

Siede- und Dampfdruckdiagramm

Theorie

Reine Flüssigkeiten besitzen für einen gegebenen Druck einen festen Siedepunkt. Flüssigkeitsgemische besitzen einen noch zusätzlich von der Zusammensetzung, die in Dampf und Flüssigkeit meistens verschieden ist, abhängigen Siedepunkt. Ist die Zusammensetzung in Dampf und Flüssigkeit gleich, so liegt ein sogenanntes azeotropes Gemisch vor.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte darzustellen:

- Ein isobares Dampfdruckdiagramm ist eine Auftragung der Gleichgewichtstemperatur T gegen die Zusammensetzung x_i des Dampfes (Taufkurve) bzw. der Flüssigkeit (Siedekurve) bei konstantem Druck p .
- Ein isothermes Dampfdruckdiagramm ist eine Auftragung des Gleichgewichtsdampfdruckes p gegen die Zusammensetzung x_i des Dampfes (Dampfkurve) bzw. der Flüssigkeit (Flüssigkeitskurve) bei konstanter Temperatur T .
- Ein isothermes Partialdruckdiagramm ist eine Auftragung des Partialdruckes p_i gegen die Zusammensetzung x_i . Der Partialdruck ist nach Françoise Marie Raoult (1830-1901) idealerweise gegeben durch $p_i = p \cdot x_i$, jedoch erfolgt realerweise erst für $x_i \rightarrow 1$ eine gute Annäherung an das Raoult'sche Gesetz. Nach dem Henry'schen Absorptionsgesetz, das W. Henry (1775-1836) 1803 aufstellte, ist für $x_i \rightarrow 0$ der Partialdruck gegeben durch $p_i = k_i \cdot x_i$, wobei k_i die stoffspezifische und temperaturabhängige Henry-Konstante ist.

Versuch

Ziel des Versuches war, das isobare Siedediagramm für das binäre System Methanol/1,4-Dioxan aufzunehmen, daraus für eine bestimmte Temperatur das isotherme Dampfdruckdiagramm und hieraus das Partialdruckdiagramm zu gewinnen. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Die Gleichgewichtstemperaturen und Gleichgewichtszusammensetzungen der Flüssigkeit und des Dampfes bei Atmosphärendruck wurden in einer Umlaufapparatur bestimmt. Die Analyse der beiden Phasen erfolgte mittels Refraktometer anhand des Brechungsindex, wozu zuerst eine Eichkurve aufgenommen wurde. Die niedriger siedende Komponente (Methanol) wurde vorgelegt, etappenweise die höher siedende Komponente (1,4-Dioxan) hinzugegeben und gewartet, bis sich eine Gleichgewichtstemperatur einstellte, bei der Substanz aus der Siedeblase und dem Kondensat zur Bestimmung des Brechungsindex entnommen wurde. Aus den so gewonnenen Werten wurde das isobare Siedediagramm gezeichnet, das mittels Schablone für weitere Drücke ergänzt wurde; hierbei erfolgte die Umrechnung der Siedetemperaturen der reinen Komponenten mittels der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \cdot \Delta V_m}$$

Aus den Schnittpunkten einer Isothermen bei $\theta = 85,5 \text{ °C}$ mit den Siede- und Taufkurven wurden die Werte für das isotherme Dampfdruckdiagramm ermittelt. Aus diesem wurde das Partialdruckdiagramm abgeleitet, in das die Raoult'schen Geraden und Henry'schen Geraden eingezeichnet wurden. Die Henry-Konstanten bei $85,5 \text{ °C}$ ergeben sich aus dem Diagramm zu $k_M = 2 \text{ bar}$ und $k_D = 0,545 \text{ bar}$.

Werte für die Eichkurve

Methanol ¹	1,4-Dioxan ²	ρ^3	x_D^4
0 mL	10 mL	1,42150	1,0000
1 mL	9 mL	1,41375	0,8097
2 mL	8 mL	1,40500	0,6541
3 mL	7 mL	1,39700	0,5245
4 mL	6 mL	1,38775	0,4149
5 mL	5 mL	1,37600	0,3210
6 mL	4 mL	1,36725	0,2396
7 mL	3 mL	1,35725	0,1685
8 mL	2 mL	1,34800	0,1057
9 mL	1 mL	1,33800	0,0499
10 mL	0 mL	1,32950	0,0000

Werte für das isobare Siedediagramm

$\theta/^\circ\text{C}$	ρ_f	x_f	ρ_g	x_g
65,0	1,3410	0,07	1,3340	0,03
65,4	1,3495	0,12	1,3395	0,06
66,2	1,3600	0,19	1,3450	0,09
67,0	1,3710	0,27	1,3480	0,11
67,5	1,3780	0,33	1,3510	0,13
68,6	1,3855	0,40	1,3545	0,15
68,9	1,3900	0,45	1,3560	0,16
70,0	1,3935	0,49	1,3590	0,18
72,4	1,4010	0,59	1,3645	0,22
73,7	1,4035	0,63	1,3660	0,23
75,2	1,4065	0,68	1,3700	0,26
77,6	1,4100	0,74	1,3750	0,30
80,0	1,4120	0,78	1,3795	0,34
82,8	1,4150	0,84	1,3855	0,40
84,7	1,4160	0,86	1,3890	0,44
88,3	1,4180	0,91	1,3980	0,55
90,1	1,4185	0,93	1,4020	0,61
93,0	1,4190	0,94	1,4070	0,69
93,7	1,4195	0,95	1,4090	0,72
96,5	1,4205	0,97	1,4140	0,82
97,2	1,4205	0,98	1,4160	0,86
99,0	1,4210	0,99	1,4180	0,92

$$x_D = (\rho_D \cdot V_D \cdot M_D^{-1}) / (\rho_M \cdot V_M \cdot M_M^{-1} + \rho_D \cdot V_D \cdot M_D^{-1})$$

¹ $\rho=0,7952 \text{ g/cm}^{-3}$; $M=32,04 \text{ g/mol}$; Sdp.: $64,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta_{\text{vap}}H_m=35,4 \text{ kJ/mol}$

² $\rho=1,0336 \text{ g/cm}^{-3}$; $M=88,11 \text{ g/mol}$; Sdp.: $101 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta_{\text{vap}}H_m=35,8 \text{ kJ/mol}$

³ $\theta=18 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_0=1,003 \text{ bar}$

⁴ $x_D = (\rho_D \cdot V_D \cdot M_D^{-1}) / (\rho_M \cdot V_M \cdot M_M^{-1} + \rho_D \cdot V_D \cdot M_D^{-1})$