

## Physikalisch-Chemisches Praktikum I

### Protokoll zu Versuch 3: Siedediagramm

#### Theorie:

Die Gibbsche Phasenregel beschreibt den Zusammenhang zwischen der Anzahl von in einem System vorhandenen Komponenten  $C$ , der Anzahl der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen  $P$  und den Freiheitsgraden (auch Varianz)  $F$  des Systems. Sie lautet:

$$F = C - P + 2$$

Unter den Freiheiten eines Systems versteht man die Anzahl der unabhängig voneinander variierbaren intensiven Zustandsvariablen, ohne dass sich die Anzahl der im Gleichgewicht befindlichen Phasen ändert.

Das im Versuch vorliegende System besteht aus den zwei Bestandteilen 2-Propanol und Cyclohexan. Da diese chemisch unabhängig voneinander sind (also nicht in irgendeinem Gleichgewicht miteinander stehen), ist die Anzahl der Komponenten  $C$  gleich zwei. Intensive Zustandsvariablen sind im vorliegenden Zusammenhang der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und die Zusammensetzung des Systems, die durch die Angabe des Molenbruchs einer der Komponenten  $x_i$  gegeben ist. So würde sich eine dreidimensionale Funktion ergeben, die sich jedoch bei konstantem Druck  $p$  auf eine zweidimensionale reduzieren läßt, die dann einen Schnitt durch  $p, T, x_i$ -Funktion bei einem festgelegten Wert von  $p$  (hier der Atmosphärendruck) darstellt.

Die Form eines Siedediagrammes ergibt sich aus Siedepunkten der reinen Komponenten und dem Verlauf der Siede- bzw. Taukurven bei der jeweiligen Zusammensetzung des Systems. Bei einer gegebenen Zusammensetzung der Flüssigkeit läßt sich ausgehend von der Siedekurve die Siedetemperatur des Gemisches und die Zusammensetzung der damit im Gleichgewicht stehenden Gasphase durch Aufsuchen des Punktes mit der Siedetemperatur auf der Taukurve ermitteln.

Der Verlauf von Siede- und Taukurve kann noch durch eine Besonderheit geprägt werden: Existieren bei einer bestimmten Zusammensetzung besonders ausgeprägte molekulare Wechselwirkungen, kann es zu einem Zusammenfallen von Siede- und Taukurve in einem Punkt kommen. Dieser sogenannte azeotrope Punkt stellt je nachdem, ob die oben genannten Wechselwirkungen stabilisierender oder destabilisierender Art sind ein Maximum oder Minimum im Verlauf der Kurven dar.

#### Durchführung:

Die Zusammensetzung der Proben und der Kondensate wird über den Brechungsindex für Licht mittels eines Refraktometers bestimmt. Vermessen wurden die reinen Stoffe sowie fünf verschiedene Zusammensetzungen und deren Kondensate.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben wird zunächst eine Eichkurve Brechungsindex gegen Molenbruch 2-Propanol der einzelnen Proben mit aus der Einwaage bekannter Zusammensetzung aufgestellt.

Es wurden dann die Siedetemperaturen der Proben und die Brechungsindizes der Kondensate sowie der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeiten gemessen. Aus den gefundenen Werten läßt sich dann das Siedediagramm erstellen.

Meßprotokoll / Auswertung:

Einwaage Cyclohexan / 2-Propanol, Stoffmengen:

$m_{\text{Cycl}}/ \text{g}$	$m_{2\text{-Prop}}/ \text{g}$	$n_{\text{Cycl}}/ \text{mol}$	$n_{2\text{-Prop}}/ \text{mol}$	$x_{2\text{-Prop}}$
39,40	-	-	-	0
35,97	2,60	0,4273	0,0433	0,0920
29,49	9,15	0,3504	0,1523	0,3029
22,75	16,22	0,2703	0,2699	0,4996
14,47	24,24	0,1719	0,4034	0,7011
5,44	33,55	0,0646	0,5583	0,8962
-	39,28	-	-	1

Die Stoffmengen n wurden berechnet mit:

$$M_{\text{Cycl}} = 84,1608 \text{ g/mol}$$

$$M_{2\text{-Prop}} = 60,0956 \text{ g/mol}$$

Für den Molenbruch von 2-Propanol gilt:

$$x_{2\text{-Prop}} = n_{2\text{-Prop}} / (n_{2\text{-Prop}} + n_{\text{Cycl}})$$

Die Messungen der Brechungsindizes k der einzelnen Proben sowie der jeweiligen Siedetemperaturen ergaben:

$x_{2\text{-Prop}}$	$k_{\text{Kolben-Vorher}}$	$k_{\text{Kolben-nachher}}$	$k_{\text{Kondensat}}$	$\vartheta_{\text{Siede}} / ^\circ\text{C}$
0	1,42642	-	-	80,70
0,0920	1,42252	1,42252	1,41156	67,90
0,3029	1,41250	1,41250	1,40906	67,35
0,4996	1,40300	1,40286	1,40712	67,40
0,7011	1,39340	1,39270	1,40402	68,40
0,8962	1,38272	1,38270	1,39638	72,10
1	1,37726	-	-	82,00

Die Eichkurve, in der der Brechungsindex der Proben vor der Destillation gegen den Molenbruch von 2-Propanol aufgetragen wird, ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Meßgrößen:

26.03.00 14:18:44.000

Linear Regression for Datal\_B:

$$Y = A + B * X$$

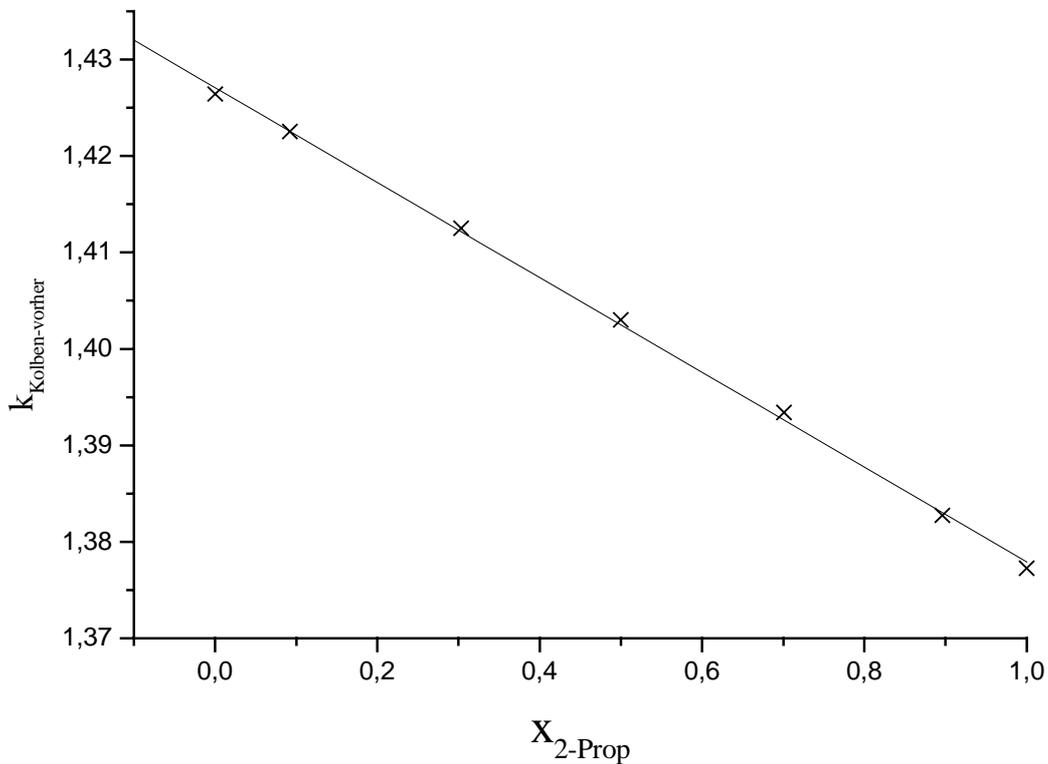
Parameter	Value	Error
A	1,42707	3,99658E-4
B	-0,04917	6,50224E-4

R	SD	N	P
-0,99956	6,17788E-4	7	<0.0001

Hierbei ist A der Y-Achsenabschnitt und B die Steigung der Ausgleichsgeraden.

Es ergibt sich folgender Graph:



Entsprechend der oben angegebenen Geradengleichung ergeben sich für die Brechungsindizes der Kondensate und der Flüssigkeiten im Kolben nach der Destillation folgende Molenbrüche für 2-Propanol in der Flüssigkeit bzw. in der Gasphase bei den jeweiligen Siedetemperaturen:

$x_{2\text{-Prop}}(\text{fl.})$	$x_{2\text{-Prop}}(\text{g})$	$\vartheta_{\text{Siede}} / ^\circ\text{C}$
0	0	80,70
0,0925	0,3154	67,90
0,2963	0,3663	67,35
0,4923	0,4057	67,40
0,6990	0,4688	68,40
0,9024	0,6242	72,10
1	1	82,00

Die graphische Auswertung zeigt ein Zusammentreffen der Taukurve (gestrichelt) mit der Siedekurve bei einem Molenbruch von 2-Propanol von etwa 0,36. Gemäß dem oben besprochenen liegt also hier ein azeotroper Punkt vor, an dem die molekularen Wechselwirkungen in der Lösung eine Destabilisierung der Phase und somit eine Siedepunktserniedrigung hervorrufen.

