

Versuch 3: Siedediagramm durchgeführt am 28.05.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, ein Siedediagramm des Zwei-Komponenten-Systems Cyclohexan und iso-Propanol (im folgenden cHexH und iPrOH) zu erstellen.

Theoretischer Hintergrund:

Nach **Gibbs** verändert sich die Zusammensetzung eines flüssigen Zweikomponentensystems, wenn man es bei konstantem Druck Temperaturänderungen aussetzt. Die Molenbrüche der Komponenten ändern sich aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke, und die Gasphase enthält beide Komponenten in anderen Anteilen als die flüssige Phase.

Trägt man die Zusammensetzung (Molenbrüche) der Komponenten (hier cHexH und iPrOH) gegen die Temperatur auf, so erhält man zwei Kurven, die **Siedekurve** und die **Taukurve**. Die Koexistenz beider Kurven bestätigt die Tatsache, dass die Gasphase unterschiedliche Zusammensetzung von der Flüssigkeit besitzt.

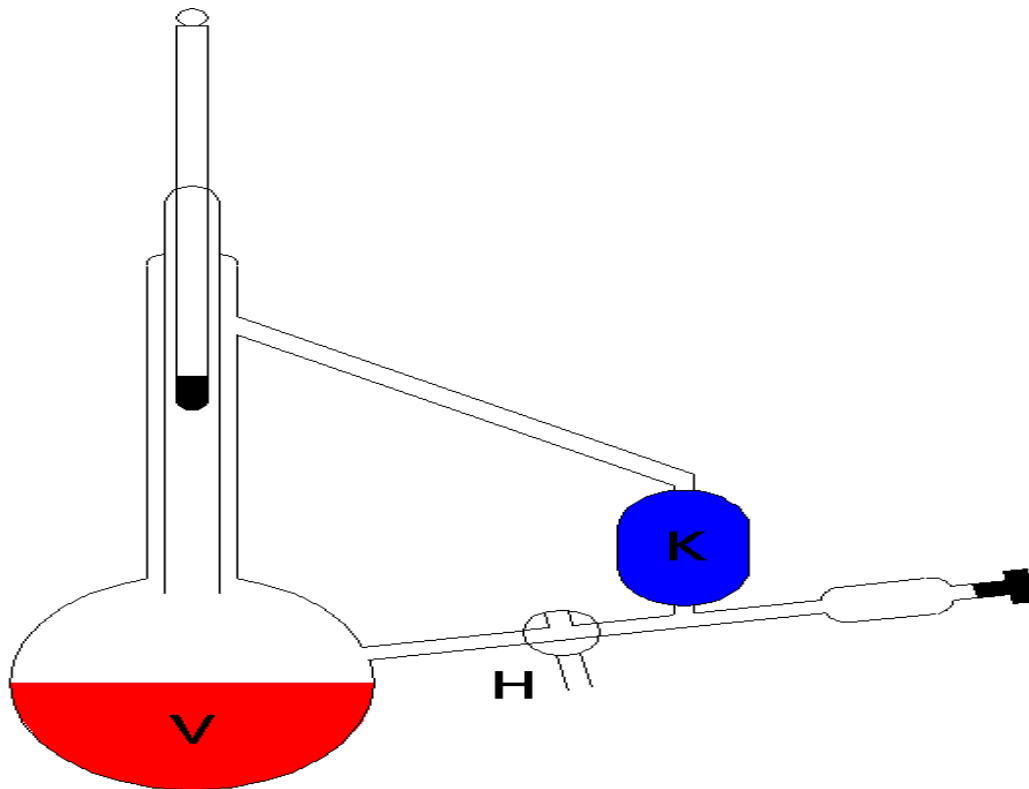
Sogenannte ideale Systeme zeigen keine globalen Maxima bzw. Minima in ihren Siedediagrammen, was bedeutet, dass man durch Destillation eine vollständige Trennung der beiden Komponenten erzielen kann. Dies ist in der Realität nicht der Fall. Das beschriebene System könnte ein **azeotropes Gemisch** bilden, d.h. das Siedediagramm weist einen Extrempunkt auf, den man mit Destillation nicht überschreiten kann, weswegen der Dampf und die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben.

Die Zusammensetzung der Phasen wird mittels Refraktometrie vollzogen.

Durchführung:

In einer Umlaufapparatur werden 5 Mischungen von cHexH und iPrOH mit variierenden Molenbrüchen sowie je 1 Probe Reinsubstanz auf ihren Brechungsindex geprüft. Anschließend erhitzt man die Probe bis zum Sieden, notiert den Siedepunkt und bricht die Destillation frühzeitig ab, so dass Vorlage zurückbleibt. Man notiert die Brechungsindices sowohl der Vorlage als auch des Destillates, da aus den Vorlagenwerten die Siedekurve erstellt wird, aus den Destillatwerten dagegen die Taukurve.

Schematische Abbildung der verwendeten Umlaufapparatur:



V: Vorlage, K: Kühler, H: Hahn

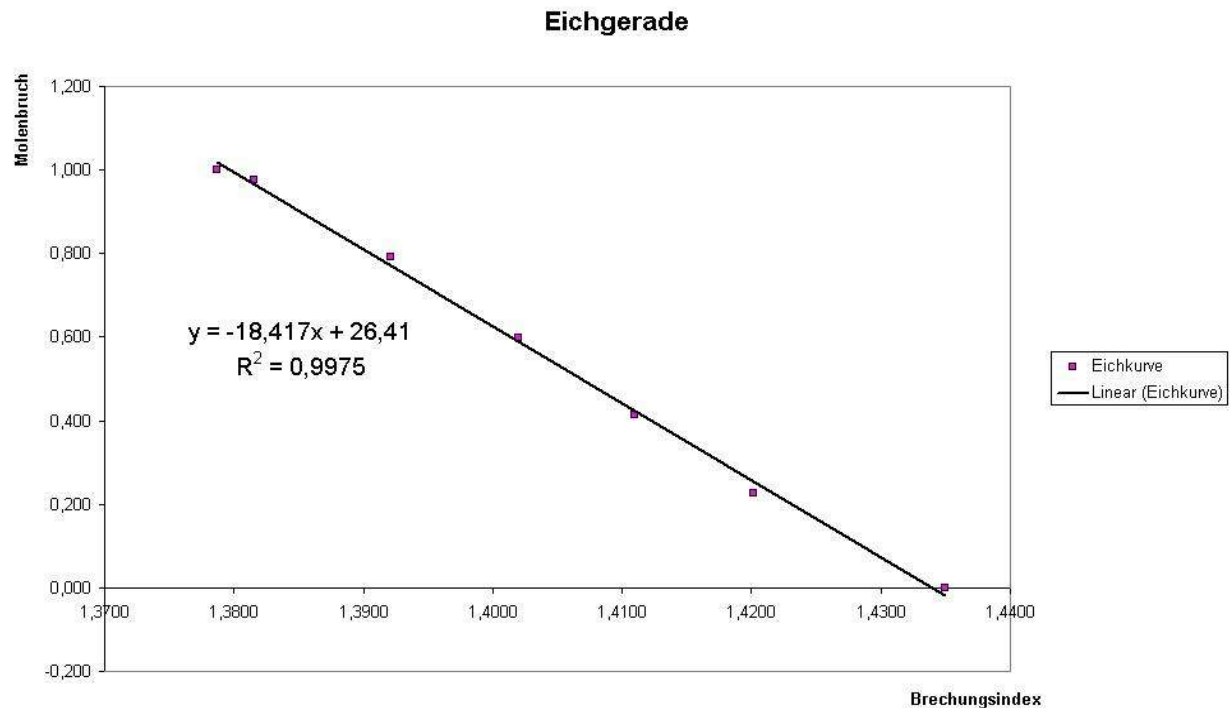
Auswertung:

Folgende Messergebnisse wurden erhalten:

<u>Eichgerade</u>					
M (c-HexH)	M (i-PrOH)	N (c-HexH)	N (i-PrOH)	Xi (i-PrOH)	Brechungsindex
1,000	0,000	0,012	0,000	0,000	1,4350
32,024	6,686	0,381	0,111	0,226	1,4202
25,730	13,040	0,306	0,217	0,415	1,4110
19,103	20,382	0,227	0,339	0,599	1,4020
10,409	28,373	0,124	0,472	0,792	1,3921
1,248	37,658	0,015	0,627	0,977	1,3816
0,000	1,000	0,000	0,017	1,000	1,3787
<u>Siedediagramm</u>		<u>Brechungsindices</u>			
Xi (i-PrOH)	Siedetemp. / °C	Vorlage	Destillat	X (Vorlage)	X (Destilat)
0,000	80,9	1,4250	1,4250	0	0
0,226	75,1	1,4269	1,4154	0,1307827	0,3425782
0,415	68,7	1,4192	1,4075	0,2725936	0,4880725
0,599	64,7	1,3973	1,4061	0,6759259	0,5138563
0,792	79,4	1,3767	1,3892	1,0553161	0,8251036
0,977	80,3	1,3756	1,3867	1,0755748	0,8711461
1,000	82,5	1,3757	1,3757	1,0737331	1,0737331

M: Masse, N: Stoffmenge, Xi: Molenbruch

Aus diesen Werten kann man eine **Eichgerade** aufstellen, sie hat folgende Form:



Dieser Graph stellt den Brechungsindex der Lösung in Abhängigkeit vom Molenbruch an iPrOH.

Der Molenbruch für die Ausgleichsgerade errechnet sich wie folgt:

$$x = \frac{n(I - \frac{PrOH}{n(c-HexH)})}{n(I - \frac{PrOH}{n(c-HexH)})}$$

mit :

$$n(I - \frac{PrOH}{n(c-HexH)}) = \frac{m(I - \frac{PrOH}{n(c-HexH)})}{M(I - \frac{PrOH}{n(c-HexH)})}; n(c-HexH) = \frac{m(c-HexH)}{M(c-HexH)}$$

Aus der Ausgleichsgeraden ergibt sich folgende Geradengleichung:

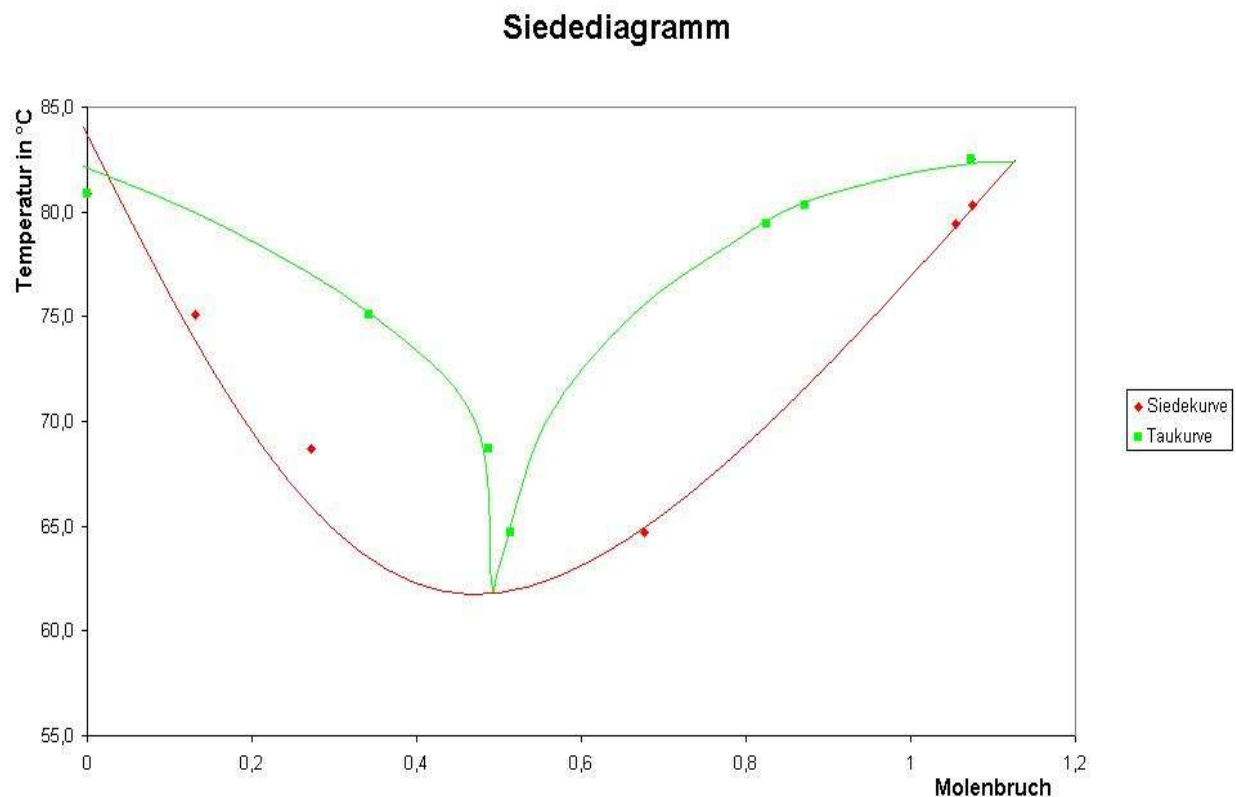
$$y = -18,417x + 26,41$$

Somit ergibt sich für X_{vorlage} und $X_{\text{destillat}}$:

$$X_{\text{vorlage}} = -18,417(\text{Brechungsindex Vorlage}) + 26,41$$

$$X_{\text{destillat}} = -18,417(\text{Brechungsindex Destillat}) + 26,41$$

Aus den erhaltenen unterschiedlichen Brechungsindices für Destillat und Vorlage ergibt sich folgendes **Siedediagramm**:



Wie die Form des Siedediagramms zeigt, handelt es sich in der Tat um eine reelle Mischung. Beim Molenbruch von etwa **0,5 iPrOH / 0,5 cHexH** liegt ein **azeotropes Gemisch** vor, welches nicht durch Destillation weiter getrennt werden kann. Da es sich um ein Minimum und nicht um ein Maximum des Graphen handelt, kann man die Aussage treffen, dass durch **abstoßende Wechselwirkungen** zwischen den polaren OH-Gruppen des Alkohols und den sperrigen Methylengruppen des Cyclohexans die Mischungsenthalpie positiv wird und das Gemisch **destabilisiert** ist im Vergleich zu einer idealen Mischung.

v.d.Hoff
Wagner