

Versuch 10: Siedediagramm

Messung von Siedekurven binärer Stoffgemische

1. Theorie und Methode

1.1 Theorie

Die **Siedetemperatur** eines Stoffes ist eine stoffspezifische Eigenschaft und hängt von der Größe des **Dampfdruckes** des Stoffes ab: Hat der Dampfdruck den Atmosphärendruck erreicht, siedet der Stoff und geht von der flüssigen Phase in die Gasphase über.

Die Siedetemperatur von **flüssigen Mischungen** (z.B. Methanol – Wasser – Gemisch) unterscheidet sich von den Siedetemperaturen der einzelnen reinen Komponenten der Mischung. Aus dieser zu beobachtenden **Siedepunktänderung** lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Zusammensetzung des Gemisches; der Siedepunkt der Mischung ist dabei von der Zusammensetzung der Mischung abhängig und liegt begründet in der Art und Stärke der **Wechselwirkungen** der einzelnen Komponenten.

Eine Änderung der Zusammensetzung der Mischung –z.B. hervorgerufen durch eine **Destillation** - hat also eine Änderung des Siedepunktes der Mischung zur Folge. In einem sogenannten **Siedediagramm** verdeutlicht man dieses Verhalten: In einem Siedediagramm wird die Siedetemperatur bei konstantem Druck gegen die Zusammensetzung der Lösung aufgetragen, wobei als Maß für die Zusammensetzung der Mischung der sogenannte **Molenbruch** (s.u.) verwendet wird.

Im Praktikum wurden dabei drei mögliche Fälle bei **binären Gemischen** untersucht:

- 1) **ideales Verhalten** (z.B. Methanol – Wasser - Gemisch): stetig abfallende Siedekurve; jeder Siedepunkt jedes möglichen Gemisches liegt zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten.
- 2) **Positive Azeotropie** (z.B. Chloroform – Aceton – Gemisch): Am **azeotropen Punkt** liegt ein Maximum-Siedepunkt vor.
- 3) **Negative Azeotropie** (z.B. Ethanol – Cyclohexan – Gemisch): Am azeotropen Punkt liegt ein Minimum-Siedepunkt vor.

Die beiden letzten Arten von Siedediagrammen entstehen bei azeotropen Stoffgemischen. Dies sind Stoffgemische, die sich wie reine Stoffe verhalten. Die Zusammensetzung ihrer flüssigen Phase entspricht der Zusammensetzung der gasförmigen Phase, so dass sie sich demnach auch nicht mehr destillativ trennen lassen. Der Siedepunkt von azeotropen Mischungen liegt nicht im Bereich zwischen den Siedepunkten der Einzelkomponenten. Beim Minimum-Siedepunkt handelt es sich um negative Azeotropie (\Rightarrow der azeotrope Punkt ist ein Minimum), d.h. eine Erhöhung des Dampfdruckes führt zu einem Maximum in der Dampfdruckkurve und zu einem Minimum im Siedediagramm. Beim Maximum-Siedepunkt handelt es sich um positive Azeotropie (\Rightarrow der azeotrope Punkt ist ein Maximum).

Diese Extrempunkte entstehen durch Wechselwirkungen, die zwischen den Molekülen in dem Gemisch wirken. Ein Minimum im Siedediagramm zeigt eine Destabilisierung, ein Maximum hingegen eine Stabilisierung der flüssigen Phase an.

1.2 Aufgaben im Praktikum

In unseren Versuchen sollten die Siedediagramme von Zweikomponentensystemen erstellt werden. Dazu haben wir die Siedepunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der folgenden Mischungen bestimmt:

- 1.) Wasser und Methanol (ideales Verhalten),
- 2.) Chloroform und Aceton (positive Azeotropie),
- 3.) Ethanol und Cyclohexan (negative Azeotropie).

Aus den Messwerten wird ein Siedediagramm erstellt, in dem die gemessene Siedetemperatur in Abhängigkeit vom **Molenbruch** aufgetragen wird.

Der Molenbruch ergibt sich aus:

$$x_A = \frac{\text{Molzahl des Stoffes A}}{\text{Gesamtmolzahl aller Stoffe}}$$

also:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}$$

wobei sich die Molzahl n wie folgt ergibt:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

n_A = Molzahl des Stoffes A
 m_A = Masse des Stoffes A
 M_A = Molmasse von A

Schließlich muss die Masse der flüssigen Mischungskomponente A bestimmt werden, die sich aus dem Produkt des Volumens V_A und der Dichte ρ_A berechnen lässt:

$$m_A = V_A \cdot \rho_A$$

V_A = Volumen des Stoffes A [cm^3]
 ρ_A = Dichte des Stoffes A in [g/cm^3]

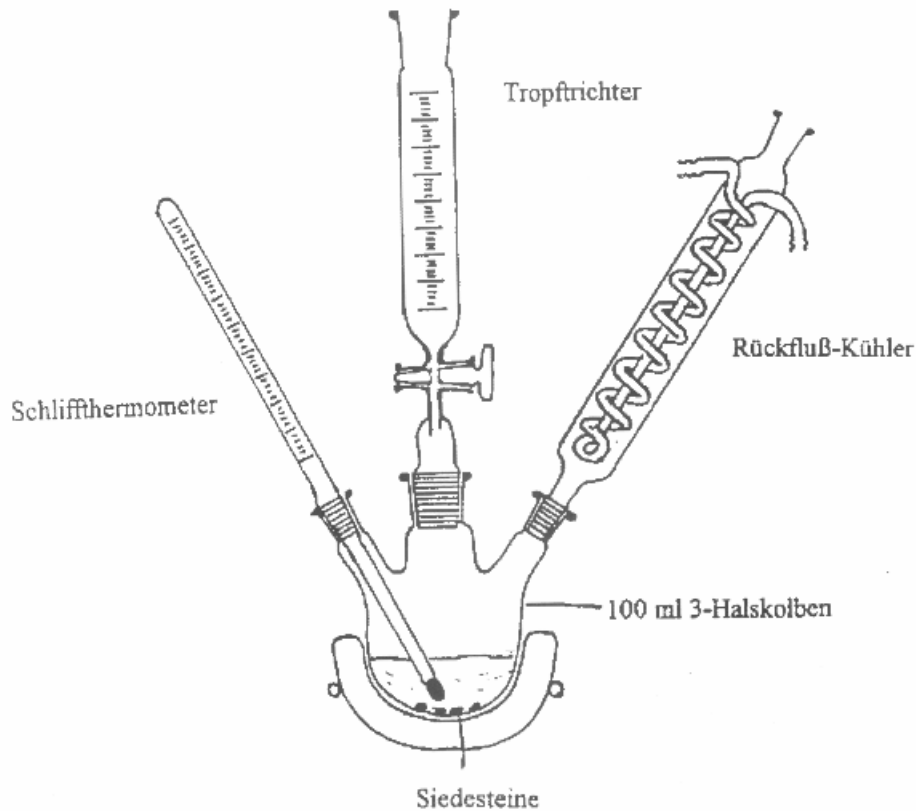
2. Praktische Aufgaben

2.1 Geräteliste / Chemikalien

Dreihalskolben (100 ml) mit Schliffeinsätzen, Thermometer mit Schliff, Rückflusskühler mit Schliff, Heizpilz, Tropftrichter (50 ml), Messzylinder (100 ml), Trichter; Aceton, Ethanol, Methanol, Chloroform, Cyclohexan, Wasser, Siedesteinchen

2.2 Aufbau und Durchführung

Der Aufbau wird entsprechend der folgenden Skizze vorgenommen und der Versuch wie folgt durchgeführt: Zunächst haben wir 40 ml der Substanz A in einen Dreihalskolben gegeben, um den Siedepunkt des reinen Stoffes A zu bestimmen. Dann haben wir über den Tropftrichter zu diesem Stoff bestimmte Mengen des Stoffes B zugeführt und die jeweiligen Siedetemperaturen gemessen. Genauso sind wir dann mit Stoff B verfahren, so dass wir zunächst den Siedepunkt der reinen Substanz ermittelt haben usw.



2.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

2.3.1 Ideale Mischung: Gemisch aus Methanol und Wasser

2.3.1.1 Darstellung der Messergebnisse

Nach entsprechender Versuchsausführung wurden die folgenden Siedepunkte bei folgender Zusammensetzung der Mischung bestimmt und anschließend die Molenbrüche errechnet:

		K_p [°C]			
A:	Wasser	X_{Methanol} *	Methanol	X_{Methanol}	
40 ml Vorlage					
B: Zugabe [ml]	Methanol		Wasser		
0	100,5	0,0000	66,0	1,0000	
4	96,0	0,0427	69,0	0,8169	
8	91,5	0,0819	71,0	0,6905	
12	88,0	0,1181	72,0	0,5980	
16	85,5	0,1515	73,5	0,5273	
24	82,0	0,2112	75,0	0,4265	
32	80,0	0,2631	77,0	0,3581	
40	78,0	0,3086	78,0	0,3086	

Bei der Berechnung der Molenbrüche wurde dabei mit folgenden Literaturwerten gerechnet:¹

$$\rho_{\text{(Wasser)}} = 0,997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{\text{(Wasser)}} = 18,0148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\rho_{\text{(Methanol)}} = 0,7914 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{\text{(Methanol)}} = 32,0416 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* *Beispielrechnung für die Berechnung des Molenbruchs von Methanol bei Zugabe von 8 ml Methanol zu 40 ml Wasser:*

a) Berechnung der Masse von 40 ml Wasser:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,997 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 40 \text{ cm}^3 = 39,88 \text{ g}$$

b) Berechnung der Molzahl von 39,88 g Wasser:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{39,88 \text{ g} \cdot \text{mol}}{18,0148 \text{ g}} \approx 2,2137 \text{ mol}$$

c) Berechnung der Masse von 8 ml Methanol:

$$m_{\text{Methanol}} = \rho_{\text{Methanol}} \cdot V_{\text{Methanol}} = 0,7914 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 8 \text{ cm}^3 = 6,3312 \text{ g}$$

d) Berechnung der Molzahl von 6,3312 g Methanol:

$$n_{\text{Methanol}} = \frac{m_{\text{Methanol}}}{M_{\text{Methanol}}} = \frac{6,3312 \text{ g} \cdot \text{mol}}{32,0416 \text{ g}} \approx 0,1976 \text{ mol}$$

e) Berechnung der Summe der Molzahlen:

$$n_{\text{ges}} = n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Methanol}} = 2,2137 \text{ mol} + 0,1976 \text{ mol} = 2,4113 \text{ mol}$$

f) Berechnung des Molenbruchs X_{Methanol} :

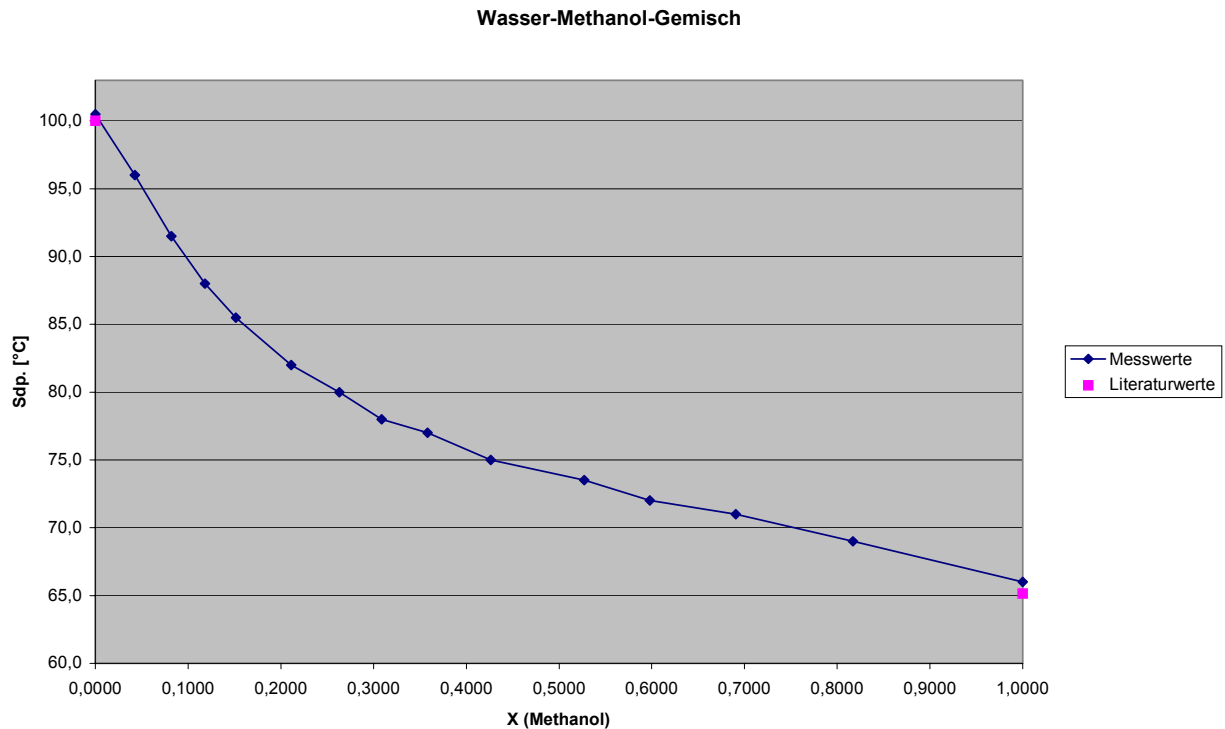
$$X_{\text{Methanol}} = \frac{n_{\text{Methanol}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{0,1976 \text{ mol}}{2,4113 \text{ mol}} = 0,0819$$

Die anderen Molenbrüche wurden entsprechend berechnet.

Anmerkung: Wir haben immer ausschließlich die Molenbrüche der leichter flüchtigen Komponente berechnet, da beim Erstellen der Siedediagramme meist dieser Weg gewählt wird. Der Molenbruch der anderen Komponente B ergäbe sich zu $X_B = 1 - X_A$.

Die jeweilige Siedetemperatur des Gemisches wird nun gegen den entsprechenden Molenbruch von Methanol aufgetragen; zum Vergleich werden in dasselbe Diagramm zwei Literaturwerte (die Siedepunkte der reinen Stoffe) eingetragen:

¹ Literaturwerte aus: CRC: Handbook of Chemistry and Physics. 70. Auflage. London, New York: CRC Press 1989



2.3.1.2 Diskussion der Messergebnisse:

Vergleich der experimentellen Messwerte mit den Literaturwerten:

Substanz	$K_{P, \text{exp.}} [^{\circ}\text{C}]$	$K_{P, \text{lit.}} [^{\circ}\text{C}]$	Fehler
Wasser	100,5	100	0,5 %
Methanol	66,0	65,15	1,3 %

An dem Siedediagramm ist deutlich zu erkennen, dass sämtliche Siedepunkte der verschiedenen Mischungszusammensetzungen zwischen den Siedepunkten von reinem Wasser und reinem Methanol liegen; der Graph fällt stetig. Es liegt also eine ideale Mischung vor. Dieses ideale Verhalten ist damit zu erklären, dass keine grundlegenden Unterschiede zwischen den Wechselwirkungen, die zwischen Wassermolekülen wirken, und zwischen denjenigen, die zwischen Methanolkolekülen wirken, bestehen. Methanol mit der polaren Hydroxid-Gruppe und dem kleinen unpolaren Rest und Wasser als polares Lösungsmittel sind sich sehr ähnlich. Formal lassen sich beide Substanzen als R-OH formulieren, wobei R im Fall von Wasser ein H-Atom und R im Fall von Methanol eine Methyl-Gruppe ist. Beide Substanzen können also untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden; ihre Mischungen verhalten sich aufgrund der Ähnlichkeit der Moleküle ideal.

2.3.2 Positive Azeotropie: Gemisch aus Chloroform und Aceton

2.3.2.1 Darstellung der Messergebnisse

Nach entsprechender Versuchsausführung wurden die folgenden Siedepunkte bei folgender Zusammensetzung der Mischung bestimmt und anschließend die Molenbrüche errechnet:

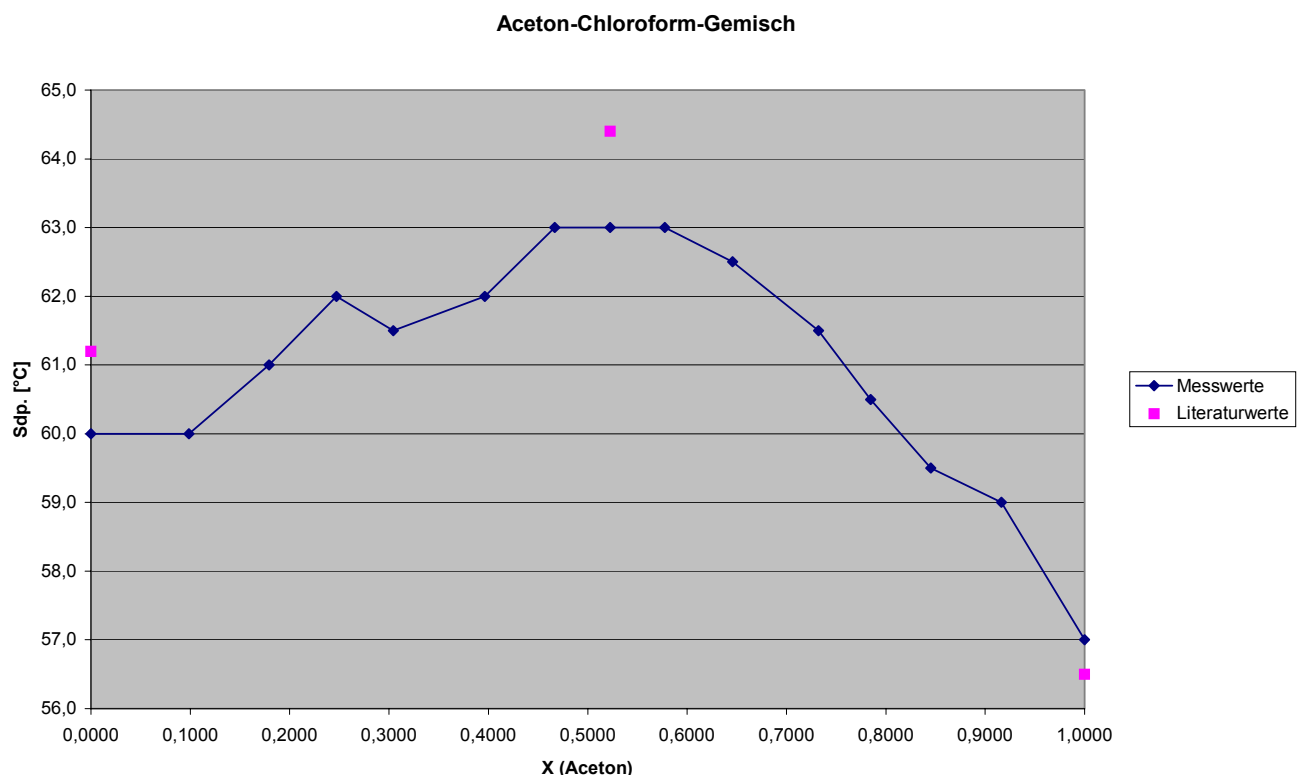
A: 40 ml Vorlage B: Zugabe [ml]	K _p [°C]	X _{Aceton}	K _p [°C]	X _{Aceton}
	Chloroform		Aceton	
	Aceton		Chloroform	
0	60,0	0,0000	57,0	1,0000
4	60,0	0,0986	59,0	0,9163
8	61,0	0,1795	59,5	0,8454
12	62,0	0,2471	60,5	0,7848
16	61,5	0,3044	61,5	0,7323
24	62,0	0,3963	62,5	0,6458
32	63,0	0,4668	63,0	0,5776
40	63,0	0,5225	63,0	0,5225

Bei der Berechnung der Molenbrüche, die nach dergleichen Vorgehensweise wie unter 2.3.1.1 aufgezeigt vorgenommen wurde, wurde mit folgenden Literaturwerten gerechnet:

$$\rho_{(\text{Aceton})} = 0,7899 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{(\text{Aceton})} = 58,0794 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{(\text{Chloroform})} = 1,483 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{(\text{Chloroform})} = 119,3779 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die jeweilige Siedetemperatur des Gemisches wird nun gegen den entsprechenden Molenbruch von Aceton aufgetragen; zum Vergleich werden in dasselbe Diagramm drei Literaturwerte (die Siedepunkte der reinen Stoffe und der Siedepunkt am azeotropen Punkt) eingetragen:



2.3.2.2 Diskussion der Messergebnisse

Vergleich der experimentellen Messwerte mit den Literaturwerten:

Substanz	$K_{p, \text{exp.}} [^{\circ}\text{C}]$	$K_{p, \text{lit.}} [^{\circ}\text{C}]$	Fehler
Aceton	57,0	56,5	0,9 %
Chloroform	60,0	61,2	2,0 %

Gemisch	$K_{p, \text{exp.}} [^{\circ}\text{C}]$ am azeotropen Punkt	$K_{p, \text{lit.}} [^{\circ}\text{C}]$ am azeotropen Punkt	Fehler
Aceton-Chloroform	63,0	64,4	2,2 %

An dem Siedediagramm ist deutlich zu erkennen, dass ein Siedepunkt-Maximum am azeotropen Punkt vorliegt. Dieser Siedepunkt liegt höher als die Siedepunkte der beiden reinen Komponenten des binären Gemisches (positive Azeotropie). An diesem Punkt muss also die flüssige Phase gegenüber der Gasphase stabilisiert sein. Dies lässt sich mit den Wasserstoffbrückenbindungen erklären, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen gegenüber den reinen Stoffen zunehmen und somit der Siedepunkt ansteigt.

2.3.3 Negative Azeotropie: Gemisch aus Cyclohexan und Ethanol

2.3.3.1 Darstellung der Messergebnisse

Nach entsprechender Versuchsausführung wurden die folgenden Siedepunkte bei folgender Zusammensetzung der Mischung bestimmt und anschließend die Molenbrüche errechnet:

40 ml Vorlage	$K_p [^{\circ}\text{C}]$		$K_p [^{\circ}\text{C}]$		X_{Ethanol}
	A: Ethanol	X_{Ethanol}	Cyclohexan	X_{Ethanol}	
B: Zugabe [ml]	Cyclohexan		Ethanol		
0	78,5	1,0000	82,5	0,0000	
4	73,75	0,9488	66,0	0,1563	
8	69,75	0,9025	64,0	0,2703	
12	67,75	0,8606	64,0	0,3572	
16	66,5	0,8224	64,5	0,4256	
24	65,75	0,7553	64,5	0,5264	
32	65,5	0,6984	64,6	0,5971	
40	65,0	0,6494	65,0	0,6494	

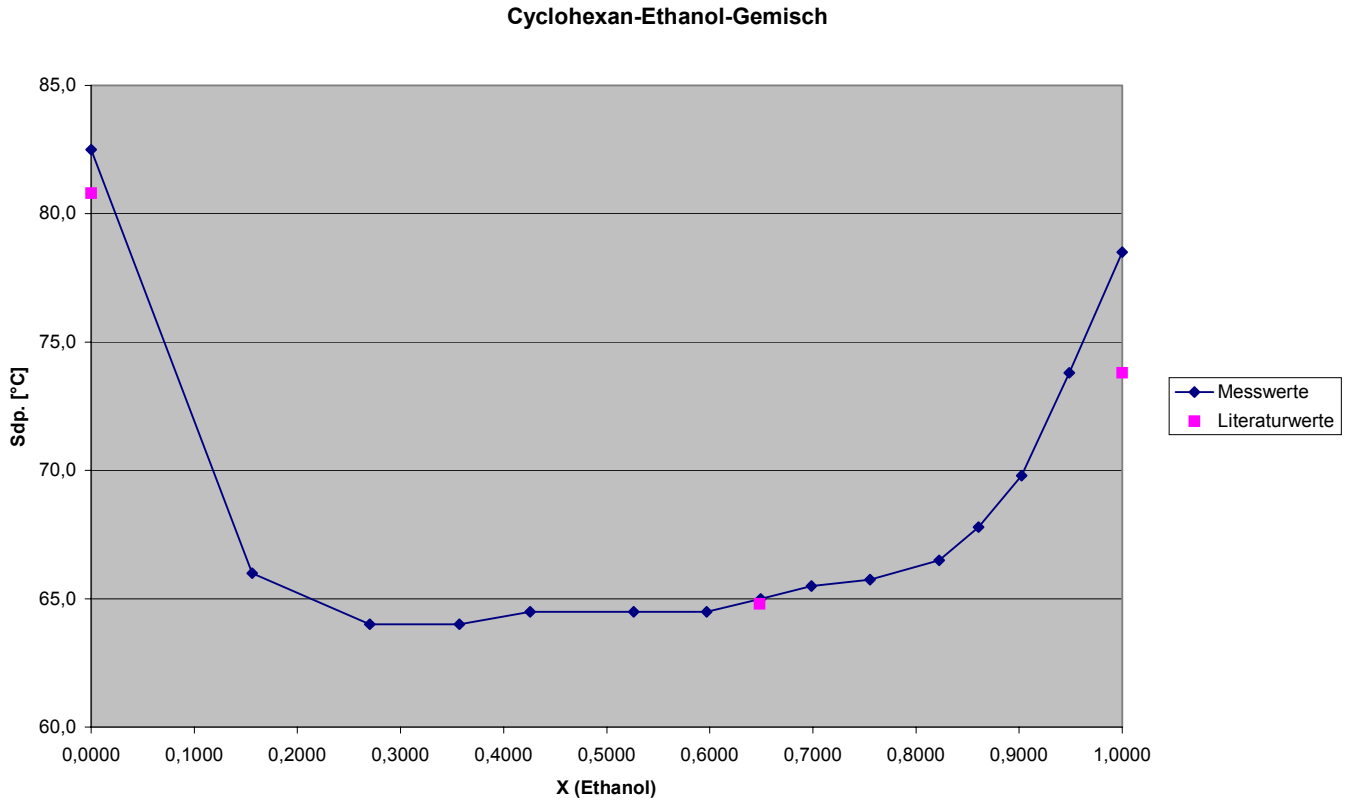
Bei der Berechnung der Molenbrüche, die nach dergleichen Vorgehensweise wie unter 2.3.1.1 aufgezeigt vorgenommen wurde, wurde mit folgenden Literaturwerten gerechnet:

$$\rho_{\text{(Ethanol)}} = 0,7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{\text{(Ethanol)}} = 46,0684 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{(Cyclohexan)}} = 0,7785 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad M_{\text{(Cyclohexan)}} = 84,1608 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die jeweilige Siedetemperatur des Gemisches wird nun gegen den entsprechenden Molenbruch von Ethanol aufgetragen; zum Vergleich werden in dasselbe Diagramm drei Literatur-

werte (die Siedepunkte der reinen Stoffe und der Siedepunkt am azeotropen Punkt) eingetragen:



2.3.3.2 Diskussion der Messergebnisse

Vergleich der experimentellen Messwerte mit den Literaturwerten:

Substanz	$K_{P, \text{exp.}} [^{\circ}\text{C}]$	$K_{P, \text{lit.}} [^{\circ}\text{C}]$	Fehler
Cyclohexan	82,5	80,8	2,1 %
Ethanol	78,5	78,3	0,3 %

Gemisch	$K_{P, \text{exp.}} [^{\circ}\text{C}]$ am azeotropen Punkt	$K_{P, \text{lit.}} [^{\circ}\text{C}]$ am azeotropen Punkt	Fehler
Cyclohexan-Ethanol	65,0	64,8	0,3 %

Das Siedediagramm von Cyclohexan und Ethanol weist ein Minimum im Graphen auf (gemessener azeotroper Punkt: 65,0°C), das sich unter den Siedepunkten der reinen Substanzen befindet. Dies liegt daran, dass Cyclohexanmoleküle sehr groß und unpolar sind und somit große van-der-Waalskräfte besitzen, während Ethanolmoleküle sehr klein und polar sind. Dies führt dazu, dass sich die beiden Substanzen gegenseitig „abschirmen“, die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen verringert wird, somit die flüssige Phase gegenüber der Gasphase destabilisiert ist und die Siedetemperatur sinkt.

3. Fehlerbetrachtung

Insgesamt liefert der Versuch, wie die Vergleiche der experimentellen Daten mit den Literaturwerten zeigen, recht gute Ergebnisse. Folgende Fehlerquellen müssen aber in Betracht gezogen werden:

- Das Thermometer ist nur in 1 °C – Schritten skaliert, daher ist ein genaues Ablesen des Thermometers besonders bei nicht exakt konstanten Siedepunkten schwierig.
- Der Druck im Labor entsprach mit 1009 mbar nicht den Normbedingungen, daher kommt es zu Abweichungen bezüglich der Siedepunkte (Siedepunktserniedrigung).
- Weiterhin ist die Reinheit der eingesetzten Substanzen nicht garantiert; so zieht z.B. Ethanol über die Zeit Wasser an, was sich wiederum auf den Siedepunkt des Ethanols auswirkt.
- Auch sind gewisse Ungenauigkeiten beim Ablesen der zugegeben Volumina nicht auszuschließen; es wurde nicht mit Präzisionsgeräten (Pipetten) gearbeitet, sondern mit einem Messzylinder, der größere Standardabweichungen bzgl. der Volumina aufweist.

Literaturangabe:

CRC: Handbook of Chemistry and Physics. 70. Auflage. London, New York: CRC Press 1989