

# Siedediagramm einer Zweikomponentenmischung

Wintersemester 2024/2025

17. Oktober 2024

## Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen . . . . .	1
1.1	Phasengleichgewicht einer idealen Zweikomponentenmischung . . . . .	1
1.2	Reale Zweikomponentenmischungen . . . . .	3
1.3	Experimentelle Bestimmung der Zusammensetzung . . . . .	3
2	Versuchsaufbau . . . . .	3
2.1	Destillationsapparat . . . . .	3
2.2	Abbe-Refraktometer . . . . .	3
3	Platzausstattung . . . . .	3
3.1	Abzug . . . . .	3
3.2	Chemikalien . . . . .	3
4	Arbeitshinweise . . . . .	3
4.1	Bedienung des Thermostaten . . . . .	3
4.2	Abbe-Refraktometer . . . . .	4
5	Durchführung . . . . .	4
5.1	Vorbereitung . . . . .	4
5.2	Hinweise . . . . .	4
5.3	Messung der Siedetemperaturen der Reinsubstanzen . . . . .	4
5.4	Messung der Siedetemperaturen und Zusammensetzungen der Mischungen . . . . .	4
5.5	Hinweise beim interaktiven Versuch . . . . .	5
6	Auswertung . . . . .	5
6.1	Bestimmung der Zusammensetzungen . . . . .	5
6.2	Bestimmung der idealen Siedetemperatur . . . . .	5
6.3	Erstellung des isobaren Siedediagramms . . . . .	5
7	Vorbereitung auf das Kolloquium . . . . .	6
8	Literaturverzeichnis . . . . .	6
A	Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien . . . . .	7
A.1	2-Propanol . . . . .	7
A.2	Cyclohexan . . . . .	7
A.3	Polyethylenglykol . . . . .	7
B	Vorlage für die Wertetabellen . . . . .	8

## 1.1.1 Die Gibbsche Phasenregel

Die *Gibbssche Phasenregel* beschreibt, wieviele Parameter eines Systems unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass sich die Anzahl der im System vorliegenden Phasen verändert [Wed04]. Bezeichnet man die Anzahl der unabhängig voneinander variierbaren Parameter („Freiheitsgrade“) mit  $F$ , die Anzahl der Phasen eines Systems mit  $P$  und die Anzahl der Komponenten mit  $C$ , lautet die Gibbsche Phasenregel

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

Liegen im thermodynamischen Gleichgewicht sowohl flüssige als auch gasförmige Phase nebeneinander vor, nennt man den ablaufenden Vorgang „Sieden“. Das System besteht dann aus zwei Phasen, die beide jeweils zwei Komponenten enthalten können. Gemäß der Gibbschen Phasenregel können zwei Parameter eines siedenden Systems aus zwei Komponenten unabhängig voneinander variiert werden. Ein solches System kann durch die Angabe des Druckes, der Temperatur, und der Zusammensetzung jeder Phase vollständig beschrieben werden.

## 1.1.2 Das thermodynamische Gleichgewicht

Im thermodynamischen Gleichgewicht gelten folgende Zusammenhänge:

1. Die Temperatur ist in allen Phasen des Systems gleich. Die Temperatur eines Systems, in dem flüssige und gasförmige Phase vorliegen, wird *Siedetemperatur*  $T_b$  genannt.
2. Der Druck ist in allen Phasen des Systems gleich. Der Druck des Systems wird durch  $p$  bezeichnet.
3. Für jede Komponente gilt, dass ihr chemisches Potential in jeder Phase gleich ist.

Aus der Gibbschen Phasenregel folgt, dass die Phasengrenze flüssig↔gasförmig in einem Phasendiagramm eine *Fläche* darstellt. Man spricht von einem *Zweiphasengebiet*, um den Unterschied zur *Dampfdruckkurve* eines einkomponentigen Systems deutlich zu machen.

Ein Punkt in dem Zweiphasengebiet wird eindeutig durch Angabe von drei Parametern beschrieben, beispielsweise durch den Druck, die Siedetemperatur, und die Zusammensetzung *einer* Phase.

## 1.1.3 Zusammensetzung und Druck

In diesem Abschnitt werden zunächst als Vorbereitung später benötigte Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Mischung und dem Druck beschrieben. Es wird dabei eine Mischung aus zwei Reinstoffen A und B betrachtet.

Um die Zusammensetzung der flüssigen Phase zu beschreiben, werden die Molenbrüche  $x_A$  und  $x_B$  als Quotient der entsprechenden Stoffmenge einer Komponente in der flüssigen Phase zu der Gesamtstoffmenge der flüssigen Phase gebildet. Dabei gilt

$$x_A + x_B = 1. \quad (2)$$

## 1 Theoretische Grundlagen

Ziel dieses Versuches ist es, Informationen über das Siedeverhalten einer Mischung aus zwei Komponenten zu gewinnen. Diese Informationen spielen bei der destillativen Aufreinigung von Mischungen eine zentrale Rolle.

### 1.1 Phasengleichgewicht einer idealen Zweikomponentenmischung

Als einfache theoretische Beschreibung wird zunächst die *ideale* Mischung betrachtet, bei der sämtliche Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Mischung vernachlässigt werden.

Um die Zusammensetzung der gasförmigen Phase zu beschreiben, werden die Molenbrüche  $y_A$  und  $y_B$  als Quotient der entsprechenden Komponente in der gasförmigen Phase zu der Gesamtstoffmenge der gasförmigen Phase gebildet. Dabei gilt

$$y_A + y_B = 1. \quad (3)$$

Nimmt man ideales Verhalten der gasförmigen Phase an, ist die Stoffmenge in der gasförmigen Phase proportional zum jeweiligen Partialdruck  $p_A$  bzw.  $p_B$  einer Komponente. Der Dampfdruck der Mischung  $p$  ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke.

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A}{p} \quad (4)$$

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B}{p} \quad (5)$$

### 1.1.4 Siedediagramm

Es sei bekannt, dass der Reinstoff A bei der Siedetemperatur  $T_{b,A}^{\text{rein,ref}}$  und dem Dampfdruck  $p_A^{\text{rein,ref}}$  siedet (Abbildung 1).

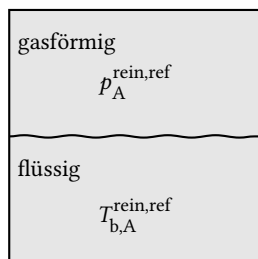


Abbildung 1: Schematische Darstellung der zwei Phasen des siedenden Reinstoffs A. Eine analoge Darstellung ergibt sich für den Reinstoff B.

Der Reinstoff B siedet entsprechend bei der Siedetemperatur  $T_{b,B}^{\text{rein,ref}}$  und dem Dampfdruck  $p_B^{\text{rein,ref}}$ .

Mithilfe der Augustschen Dampfdruckformel kann für den Reinstoff A nun auch der Dampfdruck  $p_A^{\text{rein}}$  zu jeder anderen Siedetemperatur  $T_{b,A}^{\text{rein}}$  bestimmt werden [Wed04].

$$p_A^{\text{rein}}(T_{b,A}^{\text{rein}}) = p_A^{\text{rein,ref}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^{\text{rein}}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,A}^{\text{rein,ref}}} - \frac{1}{T_{b,A}^{\text{rein}}}\right)\right) \quad (6)$$

Dabei ist  $R$  die universelle Gaskonstante mit  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [Lid00] und  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}$  die molare Verdampfungsenthalpie des Reinstoffs A. Die Herleitung der Augustschen Dampfdruckformel befindet sich im Skript zum Versuch „Dampfdruck“.

Analog gilt für den Dampfdruck  $p_B^{\text{rein}}$  bei der Siedetemperatur  $T_{b,B}^{\text{rein}}$  der Zusammenhang

$$p_B^{\text{rein}}(T_{b,B}^{\text{rein}}) = p_B^{\text{rein,ref}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,B}^{\text{rein}}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,B}^{\text{rein,ref}}} - \frac{1}{T_{b,B}^{\text{rein}}}\right)\right) \quad (7)$$

Nun werden die Reinstoffe A und B gemischt und die Mischung zum Sieden gebracht. Die Mischung siedet bei einer Siedetemperatur  $T_b$  und einem Dampfdruck  $p$ , die von der Zusammensetzung der Mischung abhängig sind (siehe Abbildung 2).

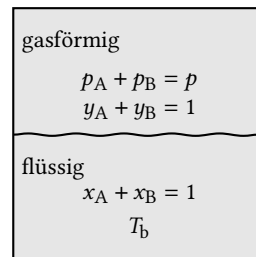


Abbildung 2: Schematische Darstellung der zwei Phasen der siedenden Mischung.

Im idealen Fall entspricht der Partialdruck jedes Reinstoffs in der Gasphase der siedenden Mischung dem gewichteten Dampfdruck des Reinstoffs bei der gleichen Siedetemperatur. Dieser Ausdruck  $p_A = x_A p_A^{\text{rein}}$  wird *Raoult'sches Gesetz* genannt. Der Dampfdruck der Mischung  $p$  ist die Summe der Partialdrücke.

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^{\text{rein}} + x_B p_B^{\text{rein}} \quad (8)$$

Umformen des Raoult'schen Gesetzes mithilfe der Gleichungen 2, 3, 4 und 5 liefert

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^{\text{rein}}}{p} \quad \text{und} \quad \frac{1 - y_A}{1 - x_A} = \frac{p_B^{\text{rein}}}{p} \quad (9)$$

In diesem Versuch werden die Siedetemperaturen der Reinstoffe  $T_{b,A}^{\text{rein,ref}}$  bei  $p_A^{\text{rein,ref}}$  und  $T_{b,B}^{\text{rein,ref}}$  bei  $p_B^{\text{rein,ref}}$  unter dem selben Umgebungsdruck  $p$  wie die Siedetemperatur der Mischung  $T_b$  bestimmt. Dabei ist die Temperatur in der Mischung überall gleich.

$$p_A^{\text{rein,ref}} = p_B^{\text{rein,ref}} = p \quad (10)$$

$$T_{b,A}^{\text{rein}} = T_{b,B}^{\text{rein}} = T_b \quad (11)$$

Damit folgt aus den Gleichungen 9 mit den Augustschen Dampfdruckformeln aus Gleichung 6 und 7

$$\frac{y_A}{x_A} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^{\text{rein}}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,A}^{\text{rein,ref}}} - \frac{1}{T_b}\right)\right) \quad (12)$$

$$\frac{1 - y_A}{1 - x_A} = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,B}^{\text{rein}}}{R} \left(\frac{1}{T_{b,B}^{\text{rein,ref}}} - \frac{1}{T_b}\right)\right) \quad (13)$$

Falls die Siedetemperaturen der Reinstoffe in Bezug auf die betrachtete Siedetemperatur  $T_b$  der Mischung ähnlich sind, sind die Exponenten in Gleichung 12 und Gleichung 13 klein und die Exponentialfunktionen können in guter Näherung in einer Taylorreihe bis zum linearen Glied (mit  $\exp a = 1 + a$ ) entwickelt werden.

Damit ist ein Auflösen der beiden Gleichungen 12 und 13 nach der Siedetemperatur der Mischung  $T_b$  als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_A$  möglich. Nach einigen Umformungsschritten ergibt sich für  $T_b$ :

$$T_b = T_{b,B}^{\text{rein,ref}} \frac{1 + x_A \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^{\text{rein}}}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,B}^{\text{rein}}} - 1\right)}{1 + x_A \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^{\text{rein}} T_{b,B}^{\text{rein,ref}}}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,B}^{\text{rein}} T_{b,A}^{\text{rein,ref}}} - 1\right)} \quad (14)$$

Eine gemeinsame graphische Auftragung der Siedetemperatur  $T_b$  der Mischung gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_A$  und gegen die Zusammensetzung der gasförmigen Phase  $y_A$  wird *isobares Siedediagramm* genannt.

## 1.2 Reale Zweikomponentenmischungen

Mischungen verhalten sich oft nicht ideal, weil sich Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Komponenten ( $A \leftrightarrow B$ ) von Wechselwirkungen innerhalb des jeweiligen Reinstoffes ( $A \leftrightarrow A$ ,  $B \leftrightarrow B$ ) unterscheiden. Daher nehmen reale Siedediagramme eine vom idealen Fall abweichende Gestalt an.

Ist die Zusammensetzung der gasförmigen Phase gleich der Zusammensetzung der flüssigen Phase, spricht man von einem *azeotropen Punkt*. Ein azeotroper Punkt wird eindeutig durch Angabe der *azeotropen Zusammensetzung*, der *azeotropen Siedetemperatur* und des *azeotropen Druckes* beschrieben. Die Siedetemperatur der Mischung nimmt unter diesen Bedingungen einen Extremalwert an. Die Mischung kann nicht destillativ aufgetrennt werden.

Mit einem einfachen Modell werden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten A und B in der flüssigen Phase betrachtet.

- Sind Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zwischen den Komponenten A und B kleiner als die Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Reinstoffe ( $A \leftrightarrow A$ ,  $B \leftrightarrow B$ ), so stellt die azeotrope Siedetemperatur ein *Minimum* dar.
- Sind Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zwischen den Komponenten A und B größer als die Wechselwirkung zwischen der jeweiligen Reinstoffe ( $A \leftrightarrow A$ ,  $B \leftrightarrow B$ ), so stellt die azeotrope Siedetemperatur ein *Maximum* dar.

Weitere empirische Modelle, die eine quantitative Aussage zu dem azeotropen Punkt treffen, werden im Rahmen dieses Versuches nicht betrachtet.

## 1.3 Experimentelle Bestimmung der Zusammensetzung

Der Brechungsindex  $n_A$  bzw.  $n_B$  eines flüssigen Reinstoffes A bzw. B ist eine charakteristische Eigenschaft dieses Reinstoffes. In Näherung ist der Brechungsindex  $n$  einer Mischung aus A und B linear von den Brechungsindizes der reinen Komponenten abhängig.

$$n = x_A n_A + x_B n_B \quad (15)$$

## 2 Versuchsaufbau

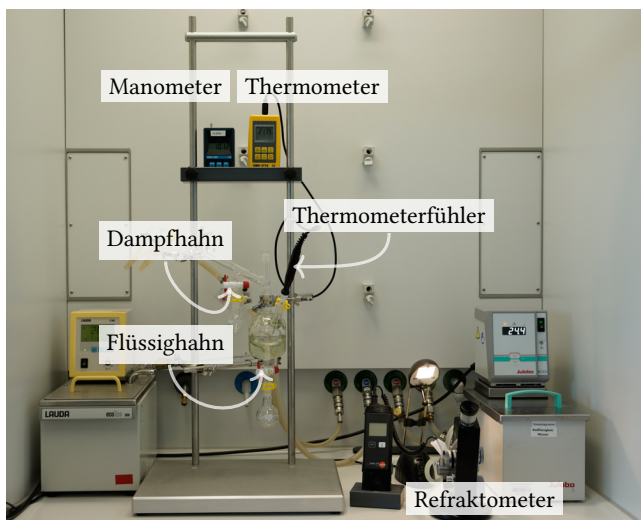


Abbildung 3: Versuchsaufbau mit Thermostat für die Destillationsapparatur (links) und Thermostat für das Refraktometer (rechts).

### 2.1 Destillationsapparatur

Die Destillationsapparatur besteht aus einem Gefäß mit Temperiermantel und aufgesetzter Destillationsbrücke. Durch einen

Thermostaten kann der Temperiermantel erhitzt, und die Mischung zum Sieden gebracht werden. Die Siedetemperatur wird über einen in die flüssige Phase eintauchenden Thermofühler bestimmt. Die gasförmige Phase kann durch den Destillationsaufsatz bis zu einem Kühlfinger aufsteigen, an dem sie kondensiert. Das Kondensat tropft von dem Kühlfinger in eine Vertiefung, unter der sich der Dampfzylinder befindet. Über diesen Dampfzylinder kann die kondensierte Phase in einen Kolben gefüllt werden. Die flüssige Phase lässt sich über den Flüssighahn unterhalb des Reservoirs ebenfalls entnehmen und in einen Kolben füllen.

### 2.2 Abbe-Refraktometer

Das Abbe-Refraktometer dient zur Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten durch Auswertung des Winkels der Totalreflexion. Der Brechungsindex einer Flüssigkeit ist von der Temperatur und von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig. Daher werden diese beiden Werte bei der Angabe der Brechungsindizes in der Regel angegeben. Da sich alle Brechungsindizes im Versuch auf eine Wellenlänge von 589 nm und eine Temperatur von 298,15 K beziehen, wird in diesem Skript nur  $n$  geschrieben.

## 3 Platzausstattung

Bitte melden Sie defekte oder nicht vorhandene Geräte und Materialien der Saalaufsicht.

### 3.1 Abzug

Anzahl	Gerät
1	Abbe-Refraktometer mit Digitalthermometer
1	Crigee-Apparatur mit Doppelmantelrundkolben
1	Digitalthermometer GMH 3710
3	gelbe Keckklemmen
3	Glaspipetten mit Pipettensauger
3	Glasstopfen
1	Korkring
1	Manometer GDH 200
1	Trichter und Messzylinder 100 mL
1	Präzisionswischtücherpackung
1	Pt100-Thermofühler
2	Rundkolben 50 mL
2	Spitzkolben 10 mL
2	Thermostat Julabo 5

### 3.2 Chemikalien

Behälter	Chemikalien
Gewindeflasche	Cyclohexan
Gewindeflasche	2-Propanol
Gewindeflasche	Mischung I-VI

## 4 Arbeitshinweise

### 4.1 Bedienung des Thermostaten

Der Thermostat besteht aus zwei Einheiten. In der unteren Einheit befindet sich ein Bad mit Thermostatflüssigkeit und Umwälzpumpe. Die obere Einheit besitzt einen Temperaturfühler, eine in die Thermostatflüssigkeit eintauchende Heizspirale und die Steuereinheit. Da der Thermostat keine Kühlfunktion besitzt, ist er an den Kühlwasserkreislauf angeschlossen.

Die Steuereinheit zeigt die aktuelle, im Bad vorherrschende Temperatur an. Beachten Sie, dass dies nicht die Temperatur im Gefäß ist, welches temperiert wird.

**4.1.1 Anschalten**

1. Die obere Einheit des Thermostaten wird eingeschaltet.
2. Das Kühlwasser wird aufgedreht.
3. Falls der Thermostat dann **OFF** anzeigt, wird die Temperierung durch dreisekündiges Drücken der Taste **OK** angeschaltet.

**4.1.2 Einstellen der Temperatur**

1. Einmaliges Drücken der Pfeiltasten auf der Bedieneinheit zeigt die eingestellte Temperatur an.
2. Drücken der Pfeiltasten erlaubt jetzt das Einstellen der Temperatur.
3. Ist die gewünschte Temperatur eingestellt, drückt man kurz auf **OK**, der Thermostat zeigt jetzt wieder die tatsächliche Temperatur der Thermostatflüssigkeit an und versucht durch Heizen oder Kühlen die eingestellte Temperatur zu erreichen.

**4.1.3 Ausschalten**

1. Nach Beendigung des Versuches wird am Thermostat wieder die Starttemperatur eingestellt.
2. Das Gerät wird am Schalter ausgeschaltet.
3. Das Kühlwasser wird abgedreht.

**4.2 Abbe-Refraktometer**

Zur Bestimmung des Brechungsindex wird das Abbe-Refraktometer mithilfe eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur temperiert. Das obere Prisma wird aufgeklappt und zwei bis drei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das untere Prisma gegeben. Um Änderungen der Zusammensetzung durch Verdampfung zu vermeiden, wird das obere Prisma umgehend wieder geschlossen. Im Okular des Geräts werden im oberen Teil ein Fadenkreuz und im unteren Teil zwei Skalen sichtbar. Die obere Skala gibt den Brechungsindex an (Werte im Bereich von 1,3 bis 1,5), die untere Skala den Saccharose-Gehalt in der Einheit „Brix“ (Werte im Bereich von 0 bis 95). Letztere Skala wird für diesen Versuch nicht benötigt.

Durch Drehen des unteren Drehknopfs auf der rechten Seite des Refraktometers kann die Hell-Dunkel-Grenze im runden Fenster verschoben werden. Diese wird auf den Mittelpunkt des Fadenkreuzes eingestellt. Der an der Hell-Dunkel-Grenze vorhandene Farbsaum, der durch die Dispersion des Lichtes entsteht, wird durch Drehen des Farbkompensators (oberer Drehknopf) minimiert. Das Gerät ist dann optimal auf Licht einer Wellenlänge von 589 nm eingestellt. Es wird nochmals auf die Fadenkreuzmitte nachjustiert und der Brechungsindex auf vier Nachkommastellen abgelesen.

Nach jeder Messung sind die Prismen mit einem sauberen, fusselfreien Papiertuch zu trocknen. Am Ende des Versuches wird ein Papiertuch zwischen die Prismen gelegt, um ein Zusammenkleben zu vermeiden.

**5 Durchführung****5.1 Vorbereitung**

1. Starten Sie den Thermostaten für das Refraktometer und den Thermostaten für die Apparatur und drehen Sie das Kühlwasser für das Refraktometer und die Apparatur auf.
2. Kontrollieren Sie an den Strömungsanzeigern, ob das Kühlwasser in beiden Kreisläufen tatsächlich läuft.
3. Stellen Sie den Thermostaten für die Apparatur auf eine Celsius-Temperatur von 80 °C ein.

4. Stellen Sie den Thermostaten für das Refraktometer auf eine Celsius-Temperatur von 25 °C ein.
5. Messen Sie den Druck im geschlossenen Abzug. Beachten Sie die Schwankungen, denen der Druck im Laufe des Experiments unterliegt.

**5.2 Hinweise**

- Sichern Sie zu jedem Zeitpunkt alle Glasstopfen mit einer Keckklemme.
- Positionieren Sie verwendete Glasgeräte so, dass diese ausdampfen können.
- Notieren Sie bei der Aufnahme von Brechungsindizes vier Nachkommastellen.

**5.3 Messung der Siedetemperaturen der Reinsubstanzen**

Bestimmen Sie die Siedetemperatur und den Brechungsindex der Reinstoffe Cyclohexan und 2-Propanol (dies entspricht dem Schema in Abbildung 1).

1. Verschließen Sie alle Hähne an der Apparatur.
2. Nehmen Sie den Glasstopfen an der Apparatur ab und ersetzen Sie ihn durch den Schlifftrichter.
3. Füllen Sie langsam mithilfe des Messzylinders ungefähr 70 mL von einem der Reinstoffe über den Schlifftrichter in die Apparatur.
4. Kontrollieren Sie, ob die Spitze des Thermofühlers in die Flüssigkeit eintaucht. Füllen Sie gegebenenfalls nach.
5. Tauschen Sie den Schlifftrichter gegen den Glasstopfen aus.
6. Stellen Sie den Thermostaten für die Apparatur auf eine Celsius-Temperatur von 95 °C ein.
7. Warten Sie, bis sich ungefähr fünf Tropfen Kondensat am Dampfahh gesammelt haben. Notieren Sie sich zu diesem Zeitpunkt die Celsius-Siedetemperatur.
8. Schalten Sie den Thermostaten für die Siedeapparatur aus.
9. Lassen Sie die Flüssigkeit ab, indem Sie die entsprechende Vorratsflasche unter den Dampfahh (und anschließend den Flüssighahn) halten und diesen öffnen.
10. Nehmen Sie den Glasstopfen von der Apparatur ab, damit diese ausdampfen kann.

Wiederholen Sie die in Kapitel 5.3 angegebenen Schritte zur Messung des zweiten Reinstoffes. Messen Sie den Brechungsindex beider ausstehenden Reinstoffe je dreimal am Refraktometer. Reinigen Sie dazu zwischen jeder Messung das Refraktometer und stellen Sie die Hell-Dunkel-Grenze neu ein.

**5.4 Messung der Siedetemperaturen und Zusammensetzungen der Mischungen**

Bestimmen Sie die Siedetemperatur und den Brechungsindex verschiedener Mischungen aus Cyclohexan und 2-Propanol (dies entspricht dem Schema in Abbildung 2).

1. Verschließen Sie alle Hähne an der Apparatur.
2. Hängen Sie den 10 mL-Spitzkolben an den Schliff unterhalb des Kühlfingers.
3. Hängen Sie den 50 mL-Rundkolben an den Schliff unterhalb des Flüssigkeitsreservoirs.
4. Nehmen Sie den Glasstopfen an der Apparatur ab und ersetzen Sie ihn durch den Schlifftrichter.
5. Füllen Sie langsam mithilfe des Messzylinders ungefähr 70 mL einer Mischung über den Schlifftrichter in die Apparatur.

- Kontrollieren Sie ob die Spitze des Thermofühlers in die Mischung eintaucht. Füllen Sie gegebenenfalls etwas von der Mischung nach.
- Tauschen Sie den Schlifftrichter gegen den Glasstopfen aus.
- Stellen Sie den Thermostaten für die Apparatur auf eine Celsiusstemperatur von 95 °C ein.
- Die nächsten Schritte müssen zügig durchgeführt werden. Warten Sie, bis sich ungefähr fünf Tropfen Kondensat am Dampfahh gesammelt haben. Notieren Sie sich zu diesem Zeitpunkt die Celsiussiedetemperatur.
- Öffnen Sie möglichst zeitgleich den Dampfahh und den Flüssighahn. Schließen Sie den Dampfahh unmittelbar danach. Schließen Sie den Flüssighahn, sobald sich ähnlich viel Flüssigkeit in dem Kolben gesammelt hat, wie in dem oberen Kolben.
- Nehmen Sie den unteren Kolben ab und verschließen Sie ihn direkt mit einem ausliegenden Glasstopfen.
- Schalten Sie den linken Thermostaten aus.
- Nehmen Sie den oberen Kolben ab und messen Sie den Brechungsindex  $n^g$  dieser kondensierten Phase dreimal hintereinander mithilfe des Refraktometers. Reinigen Sie dazu zwischen jeder Messung das Refraktometer und stellen Sie die Hell-Dunkel-Grenze neu ein. Verschließen Sie nach der jeweiligen Entnahme der Proben direkt den Kolben.
- Lassen Sie die Mischung ab, indem Sie die Vorratsflasche unter den Dampfahh (und anschließend den Flüssighahn) halten und diesen öffnen.
- Nehmen Sie den Glasstopfen von der Apparatur ab, damit diese ausdampfen kann.
- Messen Sie den Brechungsindex  $n^l$  der flüssigen Phase dreimal hintereinander. Reinigen Sie dazu zwischen jeder Messung das Refraktometer und stellen Sie die Hell-Dunkel-Grenze neu ein.

Wiederholen Sie die in Kapitel 5.4 angegebenen Schritte zur Messung aller ausstehender Mischungen.

Schalten Sie am Ende des Versuchs alle Geräte und beide Kühlwasserkreisläufe aus.

### 5.5 Hinweise beim interaktiven Versuch

Warten Sie etwa 10 Sekunden, bis sich der Celsiussiedetemperatur nach der Auswahl der Substanz auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Zeichnen Sie die Messwert auf, indem Sie auf **Messwert aufzeichnen** klicken.

## 6 Auswertung

Der Index „CH“ steht im Folgenden an Größen, die sich auf Cyclohexan beziehen, der Index „IP“ steht an Größen, die sich auf 2-Propanol (Trivialname Isopropanol) beziehen. Berechnen Sie an den notwendigen Stellen aus jeder experimentell bestimmten Celsiusstemperatur nachvollziehbar die Temperatur.

### 6.1 Bestimmung der Zusammensetzungen

Bestimmen Sie den Mittelwert der Brechungsindizes. Bestimmen Sie die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_{CH}$  und der gasförmigen Phase  $y_{CH}$  jeder Mischung mit den gemittelten Brechungsindizes  $n_{IP}$  und  $n_{CH}$  der Reinstoffe, dem gemittelten Brechungsindex der jeweiligen flüssigen Phase  $n^l$  und dem gemittelten Brechungsindex der jeweiligen gasförmigen Phase  $n^g$ . Nutzen Sie da-

für die umgestellte Form von Gleichung 15:

$$x_{CH} = \frac{n^l - n_{IP}}{n_{CH} - n_{IP}} \quad (16)$$

$$y_{CH} = \frac{n^g - n_{IP}}{n_{CH} - n_{IP}} \quad (17)$$

### 6.2 Bestimmung der idealen Siedetemperatur

Berechnen Sie die *ideale* Siedetemperatur  $T_b^{\text{ideal}}$  für jede Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Verwenden Sie die von Ihnen gemessenen Siedetemperaturen der Reinstoffe  $T_{b,IP}^{\text{rein,ref}}$  und  $T_{b,CH}^{\text{rein,ref}}$ . Verzichten Sie auf eine Fehlerrechnung für  $T_b^{\text{ideal}}$  und geben Sie die Größe mit einer Nachkommastelle an.

$$T_b^{\text{ideal}} = T_{b,IP}^{\text{rein,ref}} \frac{1 + x_{CH} \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,CH}^{\text{rein}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,IP}^{\text{rein}}} - 1 \right)}{1 + x_{CH} \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,CH}^{\text{rein}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,IP}^{\text{rein}}} \frac{T_{b,IP}^{\text{rein,ref}}}{T_{b,CH}^{\text{rein,ref}}} - 1 \right)} \quad (18)$$

Berechnen Sie aus den idealen Siedetemperaturen mithilfe von Gleichung 12 die Zusammensetzung der gasförmigen Phase. Da sich diese aus der idealen Siedetemperatur berechnet, wird die so erhaltene Größe *ideale* Zusammensetzung der gasförmigen Phase  $y_{CH}^{\text{ideal}}$  genannt.

$$y_{CH}^{\text{ideal}} = x_{CH} \exp \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,CH}^{\text{rein}}}{R} \left( \frac{1}{T_{b,CH}^{\text{rein,ref}}} - \frac{1}{T_b^{\text{ideal}}} \right) \right) \quad (19)$$

Verzichten Sie auf eine Fehlerrechnung für  $y_{CH}^{\text{ideal}}$  und geben Sie die Größe mit zwei Nachkommastellen an. Verwenden Sie die molaren Verdampfungsenthalpien

$$\Delta_{\text{vap}} H_{m,CH}^{\text{rein}} = 30 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (20)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{m,IP}^{\text{rein}} = 40 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (21)$$

### 6.3 Erstellung des isobaren Siedediagramms

Erstellen Sie ein isobares Siedediagramm mit den gemessenen und den idealen Werten in *einem* Diagramm.

Tragen Sie die Siedetemperatur  $T_b$  jeder Mischung gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_{CH}$  und gegen die Zusammensetzung der gasförmigen Phase  $y_{CH}$  auf. Tragen Sie auch die Siedetemperaturen der Reinstoffe an die entsprechende Stelle ein.

Tragen Sie in das gleiche Diagramm die ideale Siedetemperatur  $T_b^{\text{ideal}}$  der jeweiligen Mischung gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $x_{CH}$  und gegen die ideale Zusammensetzung der gasförmigen Phase  $y_{CH}^{\text{ideal}}$  auf.

Verbinden Sie aus Gründen der Übersichtlichkeit die jeweiligen Punkte mit einer Linie.

Diskutieren Sie das Siedediagramm und bestimmen Sie die Zusammensetzung und die Siedetemperatur der azeotropen Mischung. Bestimmen Sie einen sinnvollen Fehler für die azeotrope Zusammensetzung und die azeotrope Siedetemperatur.

Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den Literaturwerten [Lid00].

$$p_{\text{azeotrop}}^{\text{Literatur}} = 1013 \text{ hPa} \quad (22)$$

$$T_{b,\text{azeotrop}}^{\text{Literatur}} = 342,6 \text{ K} \quad (23)$$

$$x_{CH,\text{azeotrop}}^{\text{Literatur}} = 0,603 \quad (24)$$

## 7 Vorbereitung auf das Kolloquium

Das Kolloquium beinhaltet zwei Themen. In beiden Themen wird vorausgesetzt, dass von den besprochenen Größen die physikalische Bedeutung, die Einheit und die Berechnung des zugehörigen Fehlers bekannt sind.

Erstes Thema:

1. Erläutern Sie Versuchsziele, Versuchsdurchführung, verwendete Apparaturen und gemessene Größen.

Zweites Thema:

1. Wie werden die Zusammensetzungen der flüssigen Phase

$x_{\text{CH}}$  und der gasförmigen Phase  $y_{\text{CH}}$  bestimmt?

2. Wie wird die ideale Siedetemperatur  $T_{\text{b}}^{\text{ideal}}$  bestimmt?
3. Welche Größen werden im isobaren Siedediagramm gegeneinander aufgetragen?

## 8 Literaturverzeichnis

- [Lid00] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 80. Edition. CRC PRESS, 2000.
- [Wed04] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Auflage. Wiley-VCH, 2004.

## A Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien

### A.1 2-Propanol



#### Gefahrenhinweise

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.  
 H319 Verursacht schwere Augenreizung.  
 H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

#### Sicherheitshinweise

- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.  
 P233 Behälter dicht verschlossen halten.  
 P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.  
 P241 Explosionsgeschützte elektrische-/Lüftungs-/Beleuchtungsgeräte verwenden.  
 P242 Funkenarmes Werkzeug verwenden.  
 P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

### A.2 Cyclohexan



#### Gefahrenhinweise

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.  
 H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.  
 H315 Verursacht Hautreizungen.  
 H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.  
 H410 Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

#### Sicherheitshinweise

- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.  
 P233 Behälter dicht verschlossen halten.  
 P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.  
 P301 + P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.  
 P303 + P361 + P353 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen.  
 P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.

### A.3 Polyethylenglykol

Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

**B Vorlage für die Wertetabellen**

Reinstoffe	$\vartheta_b / ^\circ\text{C}$	$n_1$	$n_2$	$n_3$
CH				
IP				

Mischung	$\vartheta_b / ^\circ\text{C}$	$n_1^l$	$n_2^l$	$n_3^l$	$n_1^g$	$n_2^g$	$n_3^g$
I							
II							
III							
IV							
V							
VI							

Namen, Datum:

Platzabnahme durch Betreuer: