhängigkeit der Systemtemperatur T mit Hilfe der ANTOINE-Gleichung in Gleichung (3) berechnen. Die entsprechenden Parameter sind für diesen Versuch der Praktikumsanleitung zu entnehmen.

$$\lg(p_i^0 [\text{kPa}]) = A - \frac{B}{C + T [^\circ\text{C}]} \quad (3)$$

Um nicht-ideales Verhalten dennoch mit behaupteten Ausführungen in Gleichung (2) korrigieren zu können, wird für diese Gleichungen der Aktivitätskoeffizient γ_i in Gleichung (4) eingeführt und mit eingerechnet.

$$p_i^{\text{real}} = x_i^L \cdot p_i(T) \cdot \gamma_i = x_i^V \cdot p \cdot \gamma_i \quad (4)$$

G^E-Modelle

Die Aktivitätskoeffizienten stellen gerade für G^E-Modelle einen wichtigen Parameter dar. So werden diese mittels Funktionen wie der NRTL- oder WILSON-Gleichung angepasst, die eine thermodynamische Konsistenz erfüllen. Ob ein Modell zur Beschreibung eines Systems thermodynamisch konsistent ist, wird durch Vergleichen des realen Verhaltens mit dem modellierten Verhalten überprüft. Da G^E-Modelle auf experimentellen Daten beruhen, ist dieser Zusammenhang zwangsläufig zu erkennen. Im Praktikum werden beispielhaft die WILSON-Parameter der WILSON-Gleichung als G^E-Modell bestimmt [2].

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^K x_j \cdot \Lambda_{i,j} \right) - \sum_{k=1}^K \frac{x_k \cdot \Lambda_{k,i}}{\sum_{j=1}^K x_j \cdot \Lambda_{k,j}} \quad (5)$$

Abbe-Refraktometer

Die Bestimmung der Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung erfolgt im Praktikum mittels ABBE-Refraktometer. Dieses basiert auf dem physikalischen Prinzip der Lichtbrechung. Dabei wird je nach Zusammensetzung zwischen Flüssig- und Gasphase ein unterschiedlicher Grenzwinkel bzw. Brechungsindex für ein monochromatisches Licht bestimmt. Das monochromatische Licht in diesem Versuch entspricht der Wellenlänge der Na-D-Linie und entspricht mit 589 nm der dominantesten Spektrallinie von Natrium.

2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuches wird die Zirkulationsapparatur, zu sehen unter Abb. 1, mit 65 mL reinem Ethanol befüllt. Infolgedessen wird die Apparatur mittels Innenheizung, eingestellt auf 70 °C, in Betrieb genommen. Die mittels Trafo geregelte Spannung der Heizung darf dabei den Grenzwert von 180 V nicht überschreiten. Die Flüssigkeit in der Zirkulationsapparatur beginnt zu siedend und der entstehende Dampf wird mittels Kühler in einem separaten Abschnitt der Apparatur in ein Siphon geleitet. Um festzustellen ob sich das Stoffsystem in der Apparatur im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird die Temperatur beobachtet. Verhält sich die Temperatur nahezu konstant ist, ist von einem Gleichgewicht auszugehen und es kann die Zusammensetzung der Flüssig- und der Gasphase untersucht werden. Hierfür wird die Heizung temporär ausgeschaltet und jeweils ein Teil der Flüssigphase und Teil des Dampf kondensats mit separaten Spritzen entnommen. Die neue zu untersuchende Zusammensetzung mit den entsprechenden Volumina, die dem System zuzugeben sind, sind am Versuchsaufbau schriftlich festgehalten. Es ist darauf zu achten, dass die gleichen Volumina der nicht vorgelegten Komponente zugegeben werden, wie dem System entnommen wurden. Um den azeotropen Punkt des Ethanol-Cyclohexan-Gemisches zu vermeiden, wird sich im Praktikum von beiden Seiten des azeotropen Punktes mit der Zusammensetzung angenähert. Ist von einer Seite der azeotrope Punkt nahezu erreicht, wird der Aufbau entleert, mit Luft trocken geblasen und mit zuvor nicht vorgelegten Komponente befüllt. Die Menge an Ethanol, die zugeführt werden muss, ist ebenfalls am Versuchsstand schriftlich notiert.

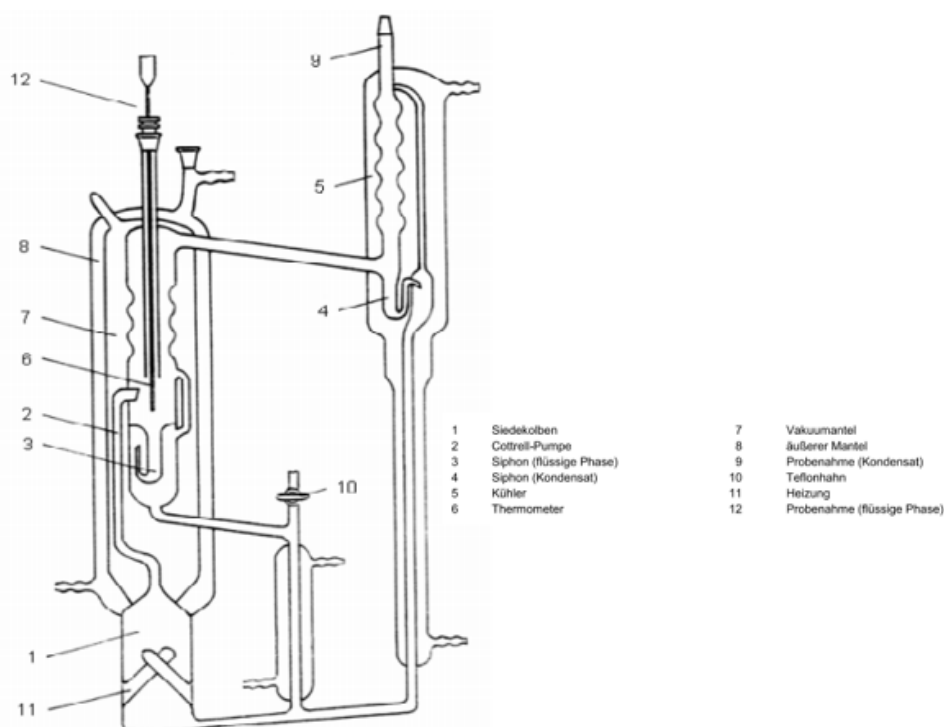


Abb. 1: Skizze der Zirkulationsapparatur

3 Ergebnisse

Bestimmung der Stoffmengenanteile mittels Kalibrierung

Zur Bestimmung der Ethanolanteile werden die gemessenen Brechungsindices, der flüssigen und gasförmigen Phase, mit Hilfe einer Kalibrierfunktion umgerechnet. Diese bestimmt sich durch die quadratische Regression der Daten, welche in der Versuchsanleitung gegeben sind. Gleichung (6) ist somit die Umrechnungsgleichung des Brechungsindex in den jeweiligen Ethanol-Anteil.

$$x_{\text{Ethanol}}(n) = -97,53 \cdot n^2 + 256,05 \cdot n - 166,86 \quad (6)$$

Die sich daraus ergebenden Anteile sind in Tab. 1 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Werte für reines Ethanol und reines Cyclohexan nicht 100 % entsprechen. Gründe hierfür könnten durch Messfehler verursacht werden und sollten in einer wiederholten Messung untersucht werden. Diese Abweichungen könnten die nachfolgenden Untersuchungen und Schlussfolgerungen signifikant beeinflussen.

Tab. 1: Brechungsindices und Zusammensetzungen der Flüssig- und Dampfphasen in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	T [°C]	n_L [-]	n_V [-]	x_{Ethanol}^L [-]	x_{Ethanol}^V [-]	$x_{\text{Cyclohexan}}^L$ [-]	$x_{\text{Cyclohexan}}^V$ [-]
1	78,709	1,359	1,358	0,996	1,005	0,004	-0,005
2	74,350	1,360	1,375	0,987	0,826	0,013	0,174
3	71,380	1,365	1,383	0,938	0,723	0,062	0,277
4	69,444	1,368	1,387	0,907	0,667	0,093	0,333
5	68,168	1,371	1,391	0,873	0,607	0,127	0,393
6	67,277	1,374	1,393	0,838	0,576	0,162	0,424
7	66,160	1,381	1,395	0,750	0,545	0,250	0,455
8	77,996	1,423	1,42	0,019	0,082	0,981	0,918
9	73,657	1,422	1,413	0,040	0,224	0,960	0,776
10	70,381	1,422	1,408	0,040	0,319	0,960	0,681
11	68,180	1,420	1,406	0,082	0,356	0,918	0,644
12	65,943	1,414	1,402	0,204	0,427	0,796	0,573
13	65,374	1,407	1,401	0,338	0,445	0,662	0,555

Berechnung von Dampfdruck und Aktivitätskoeffizienten

Die Berechnung der Dampfdrücke erfolgt nach der ANTOINE-Gleichung (3) und ist in umgestellter Form nach dem Dampfdruck in Gleichung (7) dargestellt. Die stoffspezifischen ANTOINE-Parameter sind der Versuchsanleitung zu entnehmen.

$$p_i^0(T) [\text{kPa}] = 10^{A - \frac{B}{C+T[\text{°C}]}} \quad (7)$$

Durch Umstellen der Gleichung (2) lässt sich nun mit Hilfe des Umgebungsdrucks und der ermittelten Stoffmengen Anteile, der jeweilige Aktivitätskoeffizient bestimmen. Dargestellt sind diese für Cyclohexan und Ethanol in Tab. 2. Die umgestellte Gleichung findet sich unter Gl. (8). Der gemessene und korrigierte Umgebungsdruck belief sich im Versuch auf $p = 100,841 \text{ kPa}$

$$\gamma_i = \frac{p \cdot x_i^V}{x_i^L \cdot p_i^0(T)} \quad (8)$$

Tab. 2: Dampfdrücke, Partialdrücke und Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur

$T [^{\circ}\text{C}]$	$p_{\text{Ethanol}}^0 [\text{kPa}]$	$p_{\text{Ethanol}} [\text{kPa}]$	$\gamma_{\text{Ethanol}} [-]$	$p_{\text{Cyclohexan}}^0 [\text{kPa}]$	$p_{\text{Cyclohexan}} [\text{kPa}]$	$\gamma_{\text{Cyclohexan}} [-]$
78,709	102,361	101,345	0,994	95,315	-0,504	-1,322
74,350	85,610	83,295	0,986	83,300	17,546	16,203
71,380	75,586	72,908	1,028	75,819	27,933	5,942
69,444	69,605	67,261	1,065	71,235	33,580	5,069
68,168	65,889	61,210	1,064	68,336	39,631	4,566
67,277	63,395	58,084	1,093	66,367	42,757	3,977
66,160	60,383	54,958	1,214	63,962	45,883	2,869
77,996	99,444	8,269	4,376	93,262	92,572	1,012
73,657	83,175	22,588	6,789	81,505	78,253	1,000
70,381	72,447	32,168	11,101	73,426	68,673	0,974
68,180	65,923	35,899	6,641	68,362	64,942	1,035
65,943	59,813	43,059	3,529	63,503	57,782	1,143
65,374	58,338	44,874	2,276	62,312	55,967	1,357

Grafische Darstellung der Messergebnisse

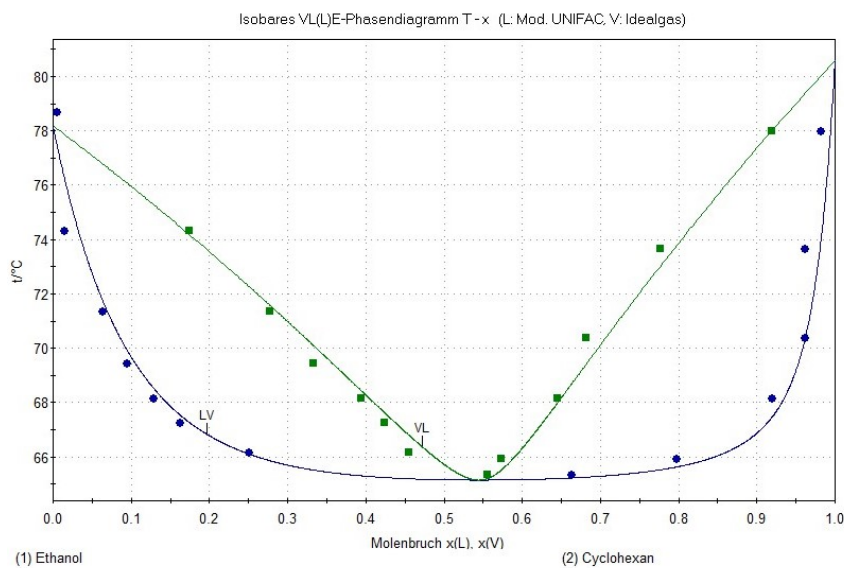


Abb. 2: Messwerte und UNIFAC-Modell im Siedediagramm

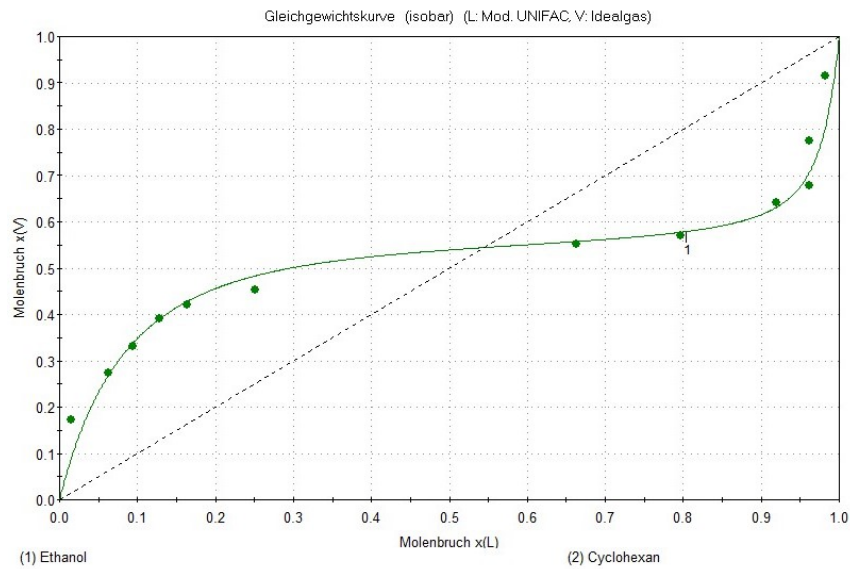


Abb. 3: Messwerte und UNIFAC-Modell im Gleichgewichtsdiagramm

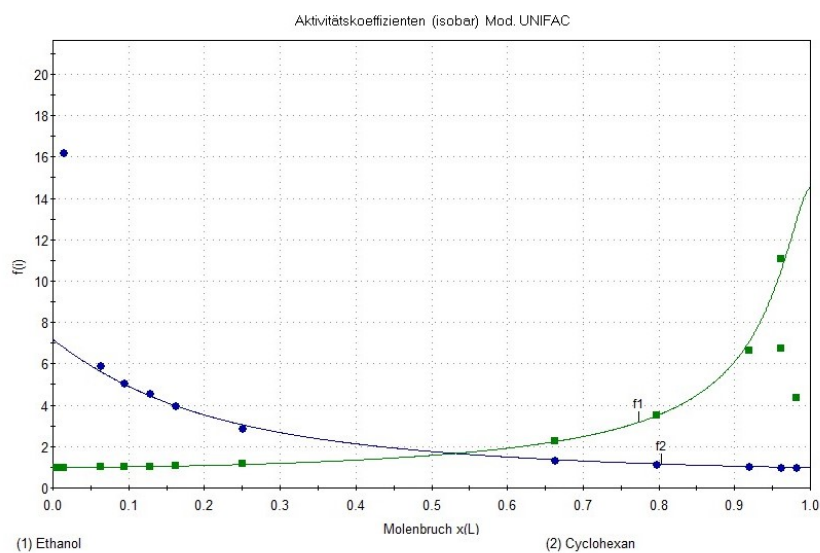


Abb. 4: Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit Zusammensetzung der Flüssigphase der Messwerte und des UNIFAC-Modells

Berechnung der Wilson-Parameter

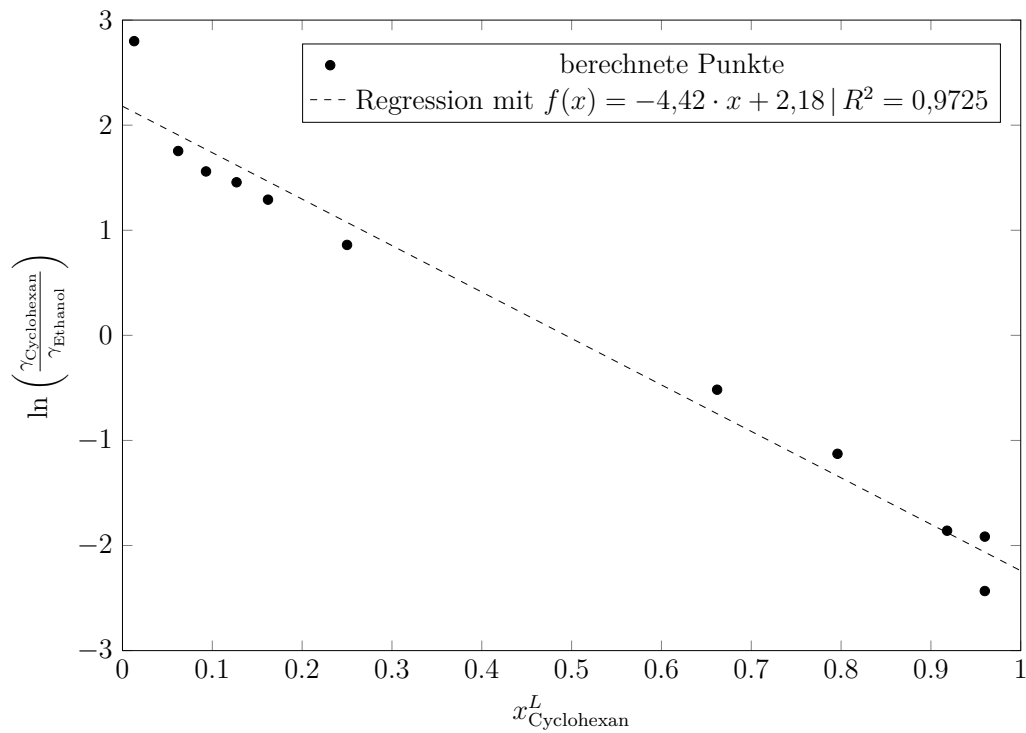


Abb. 5: Logarithmisches Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil von Cyclohexan in der Flüssigphase

Tab. 3: Achsenabschnitte n_1 und n_2

Achsenabschnitt	Wert
$n_{\text{Ethanol}} = \gamma_{\text{Ethanol}}^\infty$	2,18
$-n_{\text{Cyclohexan}} = \gamma_{\text{Cyclohexan}}^\infty$	2,24

$$\begin{aligned}
 \ln(\Lambda_{12}) + \Lambda_{21} &= 1 - \gamma_{\text{Ethanol}}^\infty \\
 &= 1 - 2,18 \\
 &= \underline{-1,18}
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(\Lambda_{21}) + \Lambda_{12} &= 1 - \gamma_{\text{Cyclohexan}}^\infty \\
 &= 1 - 2,24 \\
 &= \underline{-1,24}
 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_{12} &= 1 - \gamma_{\text{Cyclohexan}}^{\infty} - \ln(\Lambda_{21}) \\
\ln(\Lambda_{21}) &= \ln(1 - \gamma_{\text{Ethanol}}^{\infty} - \ln(\Lambda_{12})) \\
\Lambda_{12} &= 1 - \gamma_{\text{Cyclohexan}}^{\infty} - \ln[1 - \gamma_{\text{Ethanol}}^{\infty} - \ln(\Lambda_{12})] \\
&= 1 - 2,24 - \ln(1 - 2,18 - \ln(\Lambda_{12})) \\
&= -1,24 - \ln(-1,18 - \ln(\Lambda_{12})) \\
&= \underline{0,245} \quad (\text{iterativ gelöst})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_{21} &= 1 - \gamma_{\text{Ethanol}}^{\infty} - \ln(\Lambda_{12}) \\
&= 1 - 2,18 - \ln(0,245) \\
&= \underline{0,227} \quad (11)
\end{aligned}$$

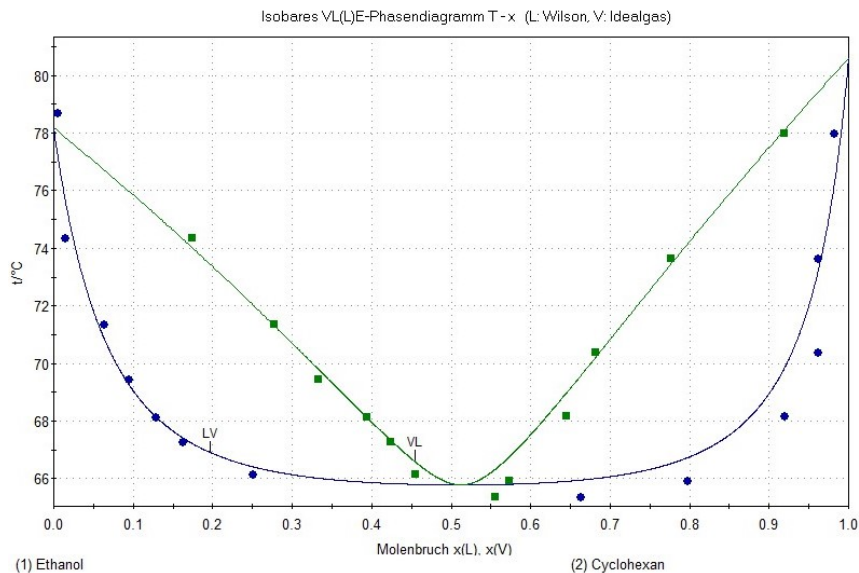


Abb. 6: Messwerte und WILSON-Modell im Siedediagramm

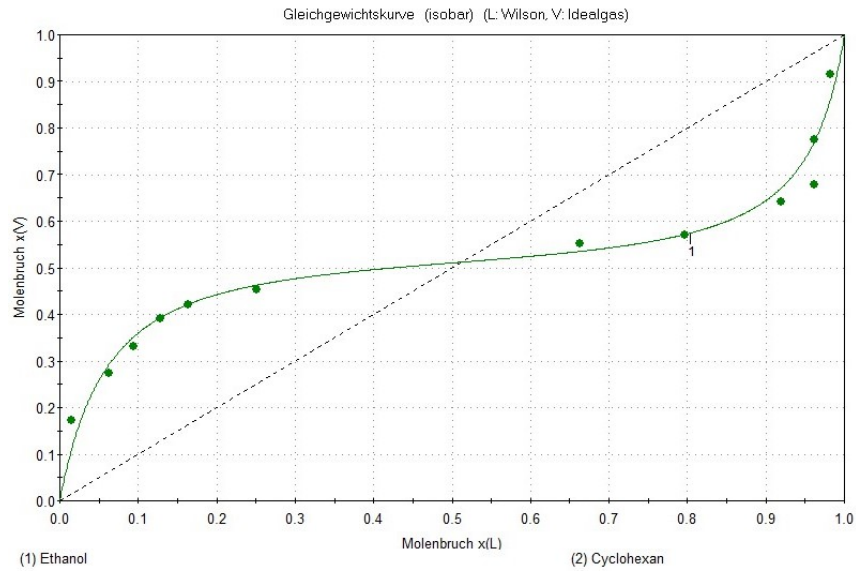


Abb. 7: Messwerte und WILSON-Modell im Gleichgewichtsdiagramm

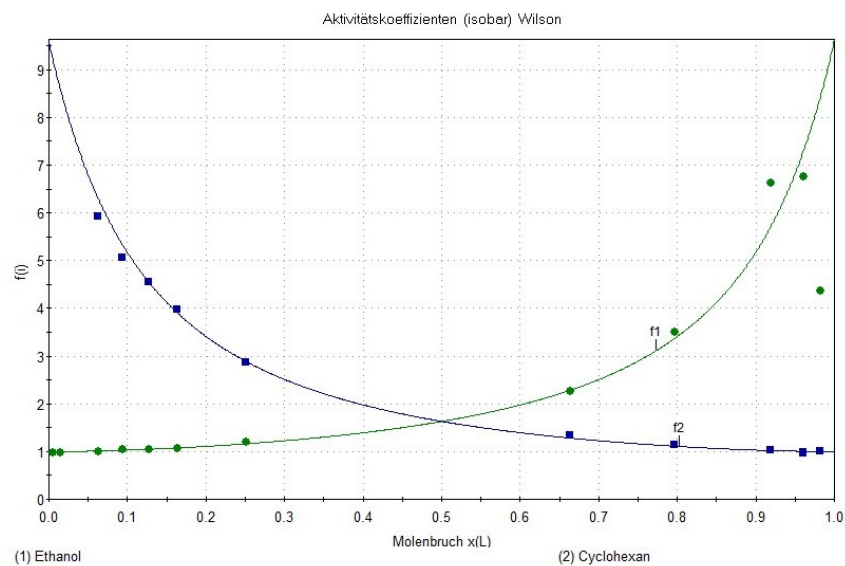


Abb. 8: Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit Zusammensetzung der Flüssigphase der Messwerte und des WILSON-Modells

4 Fehlerbetrachtung

Anhand der sehr sensiblen Größe der Oberflächenspannung können sich schnell systematische Fehler in der Arbeitsweise dieses Versuches auftun, welche nicht in den Messergebnissen wieder zu finden sind. So gilt es zu beachten, dass kein Bruchteil von Fasern durch, beispielsweise Papiertücher bei Trocknen, in das Messgefäß gelangen. Diese können bereits das Messergebnis verfälschen. Stattdessen sollte auf das flüchtige Aceton als Lösungsmittel zurückgegriffen werden, um Wasser-, Ethanol- oder Tensidrückstände zuverlässig zu entfernen.

Des Weiteren geben die statistischen Kennwerte in den Tabellen ??, ?? und ?? Aussagen über die Präzision der Messdaten. Im Vergleich mit dem Ausreißerkriterium ist kein Messwert dieser Messreihen auszuschließen. Weiterhin spricht die relative Standardabweichung von weniger als 1 % für die Präzision der Messwerte. Dennoch ist es nicht zu verachten, dass durch Arbeitsweise oder fehlerhafte Kalibrierung nicht dennoch Abweichungen gegenüber Literaturwerten vorkommen. Möchte man diese Unsicherheiten vermeiden, so sollte die in diesem Versuch überprüften Zusammenhänge und Messdaten nochmals mit einem anderen Messverfahren durchgeführt werden.

5 Diskussion der Ergebnisse

6 Zusammenfassung und Fazit

Im Versuch für die Charakterisierung der Oberflächenspannungen ließen sich die Einwirkung von Fremdstoffen, sowie die Temperaturabhängigkeit gut untersuchen. Die Messwerte scheinen im Vergleich zu Literaturwerten plausibel zu sein, weisen aber dennoch Abweichungen auf, welche durch ein genauere Arbeitsweise untersucht werden sollte.

Als Erkenntnis lässt sich feststellen, dass die Struktur der Fremdstoffe, die einer wässrigen Lösung zugegeben wird von massiver Bedeutung für den Einfluss auf Oberflächenspannungen ist. Somit könnten anhand bestimmter chemischer Strukturen Voraussagen getroffen, welche experimentell zu erwarten sind. Natriumdodecylsulfat als anionisches Tensid bewies sich in diesem Versuch als sehr wirkungsvoll, wenn es um die Verringerung der Oberflächenspannung geht.

Ebenfalls positiv auf die Oberflächenspannungsverringern wirkte sich die Temperaturerhöhung aus. Zwar wiesen für 90 °C der Literaturwert und der Wert für die Regression Unterschiede auf, jedoch ist die allgemeine Tendenz der Temperaturabhängigkeit eindeutig erkennbar.

Möchte man also die Oberflächenspannung von wässrigen Flüssigkeiten für Phasenübergänge beeinflussen, so sollte für eine niedrige Oberflächenspannung die Temperatur hochgehalten und auf den Einsatz von Tensiden gesetzt werden.

Literatur

- [1] FOTH, Hans-Jochen: *Freiheitsgrad*. Version: 2005. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-06-01838>, Abruf: 02.07.2020
- [2] STEPHAN, Peter ; KABELAC, Stephan ; KIND, Matthias: *VDI-Wärmeatlas: Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. 12th ed. 2019. MORGAN KAUFMANN, 2019 (VDI Springer Reference). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-52989-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-52989-8>. – ISBN 3662529890