

Onderzoek naar de Extra-Mengentropie van het binair
Systeem Benzeen - 1,2 Dichlooraethaan.

Printed by the University of Amsterdam, 1953

Afstudeerverslag , Juni, 1953.
A.J.Gottschal.

Inhoud

Inleiding.

I. Thermodynamica van een binair vloeistofstelsel.

II. De extra-thermodynamische grootheden als functie der molfractie.

III. Het binair stelsel benzeen - 1,2 dichlooraethaan.

IV. Meting van dampspanningen en partiaaldrukken.

V. Verband tussen de dampspanning van een zuivere vloeistof en de
temperatuur.

VI. Het kookpuntstoestel.

VII. Verwerking der experimentele gegevens.

VIII. Meetresultaten.

IX. Berekening van ΔG^E .

X. Conclusies.

Bijlagen : 10 losse figuren.

Inleiding.

Het wetenschappelijk doel van het onderzoek is uiteindelijk de vermeerdering onzer kennis omtrent de structuur der vloeistof-phase. In tegenstelling tot de situatie bij de vaste stof en bij gassen is van de vloeistoffphase nog weinig bekend t.a.v. de moleculaire structuur.

Vele Bepaalde fysische grootheden van een vloeistof, zoals het soortelijk gewicht, de viscositeit, het dipoolmoment, het smeltpunt en kookpunt, geven slechts weinig aanwijzingen omtrent de structuur. Meer informatie is te verwachten van bepaalde veranderingen van energetische aard, zoals smeltwarmte, verdampingswarmte en soortelijke warmte. Dit onderzoek beoogt nu de verandering van enige thermodynamische, energetische, grootheden, resp. de thermodynamische potentiaal, enthalpie en entropie, na te gaan bij menging van twee verschillende vloeistoffen. Het betreft hier dus veranderingen t.o.v. de oorspronkelijke ongemengde toestand.

Menging van twee vloeistoffen heeft een structurele verandering tengevolge, welke onmiddellijk samenhangt met het molaire volume, het krachtenveld en de vorm der twee soorten van moleculen. Het is duidelijk, dat bij volkomen overeenkomst tussen de molecuulsoorten t.a.v. deze eigenschappen, een uitzonderlijk geval dus, bij menging slechts een entropieverandering te noteren valt. (zie later onder ideale mengsels).

Een veel gevolgde weg tot benadering van het structuurprobleem is die, waarbij men op statistisch, thermodynamische gronden uitgaat van een bepaald structuurmodel en daaruit afleidt waarden, welke men, indien de aanname juist is, voor bepaalde meetbare grootheden experimenteel zal moeten vinden. Dit heeft intussen geleid tot een verwarrend aantal theoretische modellen en beschouwingen, waaraan een meer algemeen uitgangspunt ontbreekt, en welke nog geenszins in overeenstemming zijn met de, overigens nog weinig, experimentele gegevens van binaire vloeistofsystemen.

De andere weg, welke van het experiment uitgaat, lijkt momenteel vruchtbaarder, vooral gezien de reeds genoemde schaarste aan experimentele gegevens. Hiervoor zijn nodig zeer nauwkeurige metingen van dampspanningen en partiële drukken, mengwarmten, of soortelijke warmten en compressibiliteiten. Het in dit verslag beschreven onderzoek betreft metingen van dampspanningen en partiële drukken.

Voor dit onderzoek werd genomen het stoffenpaar benzeen-1,2 dichlooraethaan, een systeem, waaraan Zawidski (1) in 1900 reeds metingen verrichtte; uit zijn meetresultaten besloot hij, dat deze vloeistoffen tot de ideaal mengende behoren. Gezien de zeer verschillende molecuultypen, waarmee we hier te maken hebben (dipool-dipoolloos), is een ideaal gedrag zeer twijfelachtig. Dat wel degelijk een meetbare afwijking van het ideale gedrag valt te constateren, is intussen reeds aangetoond (2).

I. Thermodynamica van een binair vloeistofstelsel.

Algemeen geldt voor de binaire vloeistofphase de volgende betrekking,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (T \text{ constant}) \quad (I,1).$$

Met het voorvoegsel Δ wordt aangeduid het verschil tussen de beschouwde grootheid in de gemengde en in de ongemengde toestand; ΔH stelt aldus de ^{neg} mengwarmte voor, ΔS de mengentropie.

Voor een systeem van twee componenten, mengverhouding x , geldt vervolgens,

$$G = (1-x)\mu_1 + x\mu_2 \quad (I,2)$$

en

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = \mu_2 - \mu_1 \quad (I,3).$$

Beschouwen we de ongemengde toestand als twee afzonderlijke evenwichtstoestanden, dan kunnen we schrijven,

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_A = \Delta G - x \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{P,T} \quad (I,4)$$

$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_B = \Delta G + (1-x) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{P,T} \quad (I,5)$$

$$\Delta G = (1-x) \Delta\mu_1 + x \Delta\mu_2 \quad (I,6).$$

Deze laatste drie betrekkingen zijn essentieel voor de beschrijving van het mengproces en gelden strict thermodynamisch en algemeen bij constante temperatuur en druk. (de conditie van constante druk kan weggelaten worden, indien we drukken beschouwen niet ver boven 1 atm.)

Uitgaande van eenvoudige gevallen zal nu nagegaan worden hoe in deze thermodynamische betrekkingen meetbare grootheden kunnen worden ingevoerd.

A. Gasphase ideaal.

Uit de evenwichtsconditie

$$\mu = \mu' \quad (I,A,1),$$

welke de gelijkheid van de moleculaire thermodynamische potentiaal van eenzelfde component in de damp- en de vloeistofphase voorschrijft, volgt voor de beide componenten,

in het mengsel

$$\mu_1 = \mu_A^{p=1} + RT \ln p_1 \quad (I,A,2)$$

in ongemengde toestand $\mu_2 = \mu_B^{p=1} + RT \ln p_2 \quad (I,A,3)$

$$\mu_A = \mu_A^{p=1} + RT \ln p_A \quad (I,A,4)$$

$$\mu_B = \mu_B^{p=1} + RT \ln p_B \quad (I,A,5)$$

Uit (I,A,2), (I,A,3), (I,A,4) en (I,A,5) volgt voor de verandering van de moleculaire thermodynamische potentiaal der beide componenten bij overgang van de ongemengde op de gemengde toestand,

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_A \quad (I,A,6)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln p_2/p_B \quad (I,A,7)$$

p_1 en p_2 zijn de partiële drukken der beide componenten, gedefinieerd door

$$p_1 = (1-x')P \quad (I,A,8)$$

$$p_2 = x'P \quad (I,A,9)$$

(x' is molfractie in de damp)

p_A en p_B zijn de dampspanningen der zuivere componenten bij dezelfde temperatuur T .

$$\text{Uit } dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dx_i \text{ en } G = \sum_i x_i \mu_i$$

betrokken op 1 mol van het vloeistofmengsel met n componenten, kan de algemene evenwichtsvoorwaarde van Gibbs-Duhem afgeleid worden :

$$dG = SdT - Vdp + \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad (I,A,10)$$

en dus

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad (P, T, \text{ constant}) \quad (I,A,11)$$

Voor een binair systeem (n is 2) volgt door substitutie van (I,A,2) en (I,A,3) in (I,A,11) de bekende relatie van Duhem-Margules :

$$(1-x) \frac{d \log p_1}{dx} + x \frac{d \log p_2}{dx} = 0 \quad (P, T, \text{ constant}) \quad (I,A,12)$$

Hieruit blijkt, dat indien we p_1 en p_2 uitzetten tegen de molfractie x , de vorm van beide curven elkaar wederzijds bepalen.

De differentiaalvergelijking (I,A,12) leidt slechts in zeer eenvoudige gevallen tot een bruikbare oplossing (3).

.Wet van Raoult; Ideale mengsels.

Schrijven we (I,A,12) in de volgende vorm :

$$\frac{d \log p_1}{d \log (1-x)} = \frac{d \log p_2}{d \log x}$$

dan volgt hieruit voor een mogelijke oplossing,

$$p_1 = (1-x) p_A \quad (I, A, \alpha, 1)$$

$$p_2 = x p_B \quad (I, A, \alpha, 2).$$

Dit verband tussen de partiële drukken der beide componenten en de molfractie x staat bekend als de Wet van Raoult. (I,A,6) en (I,A,7) vereenvoudigen in dit geval tot :

$$\Delta \mu_1^{id} = RT \ln(1-x) \quad (I, A, \alpha, 3)$$

$$\Delta \mu_2^{id} = RT \ln x \quad (I, A, \alpha, 4).$$

De verandering van de totale thermodynamische potentiaal volgt nu door substitutie van de beide laatste betrekkingen in (I,6),

$$\Delta G^E = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] \quad (I, A, \alpha, 5).$$

Uit de bekende betrekking $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$ volgt, dat deze verandering slechts op rekening van de mengentropie komt ,

$$\Delta S^{id} = -R [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] \quad (I, A, \alpha, 6),$$

welke term ook langs statistisch thermodynamische weg kan worden afgeleid en bekend staat als de mengentropieterm van Gibbs. Uit de thermodynamische betrekking $\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$ volgt bovendien, dat de mengwarmte ΔH nul is , daar $\Delta G/T$ in dit geval geen temperatuurfunctie is.

Mengsels, welke voldoen aan de vergelijkingen (I,A, α ,1) tot (I,A, α ,7) noemen we ideale mengsels. De condities voor ideale menging kunnen als volgt samengevat worden :

$$\Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id} = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S^E = \Delta S - \Delta S^{id} = 0$$

De experimentele gegevens nodig en voldoende voor berekening van bovengenoemde thermodynamische grootheden zijn de dampspanningen der zuivere componenten bij de beschouwde temperatuur.

Niet-ideale mengsels.

Dergelijke mengsels kunnen het best beschreven worden door vergelijking met de zojuist genoemde ideale mengsels. Hiertoe voeren we "extra" grootheden in, welke de afwijking aangeven t.o.v. dezelfde grootheden in het ideale geval.

We schrijven aldus

$$\Delta G^E = \Delta H - T \Delta S^E \quad (I, A, \beta, 1)$$

$$\Delta G^E = (1-x) \Delta \mu_1^E + x \Delta \mu_2^E \quad (I, A, \beta, 2)$$

$$\Delta \mu_1^E = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_1^{id} \quad (I, A, \beta, 3)$$

$$\Delta \mu_2^E = \Delta \mu_2 - \Delta \mu_2^{id} \quad (I, A, \beta, 4).$$

Substitueren we (I,A,6), (I,A,7), (I,A,α,3) en (I,A,α,4) in (I,A,β,3) en (I,A,β,4) dan krijgen we :

$$\Delta \mu_1^E = RT \ln \frac{p_1}{p_A(1-x)} = RT \ln f_1 \quad (I, A, \beta, 5)$$

$$\Delta \mu_2^E = RT \ln \frac{p_2}{p_B x} = RT \ln f_2 \quad (I, A, \beta, 6).$$

De activiteitscoëfficiënten f en f zijn aldus gedefinieerd.

Het verband tussen de partiaaldrukken en de molfractie x is nu niet meer lineair, maar wordt gegeven door:

$$p_1 = (1-x) p_A \cdot \exp. \Delta \mu_1^E / RT = (1-x) p_A \cdot f_1 \quad (I, A, \beta, 7)$$

$$p_2 = x p_B \cdot \exp. \Delta \mu_2^E / RT = x p_B \cdot f_2 \quad (I, A, \beta, 8),$$

waarin f_1 en f_2 nog functies van de molfractie zijn.

Substitueren we (I,A,8) en (I,A,9) in (I,A,β,5) en (I,A,β,6) dan vinden we tenslotte

$$\Delta \mu_1^E = RT \ln \frac{(1-x)^{1/2} p_1}{(1-x) p_A} \quad (I, A, \beta, 9)$$

$$\Delta \mu_2^E = RT \ln \frac{x^{1/2} p_2}{x p_B} \quad (I, A, \beta, 10).$$

De twee laatste betrekkingen stellen ons in staat om m.b.v. (I,A,β,2) ΔG^E voor te stellen door een betrekking, welke uitsluitend meetbare grootheden bevat.

$$\Delta G^E = RT \left[(1-x) \ln \frac{(1-x)^{1/2} p_1}{(1-x) p_A} + x \ln \frac{x^{1/2} p_2}{x p_B} \right] \quad (I, A, \beta, 11).$$

De hier nodige experimentele gegevens bestaan uit de dampspanningen der zuivere componenten, de dampspanningen der mengsels en de samenstelling der coëxisterende fasen bij de beschouwde temperatuur.

Een bepaalde klasse van mengsels, welke in mathematisch en fysisch opzicht ideale niet-electrolyt oplossingen het meest nabij komt, verdient nog aparte vermelding. Dit zijn de z.g.n. regulaire oplossingen. Deze klasse van mengsels is voor het eerst nader beschreven door

Hildebrand (3^a). Voor dergelijke mengsels geldt

$$\Delta H = A x(1-x)$$

$$\Delta S^E = 0$$

Uit deze laatste conditie en de thermodynamische betrekking $\left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial T}\right)_{p,T} = -\Delta S^E$ volgt, dat ΔG^E dan geen temperatuurfunctie kan zijn. In overeenstemming daarmee is in de eerste conditie A niet alleen onafhankelijk van de mengverhouding, maar moet bovendien onafhankelijk van de temperatuur zijn. Hoewel de praktijk en ook de theorie hebben uitgewezen, dat streng regulaire oplossingen niet bestaan, kan men ^{het} ~~dit~~ type van mengsels ^{als} eerste benadering tot het ideale geval wel gebruiken. Dit wil echter niet zeggen, dat mengsels, welke slechts een geringe afwijking van de idealiteit bezitten, niet ver buiten dit type kunnen vallen.

B. Gasphase niet-ideaal.

De formules (I,A,2) tot (I,A,6), welke volgen uit de evenwichtsvoorwaarde (I,A,1) door gebruik te maken van de ideale gaswet, zijn niet meer strict geldig indien de damp niet-ideaal is. In deze formules moeten drukken dan vervangen worden door fugaciteiten. Praktischer is het echter om met de toestandsvergelijking

$$pV = RT + Bp \quad (I,B,1),$$

welke geldt bij drukken niet ver boven 1 atm uitgaande, de vorm van de correctie te bepalen, welke in bovengenoemde formules komen zonder gebruik te maken van fugaciteiten.

(I,A,1) en (I,B,1) leiden tot

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p + Bp \quad (I,B,2),$$

voor een zuivere vloeistof; μ_0 is nu de waarde van μ bij een druk van 1 atm, indien de damp bij die druk ideaal zou zijn.

De tweede viriaalcoëfficiënt B voor een binair gasmengsel kan voorgesteld worden door

$$B = (1-x)^2 B_{11} + 2x(1-x) B_{12} + x^2 B_{22} \quad (I,B,3),$$

waarin B_{11} en B_{22} de tweede viriaalcoëfficiënten voor de zuivere dampen zijn en B_{12} karakteristiek is voor het mengsel i.v.m. de wisselwerking

tussen de beide molecuulsoorten. Voor mengsels waar de critische gegevens der beide componenten weinig verschillen geldt bij benadering

$$* \quad B_{12} = \frac{1}{2} (B_{11} + B_{22})$$

In dat geval vereenvoudigt (I,B,3) zich tot

$$B = (1-x) B_{11} + x B_{22}$$

d.w.z. B verandert lineair met de samenstelling van het dampmengsel.

Nemen we bovendien in aanmerking de drukafhankelijkheid van de moleculaire thermodynamische potentiaal in de vloeistof, welke in eerste benadering in het voorgaande verwaarloosd werd, dan worden (I,A, β ,9) en (I,A, β ,10) gecorrigeerd tot :

$$\text{en} \quad \Delta \mu_1^E = RT \ln \frac{(1-x)^P}{(1-x)p_A} + (B_{11} - v_1)(P - p_A) + x^2 D \cdot P \quad (I,B,4)$$

$$\Delta \mu_2^E = RT \ln \frac{x^P}{x p_B} + (B_{22} - v_2)(P - p_B) + (1-x)^2 D \cdot P \quad (I,B,5),$$

waarin v_1 en v_2 de molaire volumina der zuivere vloeistoffen zijn bij de beschouwde temperatuur.

B_{11} , B_{22} en B_{12} zijn uitsluitend temperatuurfuncties.

Met (I,B,4) en (I,B,5) is een nauwkeurige berekening der extra thermodynamische potentialen mogelijk, indien voldoende gegevens over de tweede viriaalcoëfficiënten beschikbaar zijn.

Een volledige afleiding der betrekkingen (I,B,2) tot en met (I,B,5) kan onder meer gevonden worden in (4).

* Fox, Lambert, Proc. Roy. Soc. A 210, 557 (1951).

II. De extra-thermodynamische grootheden als functie der molfractie.

Het is gebleken, dat men de logarithmen der activiteitscoëfficiënten in de vloeistof kan uitschrijven als tweede, derde of hogere machtsfuncties van de molfractie x . De in een dergelijke functie voorkomende coëfficiënten zijn dan nog afhankelijk van de temperatuur, (1).

We schrijven :

$$\Delta G^E / RT = g \cdot x(1-x) \quad (II,1)$$

~~Voor regulaire oplossingen is g een constante ; in alle andere gevallen~~

Meestal is g nog een functie van x . In navolging van Scatchard (5) schrijven we voor g :

$$g = g_0 + g_1(2x-1) + g_2(2x-1)^2 \quad (II,2)$$

Het voordeel van een ontwikkeling der functie naar $2x-1$ is daarin gelegen, dat, zoals uit figuur 1 blijkt, de coëfficiënten van een tweedegraadskromme aldus snel te bepalen zijn, terwijl direct uit de curve is af te lezen in hoeverre het verloop met x symmetrisch is. Met (II,1) en (II,2) volgt uit (I,4) en (I,5) voor de logarithmen der activiteitscoëfficiënten :

$$\ln f_1 = x^2 \left[g - (1-x) \frac{dg}{dx} \right] \quad (II,3)$$

$$\ln f_2 = (1-x)^2 \left[g + x \frac{dg}{dx} \right] \quad (II,4)$$

(II,3) en (II,4) combinerend met (I,A, β ,2) geeft :

$$g = \frac{\Delta \mu_1^E}{x RT} + \frac{\Delta \mu_2^E}{(1-x) RT} \quad (II,5)$$

$$\frac{dg}{dx} = - \frac{\Delta \mu_1^E}{x^2 RT} + \frac{\Delta \mu_2^E}{(1-x)^2 RT} \quad (II,6)$$

Deze twee laatste betrekkingen en (I,B,5) en (I,B,6) leggen het verband tussen de coëfficiënten uit (II,2) en meetbare grootheden vast. Met een voldoende aantal nauwkeurige, experimentele gegevens is een berekening van g_0 , g_1 en g_2 mogelijk.

III. Het binaire stelsel benzeen-1,2dichlooraethaan.

In de inleiding werd reeds gewezen op de onwaarschijnlijkheid van een ideaal gedrag van het stoffenpaar benzeen-1,2 dichlooraethaan. Daar de afwijking van de idealiteit echter gering is en de componenten slechts een kookpuntsverschil van enkele graden vertonen, wordt dit stelsel veel gebruikt voor het testen van destillatiekolommen. Hierdoor zijn hoofdzakelijk isobare gegevens bekend, (6,7). Isotherme gegevens zijn zeer schaars en deze zijn juist nodig om de afwijking van de idealiteit nauwkeurig te kunnen nagaan.

Onderstaande fysische gegevens van de beide zuivere stoffen zijn ontleend aan Timmermans, (8).

	benzeen	1,2 dichlooraethaan
kookpunt (760 mm)	80,10°C	83,48°C
smeltpunt (760 mm)	5,53°C	- 35,5°C
dichtheid (20°C)	0,8790	1,2529
brekingsindex (20°C)	1,5010	1,4449

De kookpunten, smeltpunten en brekingsindices van het bij de metingen gebruikte benzeen en 1,2 dichlooraethaan bleken goed met deze waarden in overeenstemming te zijn. Voor de uitgevoerde zuivering der chemicaliën kan verwezen worden naar het afstudeerverslag van Ruiter.

IV. Meting van dampspanningen en partiaaldrukken.

Dampspanningsmetingen kunnen uitgevoerd worden volgens de dynamische of de statische methode. Van deze twee methoden vereist de statische wel de meest nauwkeurige voorbereiding i.v.m. de vereiste hoge graad van zuiverheid der vloeistoffen en de verwijdering van zelfs geringe hoeveelheden restgas uit het evenwichtstoestel. (9,10). De moeilijkheden bij de dynamische methode liggen meer op het gebied van de apparatuur. De uitvoering van hiervoor geschikte destillatietoestellen is in de loop der jaren aanzienlijk verbeterd. (11-13).

De metingen werden hier uitgevoerd volgens de dynamische methode met een destillatietoestel naar een ontwerp van Mej. de Minjer, (14). Met dit toestel ^{is een bepaling van het x-x' verband} ~~zijn evenwichtsmetingen~~ snel en behoorlijk nauwkeurig te verrichten over een temperatuurtraject van 20-80°C. De opstelling bestaat uit het destillatietoestel en de drukregelingsapparatuur. (fig. 2).

Het destillatietoestel is geheel uit pyrexglas vervaardigd en kan aangesloten worden op de drukregelingsapparatuur via de opening d. Het toestel vertoont t.o.v. het oorspronkelijk ontwerp de volgende verbeteringen :

1. de twee driewegkranen zijn vervangen door drie tweewegkranen, (a, b en c); de aftapbuisjes achter de tweewegkranen zijn bovendien nog afgesloten door opgeslepen stopjes, Inzuigen van lekluucht is hierdoor onmogelijk geworden.
2. het gehele toestel is als één stuk uitgevoerd.
3. de afmetingen zijn iets gewijzigd uit praktische overwegingen.

Een meting met dit toestel verloopt nu als volgt. Door de verwarmingsmantel wordt water via een thermostaat gepompt. De temperatuur van dit water blijft binnen 0,1°C constant en ligt iets boven (0,1°C) de gewenste evenwichtstemperatuur. De drukregelingsapparatuur wordt aangesloten en het binair mengsel wordt door a ingezogen tot een bepaald volume (± 50 cc). Met een verwarmingsspiraal wordt de vloeistof tot koken verhit en de druk op die constante waarde gehouden, welke behoort bij

de gewenste , op een vlak boven het vloeistofoppervlak (± 1 cm) hangende thermometer af te lezen , temperatuur. De gecondenseerde damp vloeit via een capillair in het kookvat terug; deze capillair is halverwege onderbroken om overheveling te voorkomen, zodat steeds een bepaalde hoeveelheid (± 6 cc) destillaat in de condensruimte aanwezig is. Na enige tijd (± 30 min) is het evenwicht bereikt, wat blijkt uit een constante druk en temperatuur. Van de vloeistofphase en de gecondenseerde gasphase worden dan snel monsters genomen via de kraantjes a en b, door eerst c te sluiten, de verwarmingsstroom uit te schakelen en snel druk op te laten. Gedurende de meting wordt de sectie e-f van het toestel electrisch verwarmd; hiertoe is een omwikkeling van asbest en Ni-chroom draad aangebracht. Deze extra verwarming is noodzakelijk om partiële condensatie van de damp te voorkomen.

De drukregelingsapparatuur wordt gevormd door een manostaat h , bestaande uit een vacuumanometer, waarvan de hoogte van het kwikniveau in het open been geregeld kan worden d.m.v. een magnetische kraan j , welke zich bevindt in de zuigleiding naar de waterstraalluchtpomp. In deze leiding bevinden zich bovendien een buffervat i en een smoorkraan k. De zuigkracht vóór de smoorkraan wordt geregeld met een lek-kraan m en gecontroleerd met een manometer l. Droge lucht of stikstof kan in het toestel worden toegelaten via droogtorens n. De hoogte van het kwikniveau wordt afgelezen met een kathetometer tot 0,025 mm. De temperaturen van de kathetometer en het kwik worden afgelezen met kwikthermometers, zodat voor de uitzetting van de kathetometerschaal gecorrigeerd kan worden en de kwikdruk herleid kan worden op 0°C . De buisdiameter van de manostaat is ongeveer 1 cm; een correctie voor capillaire depressie is overbodig.

Van de afgetapte monsters der coëxisterende fasen wordt de samenstelling bepaald d.m.v. de brekingsindex. De aan het toestel voorkomende slijpstukken (kraantjes en stoppen) zijn een weinig ingevet met siliconenvet. Dit wordt wel iets opgelost door benzeen en dichloor-

aethaan, doch de invloed hiervan op de brekingsindex is nauwelijks merkbaar.

Verwarmingsstroom kookspiraal	2,5 Amp.
Verwarmingsstroom Ni-chroomdraad	1,3 Amp.
Destillatiesnelheid	1 druppel per sec.
Nauwkeurigheid temperatuurmeting	$\pm 0,03^{\circ}\text{C}$
Nauwkeurigheid drukmeting	$\pm 0,1 \text{ mm.}$

Het is gebleken, dat de totaal druk, welke met dit toestel bij een bepaalde evenwichtsinstelling wordt afgelezen, zelden de juiste evenwichtsdruk is. (zie ook 14). Een verklaring hiervan kan vooralsnog niet gegeven worden. Opgemerkt zij, dat t.o.v. de toestand in een gewoon kookpuntsapparaat de omstandigheden in zoverre verschillen, dat hier oververhitting in de dampphase plaats vindt en bovendien een zekere destillatiesnelheid moet worden gehandhaafd. $\sqrt{\text{Daar dus op de in dit destillatietoestel bepaalde druk niet vertrouwd mag worden, is een afzonderlijke dampdrukbepaling vereist. Deze wordt nu uitgevoerd in een kookpuntsapparaat, waarmee de dampspanningslijnen der zuivere componenten en hun mengsels snel bepaald kunnen worden.}}$

Alvorend het hier gebruikte kookpuntstoestel nader te beschrijven zal eerst worden besproken de vorm van de toegepaste dampspanningsvergelijking, welke de gemeten dampdrukken als functie van de temperatuur geven door aanpassing van twee constanten.

┐ Een belangrijk verschil in uitvoering der metingen met het dest. toestel en een kookpuntstoestel is verder het volgende. In het kookpuntstoestel wordt met dezelfde vloeistof een serie metingen direct achter elkaar verricht, zodat de vloeistof door het continue koken bij verlaagde druk behoorlijk ontvlucht zal zijn. In het dest. toestel wordt het koken daarentegen steeds onderbroken en druk opgelaten om de vloeistofmonsters te kunnen aftappen; bovendien loopt tijdens de destillatie continue konde gecondenseerde damp terug in het kookvat. De vloeistof in het kookvat zal dus lang niet in die mate ontvlucht worden als in het kookpuntsapparaat.

V. Verband tussen de dampspanning van een zuivere vloeistof en de temperatuur.

Uit de thermodynamische evenwichtsvoorwaarde (I,A,1) kan de volgende betrekking afgeleid worden :

$$\Delta H_m \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \int_{T_m}^T \Delta c_{pm} dT - \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_{pm}}{T} dT + \frac{1}{T} \int_{p_m}^p \Delta V_T dp \quad (IV,1).$$

Substitueren we in (IV,1) de toestandsvergelijking (I,B,1), daarmee de geldigheid onzer betrekkingen beperkende tot bij drukken niet ver boven 1 atm, dan krijgen we tenslotte :

$$\log p = \frac{\Delta H_m}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) + \log p_m - (\alpha + \beta + \gamma) \quad (IV,2),$$

waarin ,

$$\alpha = \frac{1}{T} \int_{T_m}^T \Delta c_{pm} dT$$

$$\beta = - \int_{T_m}^T \frac{\Delta c_{pm}}{T} dT$$

$$\gamma = (p - p_m) \cdot \frac{B - V}{RT}$$

De volledige afleiding van deze betrekkingen kan gevonden worden in (15). Uitendelijk kan voor de dampspanningsvergelijking dus geschreven worden :

$$\log p = A/T + B - (\alpha + \beta + \gamma) \quad (IV,3),$$

waarin ,

$$A = - \Delta H_m / R \ln 10$$

$$B = \Delta H_m / RT_m \ln 10 + \log p_m$$

De term $(\alpha + \beta + \gamma)$, welke een functie van de temperatuur is, geeft dus de afwijking aan van het door de constanten A en B vastgestelde lineaire verband tussen $\log p$ en $1/T$. Slechts in die gevallen waar nauwkeurige calorische gegevens, dichtheden en tweede viriaalcoëfficiënten van de stof bekend zijn kan $(\alpha + \beta + \gamma)$ als functie van de temperatuur berekend worden.

In hoofdstuk VII zal besproken worden hoe uit een serie nauwkeurige kookpuntsbepalingen bij verschillende temperaturen van een bepaalde vloeistof A en B berekend kunnen worden.

VI. Het kookpuntsapparaat.

Dit toestel is van het gebruikelijke type, (fig.3). De opening a kan weer op de drukregelingsapparatuur worden aangesloten. De temperatuurmeting geschiedde aanvankelijk met een in het toestel hangende Anschütz-thermometer. Dit heeft de volgende bezwaren :

1. de langs de binnenwand van het kookvat aflopende vloeistoffilm en/of druppels bemoeilijken een goed doorzicht en maken een onduidelijke aflezing van de thermometer vrijwel onmogelijk.
2. de ijkeurve van een Anschütz-thermometer voldoet zelden aan de eis om binnen $0,05^{\circ}\text{C}$ nauwkeurig te zijn.

Voor een nauwkeuriger temperatuurmeting komen voornamelijk een platina-weerstandthermometer of een thermokoppel in aanmerking. Om technische redenen verdient een thermokoppel hier de voorkeur. In een temperatuurgebied van $20-90^{\circ}\text{C}$ bezit een koper-constantaankoppel uitstekende eigenschappen, zoals stabiliteit en vrij grote dE/dt , (16,7). Van zo zuiver mogelijk koperdraad en constantaandraad (draaddiameter $0,6\text{ mm}$), werd een koppel vervaardigd met gesoldeerde contactpunten en gedurende enige dagen op ruim 150°C verwarmd. De ijking van het aldus vóórbehandelde koppel werd uitgevoerd in het kookpuntsapparaat zelf met gedestilleerd water, waarvan de kooklijn over het gehele temperatuurtraject zeer nauwkeurig bekend is, (18).

Het ene contactpunt van het koppel bevindt zich vlak boven ($\pm 1\text{ cm}$) het vloeistofoppervlak in het kookvat binnen een in het toestel stekend, dunwandig, glazen buisje b. Het andere contactpunt steekt in een soortgelijk glazen buisje c, dat wordt gehouden in smeltend ijs. Onderin beide buisjes bevindt zich een weinig vloeibare paraffine om een goede warmteoverdracht te bevorderen. De potentiaalsprong tussen de beide contactpunten wordt gemeten via een compensatieschakeling met zeer gevoelige galvanometer, (1 schaaldeel- $0,8\text{ }\mu\text{V}$).

In tegenstelling tot de metingen met het destillatietoestel wordt bij een kookpuntsbepaling de evenwichtstemperatuur bepaald, welke be-

hoort bij een bepaalde, constant gehouden, druk. De samenstelling van het vloeistofmengsel wordt van te voren nagegaan aan de hand van de brekingsindex. Daar bij het koken de samenstelling van de vloeistof iets zal veranderen, dient hiervoor gecorrigeerd te worden. Deze correctie wordt gegeven door :

$$x = x_0 + \frac{\Delta n}{n} (x - x')$$

waarin x = uiteindelijke samenstelling

x_0 = oorspronkelijke samenstelling

x' = samenstelling van de damp

Δn = aantal molen damp

n = aantal molen vloeistof

Aan de hand van de afmetingen van het kookpuntstoestel leert een eenvoudige berekening, dat deze correctie te verwaarlozen is.

De uiteindelijke apparatuur is dus eigenlijk tweeledig. Met het kookpuntsapparaat wordt eerst het vloeistofvlak van het binaire stelsel over het gehele bereikbare temperatuurgebied bepaald, waarna met het destillatietoestel de volledige P-x-doorsnede van het vloeistof-dampblad bij bepaalde temperaturen wordt nagegaan.

Opmerking:

Het wekt wellicht enige bevreemding, dat de ijking van het thermokoppel in het kookpuntsapparaat zelf werd uitgevoerd. Bij de metingen gaat het echter niet zo zeer om absolute drukmetingen, dan wel om afwijkingen van de Wet van Raoult, dus drukverschillen.

De nauwkeurigheid der metingen met het destillatietoestel worden eveneens zeer weinig beïnvloed door kleine afwijkingen in de evenwichts-druk en/of temperatuur, daar het verschil in samenstelling der coëxisterende fasen bij bepaalde x zeer weinig P-Tafhankelijk is.

VII. Verwerking der experimentele gegevens.

A. Kookpuntsapparaat.

De met dit toestel verkregen gegevens bestaan uit dampspanningswaarden over een temperatuurtraject van 25-80 °C, behorende bij mengsels van bepaalde samenstelling en de zuivere componenten. Om uit deze gegevens een willekeurig punt van het vloeistofvlak, binnen het aangegeven temperatuurtraject, berekenbaar te krijgen, moeten, uitgaande van (IV,3), de correctietermen $(\alpha + \beta + \gamma)$ voor de zuivere componenten bekend zijn.

1. Benzeen.

De berekening der correcties is hier voldoende nauwkeurig mogelijk.

(19).

2.1,2 Dichlooraethaan.

Hier is een berekening van de correcties bij gebrek aan goede calorimetrische gegevens vrijwel onmogelijk. Langs een andere weg kan men echter tot een benaderde bepaling komen.

~~F Voor de constanten A en B, welke orde van grootte door een ruwe berekening bekend kan zijn, worden zo goed mogelijk gekozen waarden aangenomen. De waargenomen dampdrukken worden nu uitgezet tegen een bekende dampspanningslijn als basislijn, (fig.4). Met deze figuur is een continue dampspanningsberekening mogelijk uitgaande van de basisvergelijking. De correctie $(\alpha + \beta + \gamma)$, welke volgt uit $\log p_{exp}$ en $\log p = A/T - B$, wordt nu als functie van T door aanpassing der constanten A en B zó bepaald, dat deze bij dezelfde temperatuur T als bij benzeen nul wordt en zo weinig mogelijk van de correctiecurve van benzeen afwijkt, (fig.5). Uiteraard bestaat er nu geen exact verband tussen deze $(\alpha + \beta + \gamma)$ en de volgens (IV,2) daarin voorkomende fysische grootheden.~~

3. Mengsels.

De correcties voor de mengsels bepalen we door lineaire interpo-

latie tussen de waarden der correcties voor benzeen en 1,2 dichlooraethaan. Dus :

$$(\alpha + \beta + \gamma)_x = (\alpha + \beta + \gamma)_{C_6H_6} + \left\{ (\alpha + \beta + \gamma)_{C_2H_4Cl_2} - (\alpha + \beta + \gamma)_{C_6H_6} \right\} \cdot x$$

Voor benzeen en de mengsels liggen de constanten A en B nu vast door de rechte lijn te bepalen door de resp. zwaartepunten $(\log p - 1/T)_{z.w.p.}$, van de in twee groepen verdeelde gecorrigeerde logarithmen der waargenomen dampspanningswaarden. Een voldoende aantal metingen bij verschillende mengverhoudingen stelt ons tenslotte in staat A en B als functie van de molfractie x uit te zetten, waarmee het vloeistofvlak over het gehele menggebied bekend is geworden.

B. Destillatieapparaat.

De experimentele gegevens bestaan hier uit de bij een bepaalde evenwichtstemperatuur behorende samenstellingen der coëxisterende fasen. Bij een bepaalde temperatuur is dus $x-x'$ over het gehele menggebied bekend en met de als onder A bepaalde dampspanningen, welke bij deze temperatuur heersen is tenslotte de berekening der thermodynamische functies mogelijk.

VIII. Meetresultaten.

A. Kookpuntstoestel.

Voor zeven mengsels werden uit gemiddeld tien waarnemingen per mengsel op de in het vorige hoofdstuk aangegeven wijze de waarden van A en B bepaald. Voor de berekening van A en B voor de beide zuivere vloeistoffen werd, om hier een zo groot mogelijke nauwkeurigheid te bereiken, uitgegaan van een veel groter aantal waarnemingen. Tabel I geeft de gevonden waarden van A en B. De wijze, waarop de constanten A en B berekend worden, veroorzaakt een fout in deze constanten van ongeveer 0,00 %, d.w.z. A is nauwkeurig op ongeveer 7 in de eerste decimaal, B op ongeveer 2 in de derde decimaal.

Om nu de waarden van A en B voor een willekeurig mengsel te vinden kunnen we het beste op de volgende wijze te werk gaan. Voor de gemeten mengsels bepalen we $\Delta A = A_{\text{exp}} - A_{\text{lin}}$ en $\Delta B = B_{\text{exp}} - B_{\text{lin}}$; A_{lin} en B_{lin} zijn lineair geïnterpoleerd tussen de waarden van A en B voor de zuivere componenten; zie tabel II. Vervolgens zetten we grafisch uit $\Delta A/x(1-x)$ en $\Delta B/x(1-x)$ tegen x en leggen door de punten de meest waarschijnlijke tweedegraadskrommen, (fig. 6). Hoewel aan de benzeenkant de punten minder fraai met de tweedegraadskrommen overeenstemmen wordt toch nergens de meetfout overschreden. Voor de tweedegraadskrommen vinden we de volgende vergelijkingen :

$$\begin{aligned}\Delta A/x(1-x) &= 24,2 + 19,2(2x-1) + 2,5(2x-1)^2 \\ -\Delta B \cdot 10^3/x(1-x) &= 61 + 26(2x-1) + 18,8(2x-1)^2\end{aligned}$$

Met deze vergelijkingen berekenen we nu voor ronde waarden van x ΔA en ΔB ; van de resulterende ΔA -x en ΔB -x curven kunnen we direct ΔA en ΔB voor een willekeurig mengsel aflezen, (fig. 7). Het vloeistofvlak van het stelsel is hiermee vastgelegd.

B. Destillatietoestel.

Met het destillatietoestel werden voorlopig metingen verricht

bij 45°C. De resultaten zijn weergegeven in fig.8. Door de meetpunten is de meest waarschijnlijke kromme getrokken. De helling dezer kromme bij $x=0$ en $x=1$ ^{uit de P-waarden} kan berekend worden door aan te nemen, dat in de grensgebieden de Wet van Raoult in eerste benadering nog geldt.

Tabel I

x	A	B
0	-1700,76	7,69613
0,0573	-1703,09	7,70178
0,1359	-1707,42	7,70978
0,2612	-1715,17	7,72578
0,4738	-1727,68	7,75205
0,6250	-1736,70	7,77287
0,7540	-1745,67	7,79418
0,8448	-1752,79	7,81015
1	-1769,80	7,84519

Tabel II

x	A _{l₀}	B _{l₀}	ΔA	ΔB	ΔA/x(1-x)	ΔB/x(1-x)
0,0573	-1704,72	7,70467	1,63	-0,0289	30,18	-0,0535
0,1359	-1710,15	7,71639	2,73	-0,00658	23,25	-0,0560
0,2612	-1718,79	7,73506	3,62	-0,00928	18,76	-0,0481
0,4738	-1733,47	7,76675	5,79	-0,01470	23,22	-0,0590
0,6250	-1743,91	7,78929	7,21	-0,01642	30,76	-0,0701
0,7540	-1752,82	7,80852	7,15	-0,01434	38,55	-0,0773
0,8448	-1759,08	7,82206	6,29	-0,01191	47,97	-0,0908

IX. Berekening van ΔG^E .

Voor de berekening van ΔG^E bij 45°C bepalen we eerst de P - x doorsnede bij deze temperatuur. Deze volgt uit figuur 7 door bij ronde waarden van x de totaal druk te berekenen. In figuur 9 is uitgezet $\Delta P = P_w - P_{\text{Raoult}}$ tegen x . (tabel III). Met (II,3) en (II,4) berekenen we vervolgens g en dg/dx voor dezelfde waarden van x , waar bij voor $\Delta\mu_1^E$ en $\Delta\mu_2^E$ gebruikt worden (I,B,4) en (I,B,5). In deze laatste betrekking komt de tweede viriaalcoëfficiënt van dichlooraethaan voor, welke veel minder nauwkeurig bekend is dan die van benzeen. Het is echter voldoende de orde van grootte van de tweede viriaalcoëfficiënt te kennen, daar het hier een correctie op $\Delta\mu^E$ betreft, welke een onzekerheid van 25% in B wel toelaat. We kunnen nu de tweede viriaalcoëfficiënt van dichlooraethaan gelijk stellen aan die van benzeen, zonder al te onnauwkeurig te zijn. Daar de kritische gegevens van benzeen en dichlooraethaan vrij dicht bij elkaar liggen, nemen we het verband tussen B en de molfractie lineair, d.w.z. $D=0$. In tabel IV zijn de berekende waarden der verschillende termen gegeven. Figuur 10 geeft de resulterende g - x kromme. De uit dezelfde experimentele gegevens berekende dg/dx - x afhankelijkheid is echter verre van lineair en zelfs niet tweedegraads. Een enigszins onjuiste bepaling der $(x-x')$ - x kromme en/of P - x kromme kan hiervan de oorzaak zijn. Om dit uit te maken bepalen we de tweedegraadsvergelijking, welke zo goed mogelijk de g - x afhankelijkheid weergeeft, en rekenen terug, welke waarden van P en x hiermee in overeenstemming zouden zijn. Hieruit kunnen we dan concluderen, welke curve(n) fout getrokken is(zijn).

Deze berekening is nog niet voltooid, weshalve de uiteindelijke conclusies nog niet vermeld kunnen worden.

Tabel III

x	A	D	$(\alpha+\beta+\gamma)$	P_w	P_{Result}	ΔP
0	1700,76	7,69613	0,00055	223,86	223,86	0
0,1	1705,42	7,70634	0,00055	221,58	220,71	0,87
0,2	1711,10	7,71759	0,00056	218,24	217,37	0,87
0,3	1717,16	7,72959	0,00056	214,72	214,13	0,59
0,4	1723,25	7,74218	0,00057	211,49	210,88	0,61
0,5	1729,23	7,75541	0,00058	208,80	207,64	1,16
0,6	1735,21	7,76950	0,00058	206,55	204,40	2,15
0,7	1741,55	7,78484	0,00059	204,37	201,15	3,22
0,8	1748,83	7,80204	0,00059	201,71	197,91	3,80
0,9	1757,90	7,82184	0,00060	197,71	194,66	3,05
1	1769,80	7,84519	0,00060	191,42	191,42	0

Tabel IV

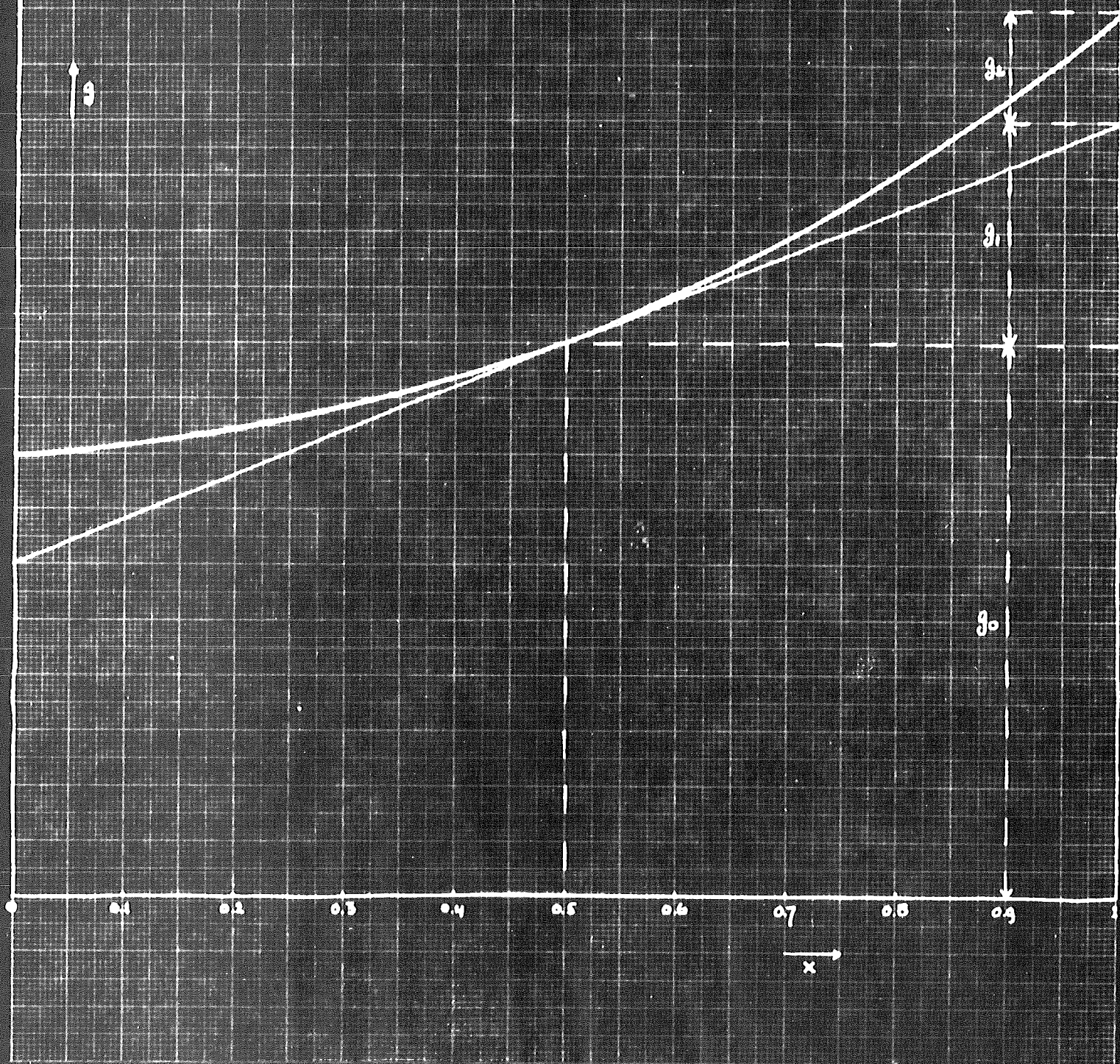
x	$\Delta\mu^E/RT$	$\Delta\mu^L/RT$	g	dg/dx
0,1	0,00155	0,03343	0,0526	-0,113
0,2	-0,00244	0,03344	0,0295	0,113
0,3	-0,00590	0,02641	0,0181	0,188
0,4	-0,00885	0,02320	0,0165	0,119
0,5	-0,00851	0,02181	0,0267	0,122
0,6	-0,00377	0,02138	0,0472	0,145
0,7	0,00795	0,01965	0,0768	0,202
0,8	0,02389	0,01737	0,1167	0,397
0,9	0,05979	0,00945	0,1609	0,871

Literatuur.

1. Zawidski , Z.Physik.Chem.35,129 (1900).
2. Sieg, Crützen, Jost , Z.Physik.Chem.197,263 (1951).
3. Stein, Voetter , Z.Physik.Chem.199,97 (1952).
3. Hildebrand , Solubility of Non-Electrolytes, New York (1936).
4. Haase , Z.El.Chem.55,29 (1951).
5. Scatchard , Chem.Rev.44,7 (1949).
6. Bragg, Richards , Ind.Eng.Chem.34,1088 (1942).
7. Redlich, Kister , Ind.Eng.Chem.40,341 (1948).
8. Timmermans , Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds,
New York, etc.(1950).
9. Baxendale, Enüstün, Stern , Phil.Trans.A243,169 (1951).
10. Allen, Everett, Penney , Proc.Roy.Soc.A212,149 (1952).
11. Fowler , Ind.Eng.Chem.24,717 (1948).
12. Scatchard, Kavanagh, Ticknov , J.Am.Chem.Soc.74,3715 (1952).
13. Ewald, Brown , Austr.J.Sc.Res.A3,306 (1950).
14. de Minjer , Dissertatie, Delft (1939).
15. Gottschal, Korvezee , Recueil,72,465 (1953).
16. Temperature, its measurement and control in Science and Industry,
New York (1941).
17. Griffiths , Methods of measuring Temperature, Londen (1947).
18. Osborne, Meyers , J.Research Natl.Bur.Standards,13,1 (1943).
19. Gottschal, Korvezee , Recueil,72,413 (1953).
20. Dreisbach, Shrader , Ind.Eng.Chem.41,2877 (1949).

FIG. 1

$$g = g_0 + g_1(2x-1) + g_2(2x-1)^2$$



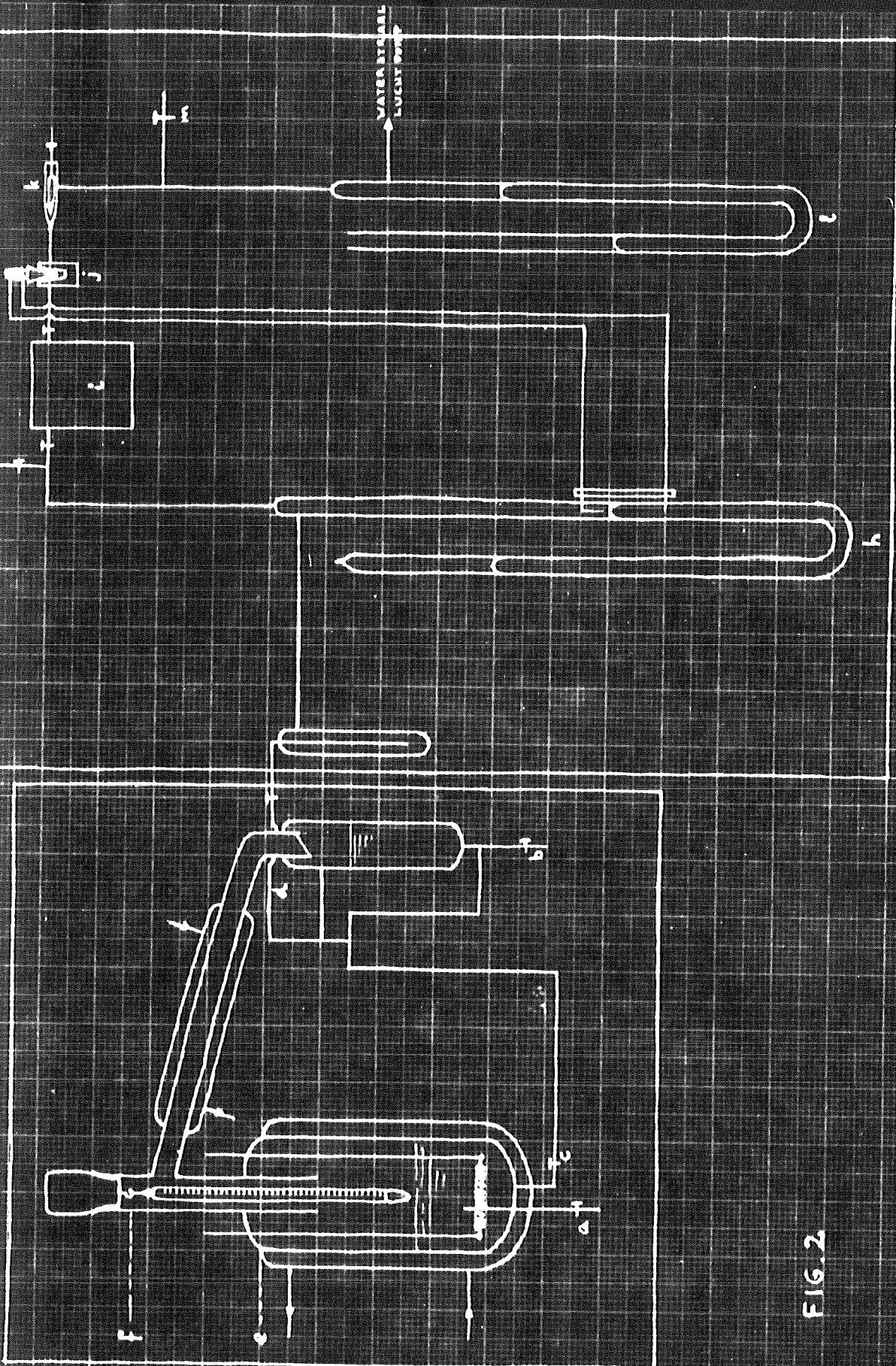
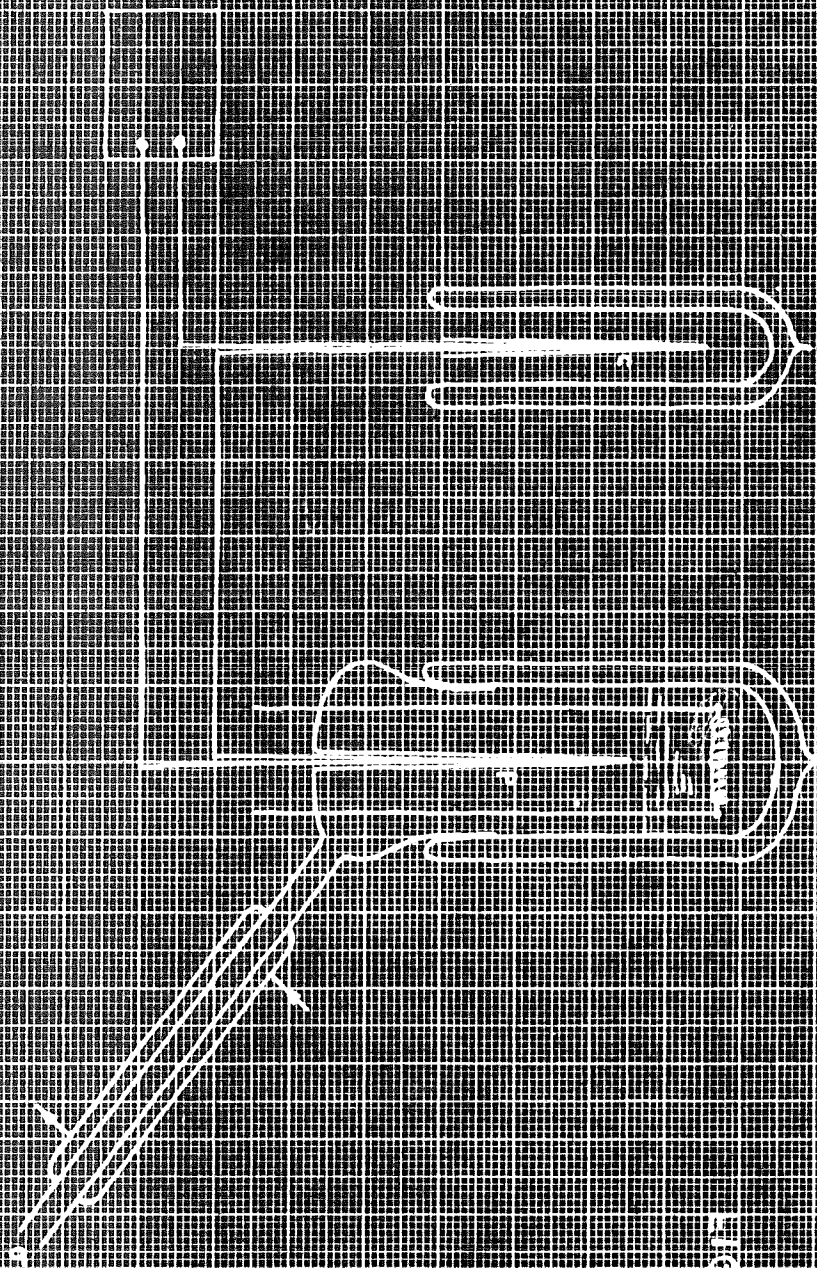


FIG. 2



1000

BASILYN: LOG P = 7.04616 - 1305.4 / (T - 43.6) (20)

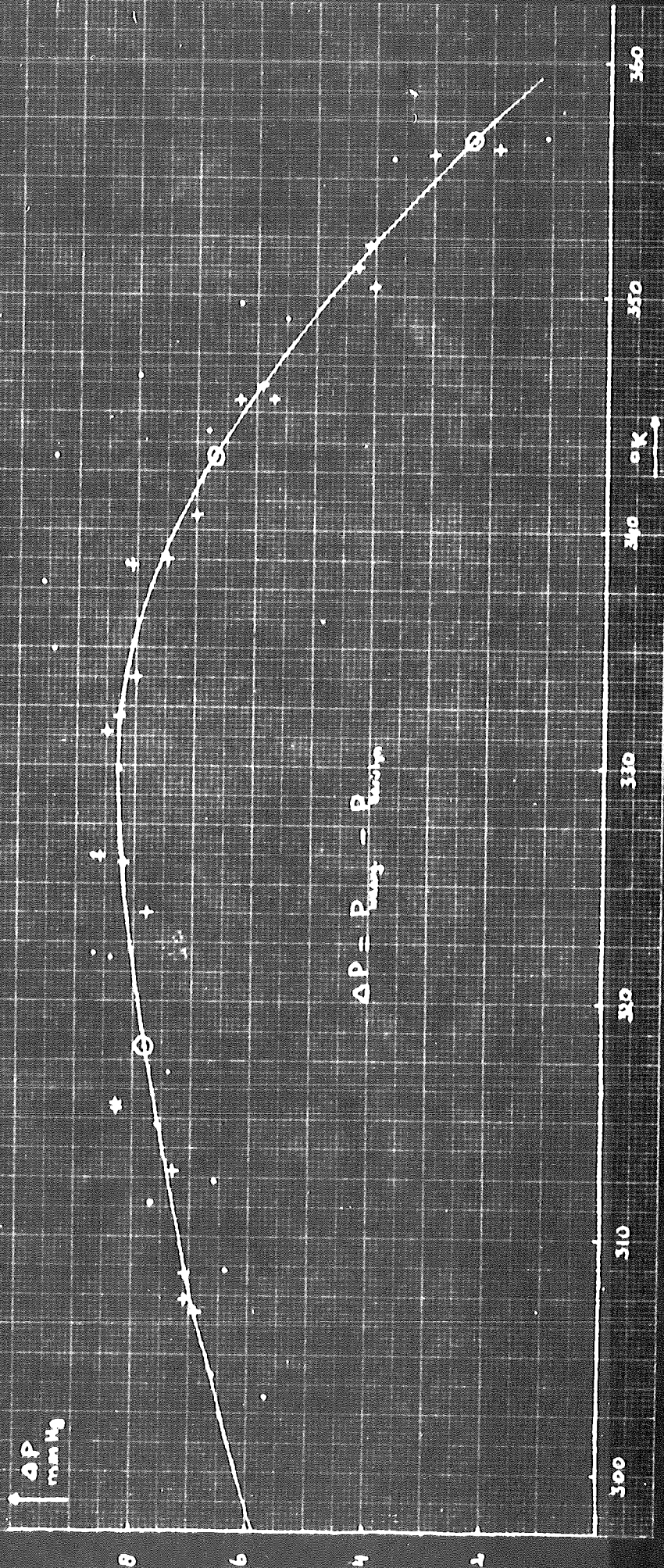
+ : EIGEN WAARNEMINGEN

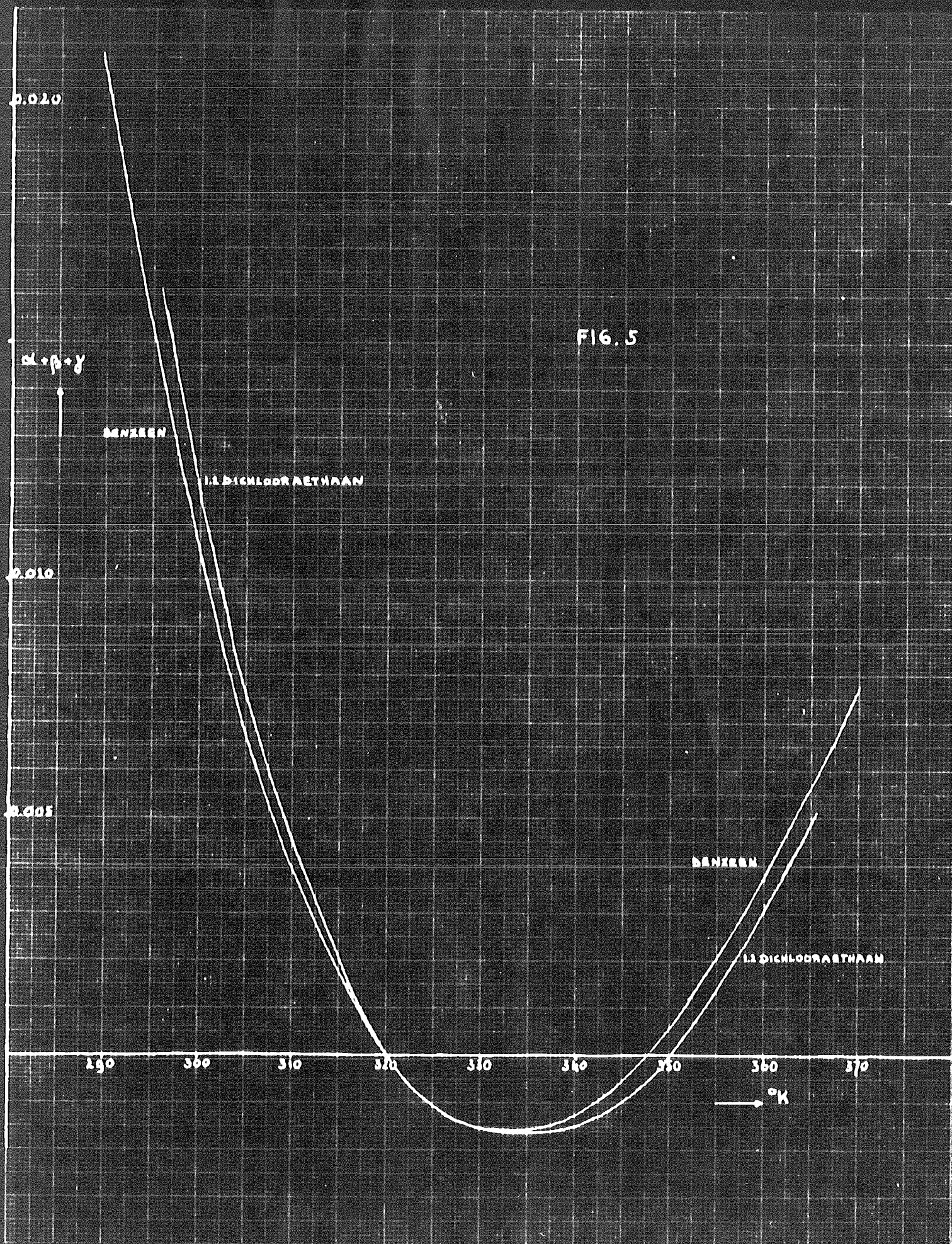
⊙ : SIEG, GRÜTZEN, JOST (2)

• : NOTENBOOM

FIG. 4

ΔP
mm Hg





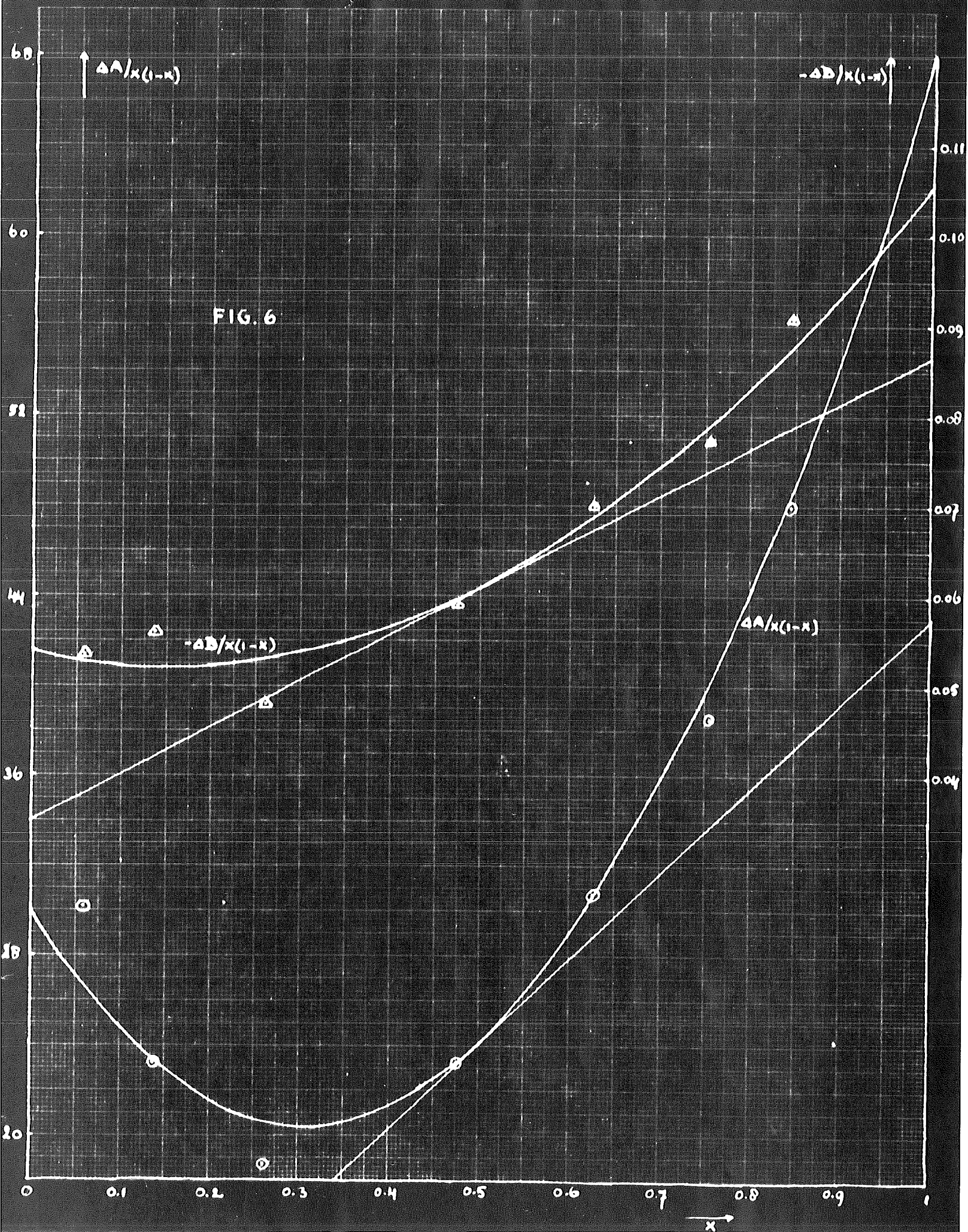
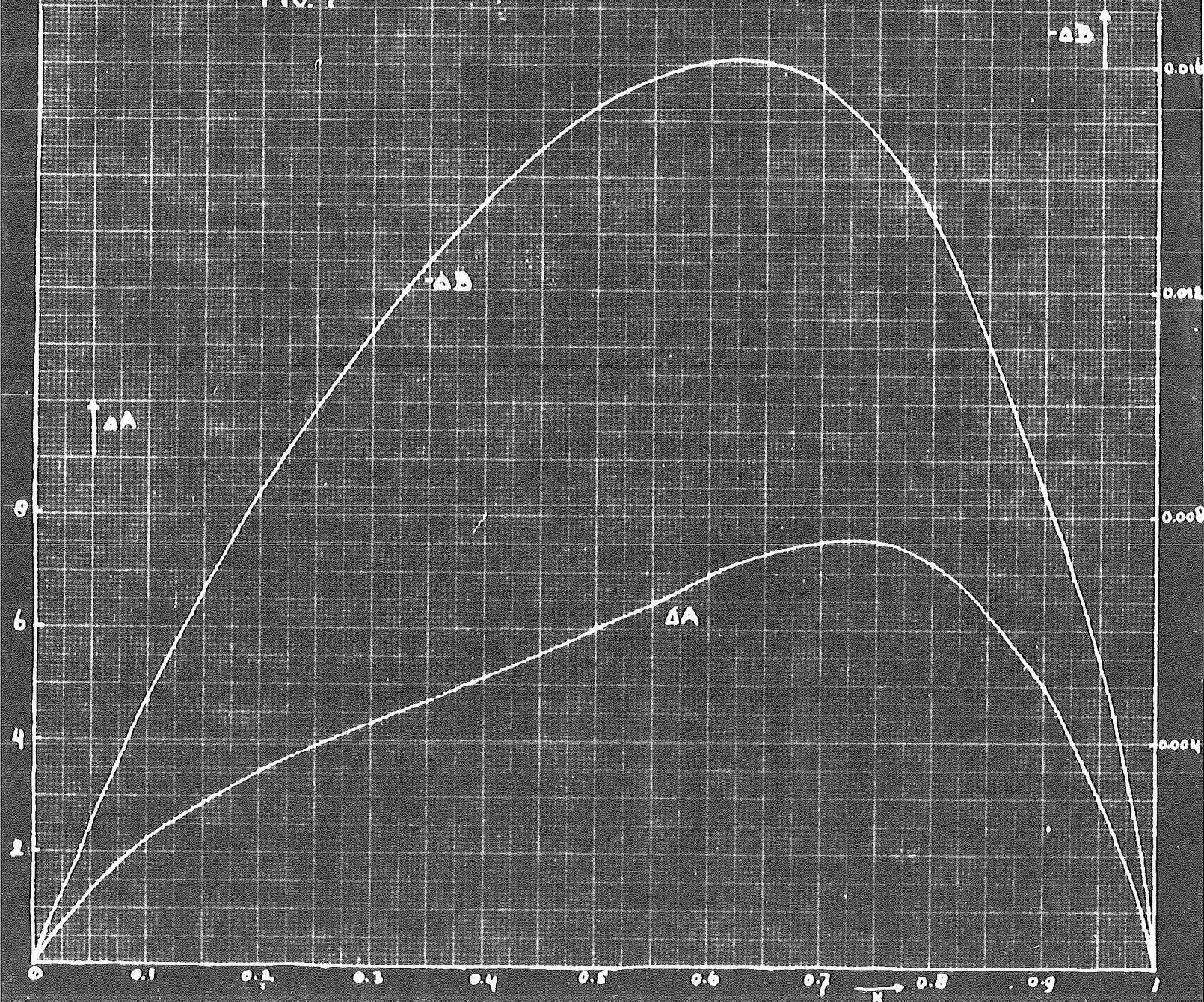
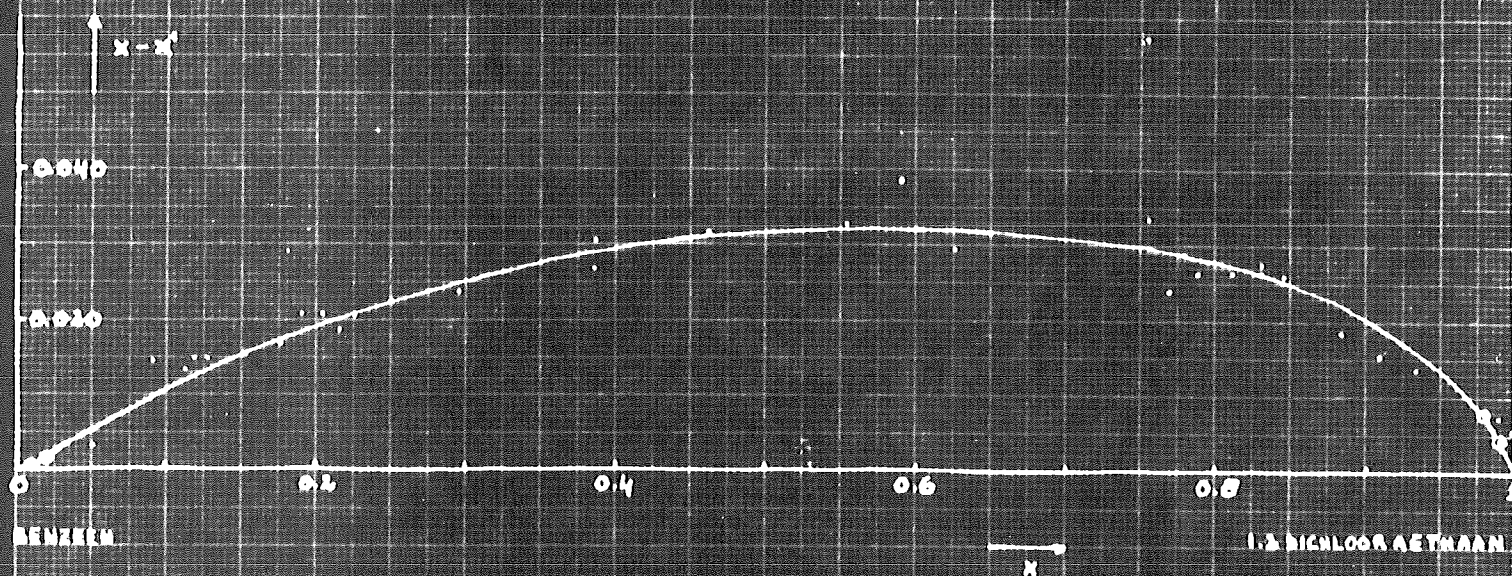


FIG. 7



WAARNEMINGEN
O WET VAN RAULT

FIG. 8



$$T = 318.16^{\circ}\text{K.}$$

$$\Delta P = P_{\text{v}} - P_{\text{atm}} \quad (T = 318.16, 45^{\circ}\text{C})$$

FIG. 9

