

# **Praktikum – Physikalische Chemie I**

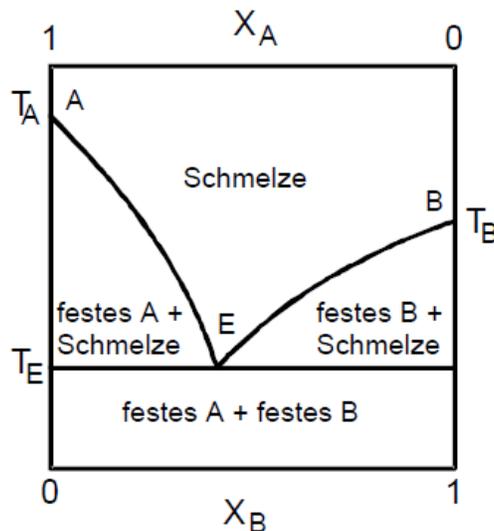
30. Oktober 2015

## **Schmelzdiagramm eines binären Stoffgemisches**

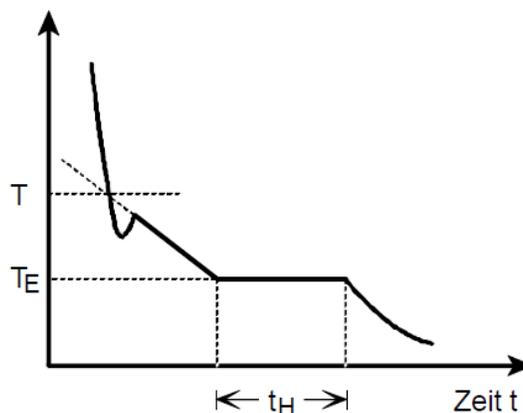
Guido Petri  
Anastasiya Knoch  
PC111/112, Gruppe 11

## 1. Theorie hinter dem Versuch

Ein Schmelzdiagramm zeigt die Schmelztemperatur eines gegebenen Stoffgemisches bei konstantem Druck in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Für einen binären Gemisch ohne Mischkristallbildung, das heißt, ein Gemisch aus nur zwei Stoffen A und B, die sich im festen Zustand nicht mischen, ist das Diagramm relativ simpel. In der x-Achse ist das Molenbruch aufgezeichnet: im unteren Teil das vom Stoff B, im oberen das vom Stoff A (was nur  $1-x_B$  entspricht). In der y-Achse ist die Schmelztemperatur des Gemisches aufgetragen. Es gibt Zonen, wo das Stoff A fest ist, aber B noch geschmolzen ist; und Zonen wo B fest ist, und A noch flüssig. Zwei Schmelzlinien verlaufen entlang die Grenze dieser Zonen mit der der vollständigen Schmelze und treffen sich an einem Punkt. Dieser für einen Stoffgemisch charakteristischer Punkt heißt dann der eutektische Punkt, wo Schmelze, festes A und festes B alle im Gleichgewicht stehen.

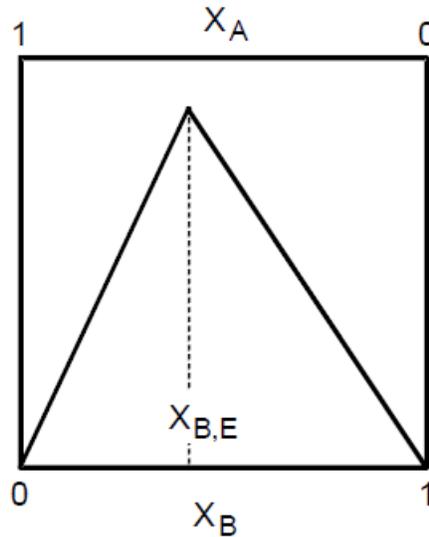


Bei einem solchen Versuch ist zu erwarten, dass die Analyse thermisch mit einem Schreiber verfolgt; es ergibt also Temperaturkurven in Abhängigkeit der Zeit. Solche Kurven sehen wie folgend aus:



Die Temperatur sinkt am Anfang nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz. Am Erreichen der Erstarrungstemperatur des einen Stoffes, sinkt die Temperatur mit einer niedrigeren Rate. Es kann durchaus möglich sein, dass die Schmelze unterkühlt und die Temperatur deshalb am Zeitpunkt der Kristallisation sich wieder erhöht. An einer für ein Stoffgemisch bestimmten Temperatur bleibt die Temperatur konstant, während die Schmelze sich verfestigt. Das ist das eutektische Punkt, wo Erstarrungswärme von den beiden Stoffen genau die Unterkühlung entgegenwirkt, und deshalb die

Temperatur konstant bleibt. Nach einiger Zeit, die  $t_H$  für Haltezeit genannt wird, ist die ganze Probe fest und die Temperatur sinkt weiter nach dem Newton'sche Abkühlungsgesetz. Die Haltezeit steht in folgendem Zusammenhang zu dem eutektischen Punkt:



Je näher an der eutektischen Zusammensetzung, desto höher die Haltezeit  $t_H$ , das heißt, die höchste Haltezeit ist bei der eutektischen Zusammensetzung. Diese lässt sich also von einem solchen Diagramm auch lesen. Eine dritte Möglichkeit, die eutektische Zusammensetzung eines Gemisches zu finden, besteht durch die Berechnung dieser durch gleichsetzen der chemischen Potentiale:

$$\mu_A(l) = \mu_A(s)$$

Wenn zwei Komponente in der flüssigen Phase vollständig mischbar sind, aber keine Mischkristalle im festen Zustand bilden, gilt:

$$\mu_A(s) = \mu_A^0(s) = \mu_A^0(l) + RT \ln x_A$$

Die chemische Standardpotentiale sind genau gleich den molaren freien Enthalpien des jeweiligen Festkörpers und der reinen Flüssigkeit. Daher gilt:

$$\frac{G_A^0(s) - G_A^0(l)}{RT} = \ln x_A$$

Diese Formel nach der Temperatur abgeleitet, zusammengesetzt mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung,

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{-H}{T^2}$$

liefert nach einer Integration von  $T_A^0$  bis  $T$  die Formel:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{Schm}^0}{R} \left( \frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T} \right)$$

## 2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Um einen solchen Schmelzdiagramm für das binäre Stoffgemisch aus Naphthalin und Biphenyl wurde eine thermische Analyse durchgeführt. Mit einer Heißluftpistole wurden sechs Naphthalin-Biphenyl Stoffgemische erhitzt und mit einem Schreiber und ein gekoppeltes Thermoelement wurde einen Graph der Abkühlung des jeweiligen Gemisches erstellt. Die sechs Gemische setzten sich wie folgend zusammen:

Identifizierung	Massenprozent Biphenyl	Molenbruch Biphenyl
1	25	21,69%
2	45	40,48%
3	55	50,39%
4	65	60,68%
5	75	71,37%
6	85	82,49%

Die Molenbrüche von Biphenyl wurden wie folgend berechnet:

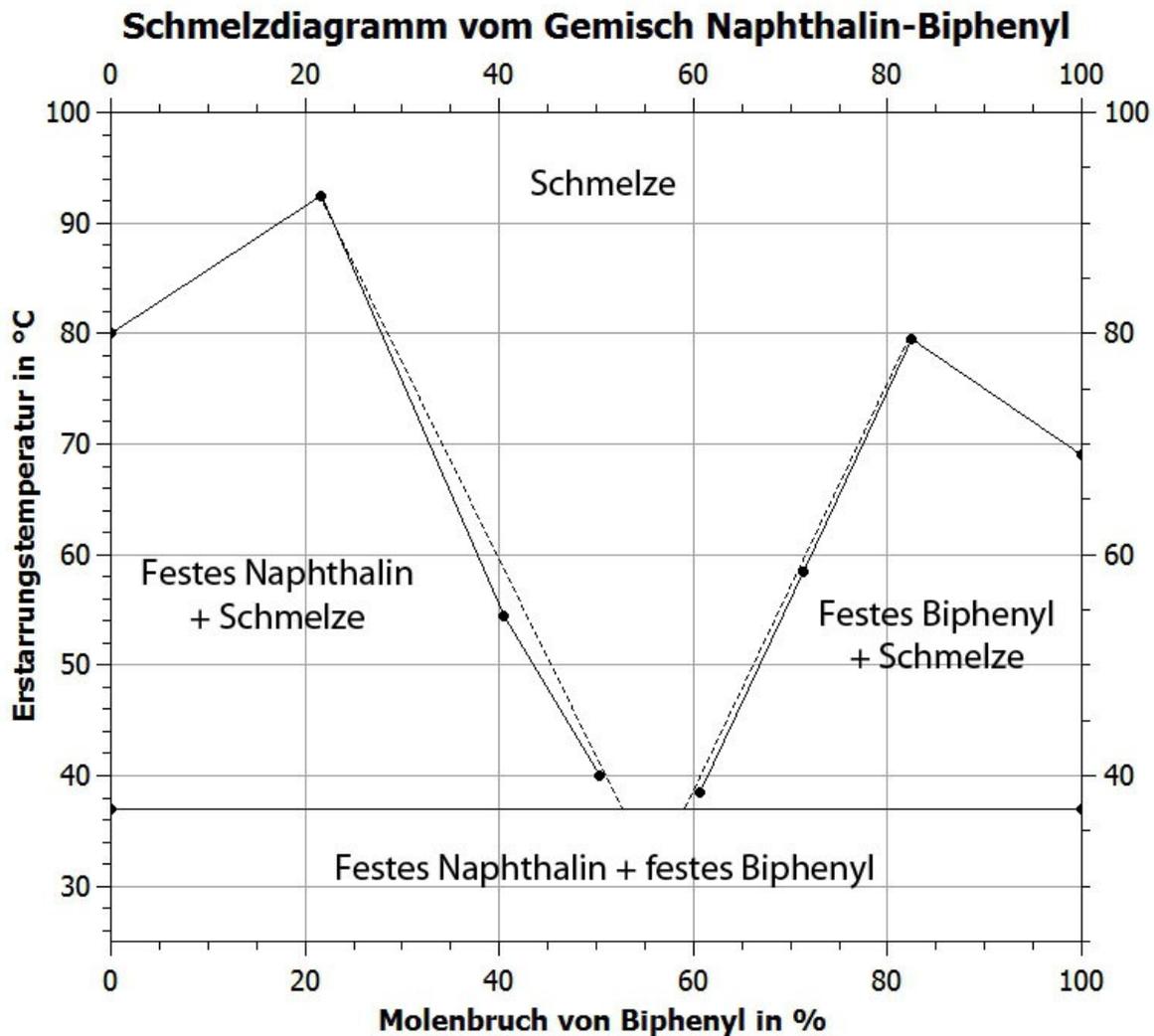
$$x_B = \frac{1}{\left(\frac{m_{\text{Biphenyl}}}{\text{Massenprozent}_{\text{Biphenyl}}}\right) - m_{\text{Biphenyl}} + \left(\frac{\text{Massenprozent}_{\text{Biphenyl}}}{\text{Molare Masse}_{\text{Naphthalin}}}\right) + 1}$$

Die Gemische wurden bis 100°C erhitzt und sind bis 25°C abgekühlt. In jedem Gemisch gab es ein Magnetrührer, welches die Probe ständig gemischt hat, um möglichen Unterkühlungen zu vermeiden. Die Abkühlungsgraphen stehen zu diesem Protokoll im Anhang.

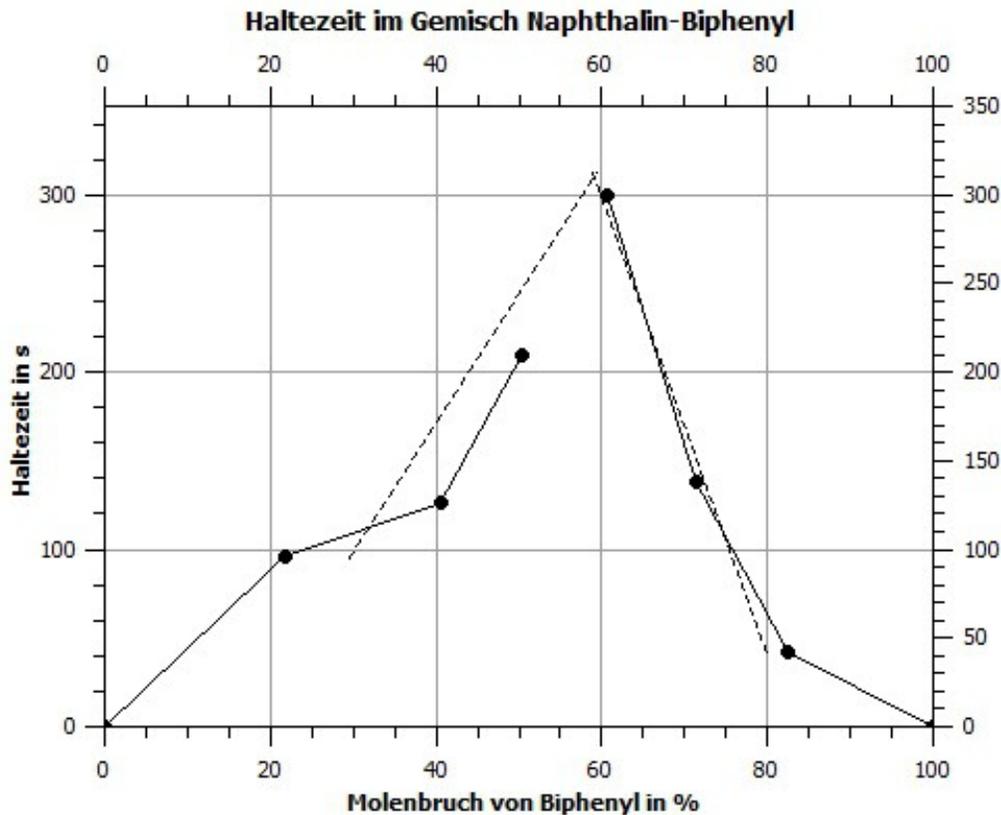
## 3. Auswertung

Jedes Diagramm fängt mit einer Abkühlungsperiode, die das Newton'sche Abkühlungsgesetz verfolgt. Nach einer bestimmten Zeit steigt die Temperatur des Gemisches wieder an; das wird dadurch erklärt, dass obwohl das Gemisch gut durch den Magnetrührer gerührt wurde, es trotzdem zu einer Unterkühlung kam, die mit der durch einen Kristallisationskeim angefangene Kristallisation wieder Wärme freigegeben hat. Nach einer erneuten Abkühlungsperiode bleibt die Temperatur in jedem Diagramm bei der Temperatur  $T_H$ , was unsere eutektische Temperatur beträgt, für einiger Zeit konstant. Nach Ende der Haltezeit  $t_H$  kühlten sich die Proben wieder nach Newton ab. Die Abkühlungsteigungen nach Anfang der Kristallisation wurden zurück auf vor der Unterkühlung mit einem Lineal eingezeichnet und abgelesen, was uns folgende Tabelle gab:

Molenbruch von Biphenyl $x_B$ in %	Haltezeit $t_H$ in s	Erstarrungstemperatur in °C	Haltetemperatur $T_H$ in °C
21,69	96	92,5	36
40,48	126	54,5	37
50,39	210	40	38
60,68	300	38,5	38
71,37	138	58,5	37
82,49	42	79,5	36



Diese Tabelle wurde dann benutzt, um ein Diagramm zu zeichnen, wobei Durchschnittslinien eingezeichnet wurden. Uns wurden auch die thermischen Kurven der reinen Stoffen Biphenyl und Naphthalin gegeben. Nach diesem Schmelzdiagramm ist die eutektische Zusammensetzung von Biphenyl und Naphthalin von  $x_B = 0,52$  bis  $x_B = 0,59$ . Die für jede Zusammensetzung charakteristische Haltezeit wurde auch aufgetragen und ergab folgendes Diagramm:



Durch Erweiterung der Kurvendurchschnittlinien kann man die eutektische Zusammensetzung bestimmen; in diesem Fall wurden sie schon beim Diagramm gestrichen eingezeichnet und die Zusammensetzung beträgt  $x_B = 0,5939$ . Zuletzt wurde die eutektische Zusammensetzung durch Einsetzen unserer Messwerte in der aus dem chemischen Potential abgeleiteten Formel berechnet:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{Schm}^0}{R} \left( \frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T} \right)$$

Mit  $T_B^0 = 69 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_{Schm} = 19,61 \text{ kJ/mol}$  für Biphenyl und  $T$  unsere gemessene eutektische Temperatur  $T_E = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  ergibt sich:

$$\ln x_B = \frac{19,61 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \left( \frac{1}{273,15 + 69 \text{ K}} - \frac{1}{273,15 + 37 \text{ K}} \right)$$

$$x_B = 0,4910$$

Mit  $T_A^0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_{Schm} = 18,80 \text{ kJ/mol}$  für Naphthalin und  $T$  unsere gemessene eutektische Temperatur  $T_E = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  ergibt sich andererseits:

$$\ln x_A = \frac{18,80 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K}} \left( \frac{1}{273,15 + 80 K} - \frac{1}{273,15 + 37 K} \right)$$

$$x_A = 0,4116$$

Das relative Molenbruch wird dann wie folgend berechnet:

$$x_{Biphenyl} = \frac{x_B}{x_B + x_A}$$

Diese Methode ergab die eutektische Zusammensetzung  $x_{Biphenyl} = 0,5440$ .

Die drei eutektische Werte für Biphenyl betragen also:

$$x_{\text{Diagramm}} = 0,555 \pm 0,035$$

$$x_{\text{Haltezeit}} = 0,5939$$

$$x_{\text{Berechnet}} = 0,5440$$

Das Literaturwert beträgt:

$$x_{\text{Literatur}} = 0,55$$

Durch Vergleichen unserer Werte mit dem Literaturwert kann man sehen, dass das berechnete eutektischer Punkt sehr nah an dem eigentlichen eutektischen Punkt liegt. Unser Wert aus dem Diagramm ist auch nah, jedoch hat das Diagramm ein Bereich geliefert, statt einen einzigen Punkt. Der Wert aus dem Haltezeitdiagramm ist jedoch weiter von dem eigentlichen eutektischen Punkt entfernt, mit einem relativen Fehlerprozent von 8,9%.

#### 4. Fehlerbetrachtung

In diesem Versuch gibt es keine Fehlerrechnung, da die Messwerte alle aus einem Diagramm gelesen werden. Die einzige mögliche Fehlerquelle ist die angegebene Zusammensetzung der Stoffgemische, die uns gegeben wurde.

#### 5. Verwendete Literatur

1. Naphthalene (PubChem), < <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/naphthalene> >, am 1/11/15 geöffnet
2. Biphenyl (PubChem), < <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Biphenyl> >, am 1/11/15 geöffnet
3. Protokoll eines Versuches zur Bestimmung eines Schmelzdiagrammes vom Gemisch Biphenyl und Naphthalin, < [http://matthias-ernst.info/downloads\\_alt/PCA/11.%20Schmelzdiagramm.pdf](http://matthias-ernst.info/downloads_alt/PCA/11.%20Schmelzdiagramm.pdf) >, am 1/11/15 geöffnet.