

Gemeinsames Praktikum der Fakultät BCI

Der Versuch gehört zum Praktikumbereich: **Thermodynamik**

Phasengleichgewichte

Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) einer Mischung von Ethylacetat und 1-Pentanol

—— mit Protokoll ——

Versuchsinhalt :

- Messung des VLE von Ethylacetat und 1-Pentanol für eine Isobare
- Bestimmung von van-Laar-Parametern
- Konsistenz thermodynamischer Daten

Allgemeine Hinweise:

- Während der Versuche müssen mindestens zwei Personen und ein Laborpersonal im Labor sein.
- Bitte auf Anweisungen des Laborpersonals achten!
- Es dürfen keine Lebensmittel mit ins Labor genommen werden.
- Schwangere Studentinnen dürfen an den Versuchen nicht teilnehmen.
- Bereits vor Beginn der Versuche sind die Sicherheitsdatenblätter von Ethylacetat und 1-Pentanol zu studieren.
- Schutzbrille + Schutzhandschuhe benutzen!
- Es ist auf ausreichende Belüftung zu achten (s. Datenblatt Ethylacetat)
- Nach den Versuchen sind die Geräte, Werkzeuge und Behälter sorgfältig zu reinigen.
- Keines der Lösungsmittel darf in den Abfluss entsorgt werden.

Ziele des Praktikums:

- Vertiefung der Vorlesungsinhalte
- Stoffdatenermittlung durch Experimente sowie aus der Literatur
- Umgang mit Lösungsmitteln
- Darstellung und Auswertung von Versuchsergebnissen
- **Darstellung:** Alle Ergebnisse sind in Form von Tabellen und Diagrammen übersichtlich darzustellen.
- **Auswertung:** Die Ergebnisse sind mit Literaturdaten zu vergleichen, zu diskutieren, und es soll eine Fehlerdiskussion erfolgen.

Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) einer Mischung von Ethylacetat–1-Pentanol

1 Motivation

Für eine Auslegung von Apparaten, in denen Dampf und Flüssigkeit nebeneinander vorliegen, wie Wärmetauschern, Rektifikationskolonnen und Abscheidern, müssen die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte bekannt sein. Zur Berechnung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte werden Stoffdaten benötigt, die durch Ausmessen von Stoffgemischen gewonnen werden.

2 Ziel

Im Versuch soll mit einer dynamischen Gleichgewichtszelle das VLE des Gemisches Ethylacetat–1-Pentanol bestimmt werden.

3 Aufgabenstellung

- Bestimmung des VLE für eine Isobare für das Gemisch Ethylacetat – 1-Pentanol (Darstellung im T-x,y-Diagramm).
- Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 aus den Messdaten.
- Bestimmung der Parameter A_{12} und A_{21} für das van-Laar-g^E-Modell.
- Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten.
- Überprüfung der Daten auf Konsistenz.

4 Versuchsbeschreibung

a) Kalibrierkurve

Die Analyse der Proben erfolgt durch Messung des Brechungsindex n_D der Lösungen. Dazu muss für das zu vermessende System zuerst eine Kalibrierkurve aufgenommen werden. Hierzu wird n_D über $x_{\text{Ethylacetat}}$ für $0 < x_{\text{Ethylacetat}} < 1$ in 0,1er Schritten aufgetragen.

Bemerkung: Umrechnung x in w (für Einwaage)!

Umrechnung w in x (Auswertung tatsächlicher Einwaage)!

$$M_{\text{Ethylacetat}} = 88,1051 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, M_{1\text{-Pentanol}} = 88,1482 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

b) Messung des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts

- Das zu untersuchende Gemisch im Siedekolben vorlegen.
- Thermostat einschalten und vorsichtig heizen (auf Anweisungen achten!).
- Warten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.
- Probenahme aus der flüssigen sowie der dampfförmigen Phase und Bestimmung der Konzentrationen.
- Versuch bei veränderten Temperaturen wiederholen.

Bei der Messung von b) ist das Gemisch zur besseren Visualisierung der Dampf/Flüssig-Trennung mit Iod versetzt worden (<0,1 g).

5 Apparaturbeschreibung

Die experimentelle Bestimmung des Flüssig-Dampf-Phasengleichgewichts erfolgt nach verschiedenen Methoden, deren Einsatz in erster Linie von der Höhe des Systemdrucks abhängt. Zwischen 10^{-3} bar und einigen bar (Labordestillation) wird die dynamische Methode der Zirkulation der Dampf- und Flüssigphase angewendet.

Dabei wird die Probe erhitzt, und der entstehende Dampf reißt Flüssigkeit durch das dünne Rohr der Cotrell'schen Pumpe mit. In diesem Dampf-Flüssigkeitsgemisch wird die Gleichgewichtstemperatur gemessen. Anschließend trennen sich Dampf und Flüssigkeit, der Dampf wird nach oben und die Flüssigkeit nach unten abgeführt. Der Dampf strömt in einen Kühler und wird vollständig kondensiert. Der kondensierte Dampf und die Flüssigkeit werden wieder in den Probenraum zurückgeführt, so dass ein Kreislauf entsteht. Sowohl vom kondensierten Dampf als auch von der Flüssigkeit können Proben an dafür vorgesehenen Probeentnahmestellen genommen werden, um die Zusammensetzung zu bestimmen.

(s. Bild 5.1)

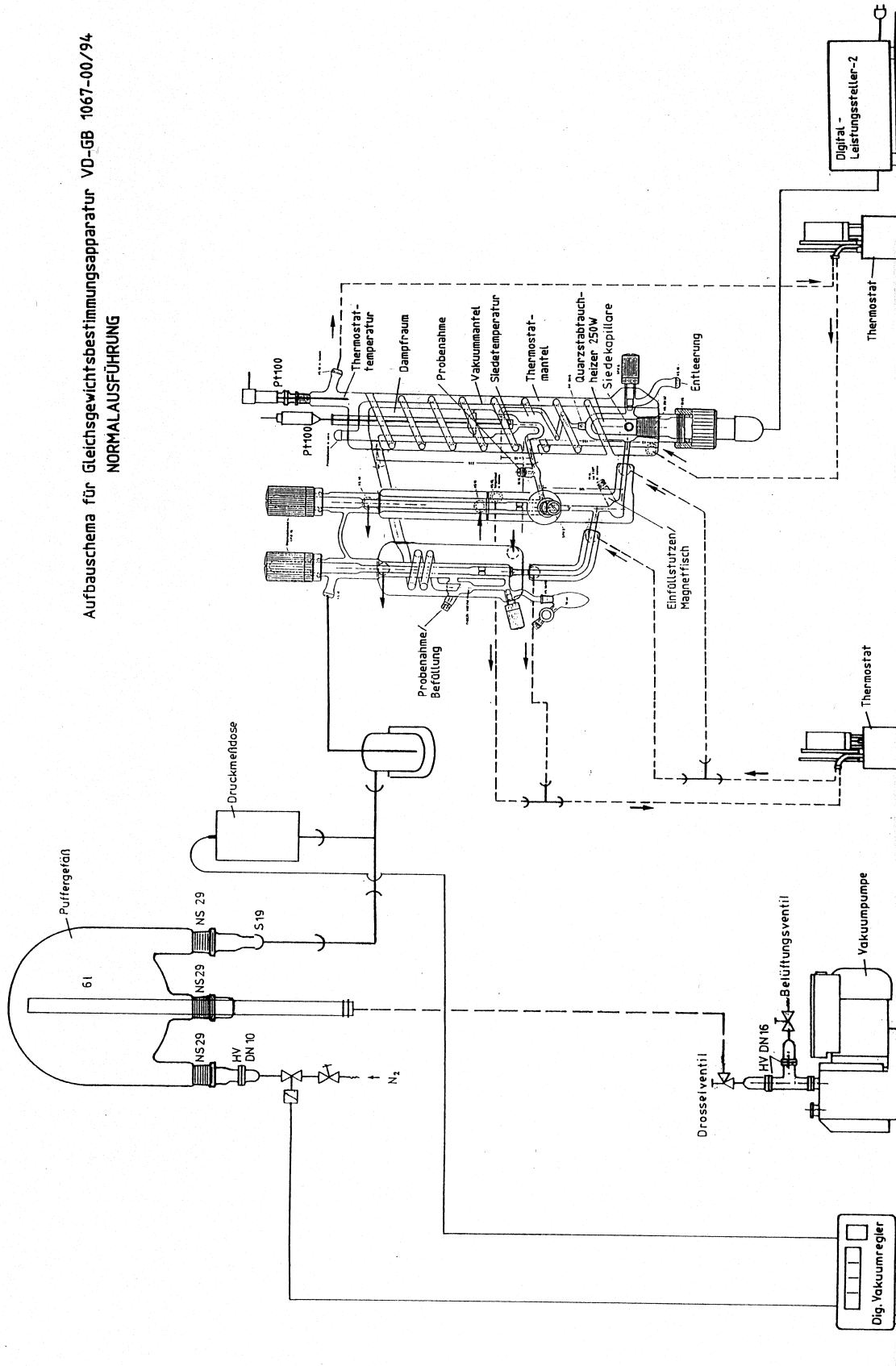


Bild 5.1: Aufbauschema der VLE-Apparatur

6 Hinweise zur Theorie

In der Vorlesung „Thermodynamik II“ werden die Grundlagen zur Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten gezeigt.

Vernachlässigt man die Fugazitätskoeffizienten und die Poynting-Korrektur, so ergibt sich für die Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_{oi}^{LV} \quad (6.1)$$

Bei Kenntnis des Systemdrucks und der Reinstoffdampfdrücke kann man so zu einem Messpunkt (T, x_i, y_i) den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten berechnen.

6.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung lässt sich aus der Definition der freien Enthalpie und der Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie ableiten. Sie lautet für das Verdampfungsgleichgewicht:

$$\frac{dp^{LV}}{dT} = \frac{\Delta h^{LV}}{T(v^V - v^L)} \quad (6.2)$$

Nimmt man vereinfachend an, dass die Verdampfungsenthalpie konstant und das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Gasvolumen (id. Gas) zu vernachlässigen ist, lässt sich die Gleichung integrieren:

$$\ln p^{LV} = A + \frac{B}{T} \quad (6.3)$$

6.2 Antoine-Gleichung

Zur Beschreibung der Dampfdruckkurven wird meistens die Antoine-Gleichung verwendet. Sie ist empirisch, ist aber der vereinfachten Clausius-Clapeyron-Gleichung sehr ähnlich. Sie lautet:

$$\log p^{LV} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.4)$$

6.3 Das van-Laar-Modell

Das Modell von van Laar ist ein relativ einfaches teilempirisches g^E -Modell, das die Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 mit Hilfe zweier Parameter A_{12} und A_{21} beschreibt:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (6.5)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (6.6)$$

Für $x_1 = 0$ ist $\ln \gamma_1^\infty (x_2=1) = A_{12}$ und für $x_2 = 0$ ist $\ln \gamma_2^\infty (x_1=1) = A_{21}$.

6.4 Methode der kleinsten Fehlerquadrate zur Anpassung von A_{12} und A_{21}

Da für eine grafische Auswertung zu wenige Messpunkte vorhanden sind, müssen A_{12} und A_{21} iterativ bestimmt werden. Hierzu werden die Parameter unter Verwendung des Excel-Solvers mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Um eine möglichst gute Anpassung der Gleichung an die Messwerte zu erreichen, müssen möglichst viele sinnvolle experimentelle Daten vorliegen. Bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Quadrate der Abstände zwischen Messpunkt und Kurve für jede Komponente i und jede Temperatur T aufsummiert. Die Parameter werden so angepasst, dass die folgende Zielfunktion minimal wird:

$$\sum_i \sum_T \left(\ln \gamma_i(T)^{\text{calc}} - \ln \gamma_i(T)^{\text{exp}} \right)^2 \Rightarrow \min. \quad (6.7)$$

6.5 Flächentest

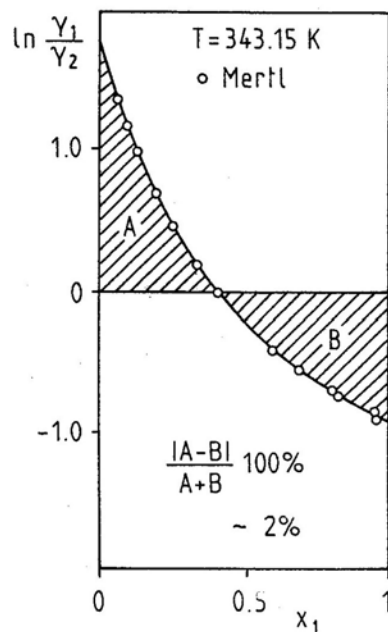
Für die Überprüfung der gemessenen Daten auf thermodynamische Konsistenz wird das aus der Gibbs-Duhem-Gleichung abgeleitete Konsistenzkriterium von Redlich und Kister verwendet:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (6.8)$$

Trägt man den Integranden $\ln \gamma_1 / \gamma_2$ über dem Molenbruch x_1 auf, ergibt sich eine Funktion mit positiven und negativen Ordinatenwerten.

Der Flächentest ist erfüllt, wenn die Flächen oberhalb und unterhalb der x_1 -Achse gleich groß sind.

(s. Bild 6.1)



isotherm
„gute“ Daten : $\frac{|A-B|}{A+B} < 2\%$
„ausreichende“ Daten : $\frac{|A-B|}{A+B} < 5\%$

isobar
ohne Information über H^E :

$\frac{|A-B|}{A+B}$ kann $< 15\%$ sein!

$$x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} = y_i P$$

Bild 6.1: Flächentest

Herleitung des Flächentests (s. Gmehling/Kolbe S.132ff):

$$\frac{dG^E}{RT} = \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

Hierbei gilt:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V^E, \quad \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -\frac{H^E}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \ln \gamma_i$$

Für ein binäres System ($dx_1 = -dx_2$) erhält man mit $T, p = \text{const.}$ durch Integration:

$$\int_{\frac{g^E(x_1=0)}{RT}}^{\frac{g^E(x_1=1)}{RT}} d \frac{g^E}{RT} = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$$

7 Hinweise zum Protokoll (max. 4 Wochen Zeit):

7.1 Einleitung (1/2 Seite, kein Theorieteil)

7.2 Auswertung

- Zeichnen Sie die Kalibrierkurve: n_D über $x_{\text{Ethylacetat}}$ bei 30°C!
- Zeichnen Sie ein T-x,y – Diagramm für das Gemisch Ethylacetat-1-Pentanol und tragen Sie zum Vergleich Werte aus der Literatur ein. Hinweis: Scifinder zur Literatursuche verwenden (Literaturquelle angeben).
- Berechnen Sie die Dampfdrücke der Komponenten mit der Antoine-Gleichung! Benutzen Sie die Antoine Konstanten aus der Literatur.
- Bestimmen Sie die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten bei allen gemessenen Temperaturen und Konzentrationen mittels γ - ϕ Konzept. Nehmen Sie hierfür an, dass sich die Dampfphase ideal verhält und vernachlässigen Sie die Poynting-Korrektur.
- Bestimmen Sie die Parameter des g^E -Modells von van-Laar. Verwenden Sie hierzu die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels Excel-Solver (unter Extras(Tools)/Solver bzw. erst bei Add-Ins den Solver auswählen).
- Bestimmen Sie γ^∞ beider Komponenten mit den ermittelten van-Laar Parametern.
- Überprüfen Sie die Konsistenz der Messdaten mit Hilfe des Flächentests. Verwenden Sie hierfür die selbst gemessenen γ^{exp} (nicht die angepassten γ^{calc}) sowie zusätzlich die $\ln \gamma^{\infty, \text{calc}}$ beider Komponenten.

7.3 Fehlerdiskussion (1/2 Seite, größter Fehler, vermeidbare Fehler, Verbesserungen, keine Fehlerrechnung)

8 Literatur

Gmehling / Kolbe:
Thermodynamik, VCH, Weinheim 1990

Riddick / Bunger / Sakano:
Organic Solvents, John Wiley and Sons, New York 1986

DECHEMA Chemistry Data Series
Dechema, Frankfurt am Main, 1977-1984

Boublík / Fried / Hála:
The Vapour Pressures of Pure Substances, Elsevier, Amsterdam 1973

CRC-Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton 1992

Stephan / Mayinger:
Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendung, Band 2
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1992

Kühn/ Birret:
Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe, Ecomed Verlag, Landsberg am Lech