

Versuch SM - Schmelzdiagramm

Praktikum zur physikalischen Chemie I

Verfasser 1: Maxim Gilsendegen

E-Mail-Adresse: 182513@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser 2: Jonathan Käfer

E-Mail-Adresse: 184262@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: 26

Assistent: Selina Itzigebl

Abgabedatum: 04.07.2023

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Theorie | 1 |
| 2.1 | Schmelzdiagramme | 1 |
| 2.2 | Polarisationsmikroskop | 2 |
| 2.3 | Flüssigkristalle | 3 |
| 3 | Durchführung | 4 |
| 4 | Messwerte | 5 |
| 5 | Auswertung | 6 |
| 5.1 | Schmelzdiagramm Naphthalin/Biphenyl-Gemisch | 6 |
| 5.2 | Theoretisch berechnetes Schmelzdiagramm | 8 |
| 5.3 | Bestimmung der Schmelzenthalpien | 10 |
| 5.4 | Schmelzdiagramm des PAA/DEB-Gemisches | 12 |
| 6 | Fehler | 13 |
| 6.1 | Schmelzenthalpieberechnung | 13 |
| 6.2 | Flüssigkristalle | 14 |
| 7 | Zusammenfassung | 15 |
| 8 | Literatur | 15 |

1 Aufgabenstellung

Im ersten Versuchsteil sollen die Schmelzpunkte von sieben Stoffgemischen aus Biphenyl und Naphtalin bestimmt werden. Die Verhältnisse variieren dabei.

Im zweiten Versuchsteil soll der eutektische Punkt graphisch bestimmt werden. Dazu wird ein Schmelzdiagramm aus den Messwerten des ersten Teilversuches erstellt.

Im dritten Versuchsteil soll der Eutektische Punkt rechnerisch bestimmt werden.

Im vierten Versuchsteil wird der Schmelzpunkt und der Klärpunkt einer Flüssigkristall Mischung ermittelt. Die Mischung besteht aus 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol (PAA) und 4,4'-Diethoxyazoxybenzol (DEB).

Im fünften Versuchsteil soll der eutektische, sowie der nematische Punkt graphisch bestimmt werden. Dazu wird aus den Ergebnissen der vierten Teilaufgabe ein Phasendiagramm erstellt.

Im sechsten Versuchsteil soll eine qualitative Fehlerbetrachtung angefertigt werden.

2 Theorie

2.1 Schmelzdiagramme

Für die Berechnung des chemischen Potentials eines Stoffes gilt folgende Gleichung:

$${}^{II}\mu_A = {}^I\mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_A) \quad (1)$$

$${}^I\mu_A^0 - {}^{II}\mu_A = \Delta G_A^{\text{Schmelz}} = -R \cdot T \cdot \ln(a_A) \quad (2)$$

Dabei ist ${}^I\mu_A$ das chemische Potential, A die reine flüssige Komponente und a_A deren Aktivität. II kennzeichnet die reine feste Phase, I die gemischte flüssige Phase. Die molare freie Schmelzenthalpie der Komponente A ist $\Delta G_A^{\text{Schmelz}}$.

Für die Stoffe im reinen festen und flüssigen gemischten ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\Delta G_A^{\text{Schmelz}} = \Delta H_A^{\text{Schmelz}} - T \cdot \Delta S_A^{\text{Schmelz}} = -R \cdot T \cdot \ln(a_A) \quad (3)$$

für die Schmelze und

$$\Delta G_A^{\text{Schmelz}} = \Delta H_A^{\text{Schmelz}} - T \cdot \Delta S_A^{\text{Schmelz}} = 0 \quad (4)$$

für den Reinstoff. Dazu muss $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ berücksichtigt werden.

Setzt man voraus, dass ΔH und ΔS Temperaturabhängig im Bereich von T bis T_A ist,

so ergibt sich:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \cdot \frac{\Delta H_A^{\text{Schmelz}}}{R} = \ln(x_A) \quad (5)$$

Abbildung 1 zeigt ein typisches Schmelzdiagramm eines Binärsystemes, welches drei verschiedene Zweiphasengebiete und eine Mischphase, in der beide Stoffe A und B flüssig vorliegen beinhaltet. Zudem ist der eutektische Punkt E eingezeichnet, welcher graphisch den Schnittpunkt aller vier Phasen darstellt.

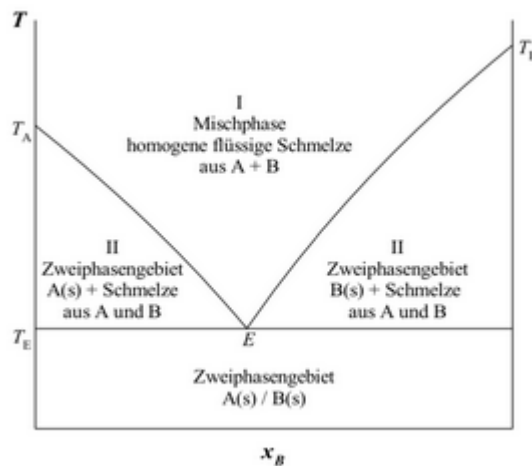


Abb.1: Eutektisches Schmelzdiagramm in einem einfachen Binärsystem.^[1]

2.2 Polarisationsmikroskop

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau eines Polarisationsmikroskopes skizziert, dieses unterscheidet sich, wie in der Abbildung dargestellt, von einem herkömmlichen Lichtmikroskop durch die Anwesenheit zweier Polarisationsfilter.

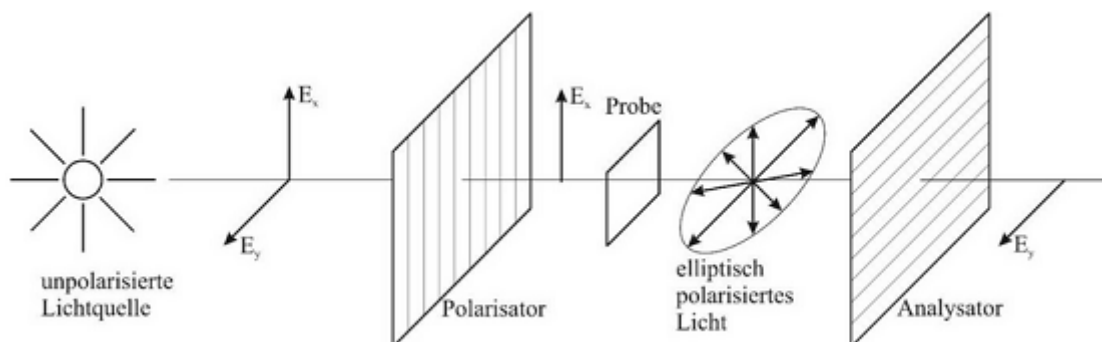


Abb.2: Schematischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops.^[1]

Zwischen den Filtern befindet sich die zu untersuchende Probe. Die Durchlassrichtung der Polarisationsfilter sind entgegengesetzt, stehen rechtwinklig zueinander. Handelt es sich

um eine anisotrope Probe, so wird das Licht elliptisch doppelgebrochen und die Probe erscheint im Mikroskop hell. Ist die Probe optisch isotrop, so wird der Lichtstrahl nicht gebrochen und wird somit durch den zweiten Polarisationsfilter abgefangen.

2.3 Flüssigkristalle

In Abbildung 3, dem Schmelzdiagramm von Flüssigkristallen, lässt sich ein Bereich zwischen gänzlich fest und gänzlich flüssig erkennen. Dieser setzt sich aus der nematischen Mischphase und den Zweiphasengebieten zusammen. Im Zweiphasengebiet liegt ein Bestandteil fest und der jeweils andere flüssig vor. In der nematischen Mischphase ist ein Übergang zwischen fest und flüssig erkennbar. Es sind keine klaren Kristallstrukturen mehr erkennbar.

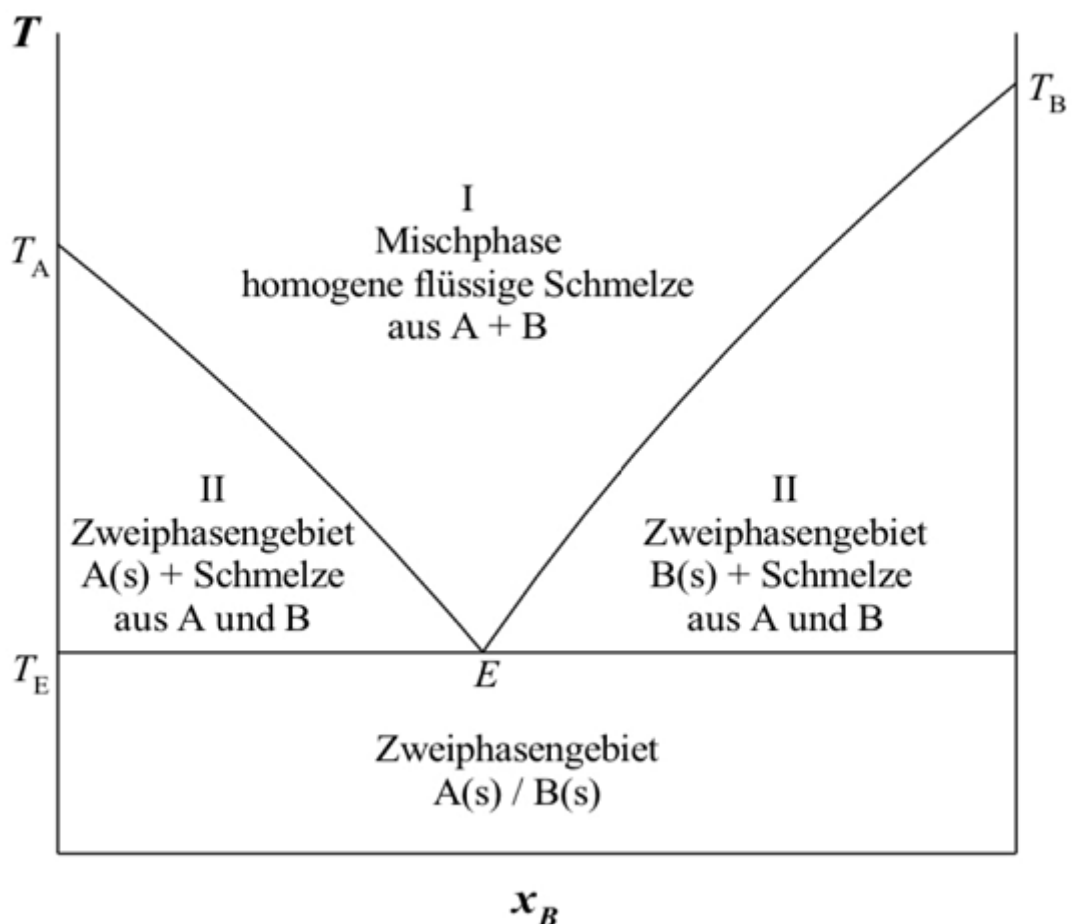


Abb.3: Phasendiagramm von Flüssigkristall.^[1]

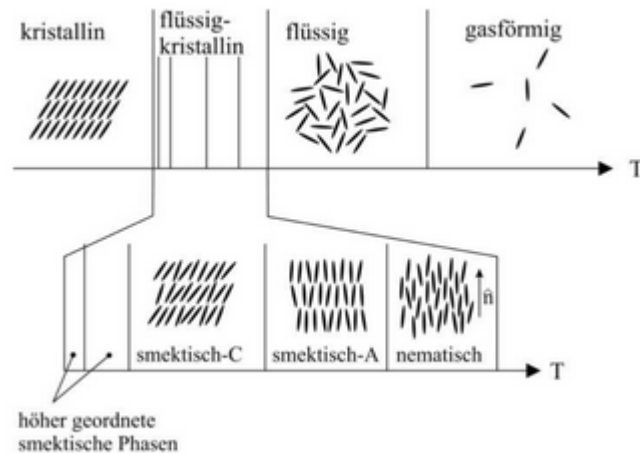


Abb.4: Kristallstruktur im Flüssigkristall.^[1]

Die flüssig kristalline Phase lässt sich in zwei Zustände unterteilen. Der nematische Zustand beschreibt einen Zustand, in dem die einzelnen Kristalle grob die gleiche Orientierung aufweisen, allerdings keine Gitterstruktur. In der smektischen Phase lassen sich parallele Reihen erkennen, auf denen die Teilenschwerpunkte angeordnet sind. Die smektische Phase kann weiter unterschieden werden, da sie von einem recht ungeordneten Zustand bis nahezu kristalliner Kristallstruktur reicht.

3 Durchführung

Zur Bestimmung der Schmelz- und Klärpunkte wird ein Polarisationsmikroskop genutzt. Die vorgefertigten Proben werden auf die Heizplatte im Mikroskop gelegt und die Temperatur langsam erhöht. Die Erwärmungsrate liegt zwischen zwei und fünf Kelvin pro Minute. Zu Beginn wird die Probe mit fünf Kelvin pro Minute bis zum Schmelzpunkt erwärmt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht wurde, wird die Temperatur um etwa zehn Kelvin gesenkt und in zwei Kelvin pro Minute versucht den genauen Schmelzpunkt, bzw Klärpunkt zu bestimmen.

4 Messwerte

Die Messwerte wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops und eines verbauten, elektronischen Thermometers bestimmt. Der Schmelzpunkt, bzw Klärpunkt wurde optisch bestimmt und möglichst Zeitgleich vom Thermometer abgelesen, diese Werte sind in Tabelle 1 für die Mischverhältnisse von Biphenyl und Naphthalin aufgetragen und in Tabelle 2 für die verschiedenen Probennummern vom PAA/DEB-Gemisch.

Tab.1: Schmelzpunkte für die Stoffmischungen aus Biphenyl und Naphtalin.

| Probennummer | Biphenyl [g] | Naphthalin [g] | Schmelzpunkt [°C] |
|--------------|--------------|----------------|-------------------|
| 1 | rein | - | 69,9 |
| 2 | - | rein | 80,4 |
| 3 | 0,28128 | 0,23505 | 48,4 |
| 4 | 0,32309 | 0,18065 | 44,1 |
| 5 | 0,41868 | 0,09138 | 65,2 |
| 6 | 0,203 | 0,313386 | 66,8 |
| 7 | 0,10555 | 0,39968 | 70,6 |

Tab.2: Schmelzpunkt und Isobarer Punkt der Proben acht bis fünfzehn.

| Probennummer | Schmelzpunkt [°C] | Isobarer Punkt [°C] |
|--------------|-------------------|---------------------|
| 9 | 143,4 | 172,1 |
| 8 | 123,1 | 129,5 |
| 10 | 120,2 | 144,7 |
| 11 | 108,6 | 141,8 |
| 12 | 103,4 | 140,2 |
| 13 | 127,6 | 156,4 |
| 14 | 140,6 | 168,1 |
| 15 | 109,8 | 138,4 |

5 Auswertung

5.1 Schmelzdiagramm Naphthalin/Biphenyl-Gemisch

Um ein eutektisches Schmelzdiagramm eines einfachen binären Systems nach Abbildung 1 zu erhalten, müssen für die jeweiligen Proben die Molenbrüche einer beteiligten Komponente berechnet werden, in Tabelle 3 sind die Molenbrüche nach Probennummern angegeben. Der Molenbruch wird mit folgender Formel berechnet:

$$x_A = \frac{n_A}{n_{Ges}} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_A}{M_A}} = \frac{\frac{0,23505 \text{ g}}{128,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\frac{0,28128}{154,21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0,23505 \text{ g}}{128,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 0,5014 \quad (6)$$

Tab.3: Berechneter Molenbruch des Naphthalin x_A und des Biphenyl x_B nach

| Probennummern. | | |
|----------------|------------------|------------------|
| Probennummer | Molenbruch x_A | Molenbruch x_B |
| 1 | 0 | 1 |
| 2 | 1 | 0 |
| 3 | 0,5014 | 0,4987 |
| 4 | 0,4022 | 0,5978 |
| 5 | 0,2080 | 0,7920 |
| 6 | 0,6504 | 0,3500 |
| 7 | 0,8200 | 0,1800 |

Trägt man die gemessenen Schmelztemperaturen gegen den berechneten Molenbruch x_A auf, so erhält man den Graphen aus Abbildung 1.

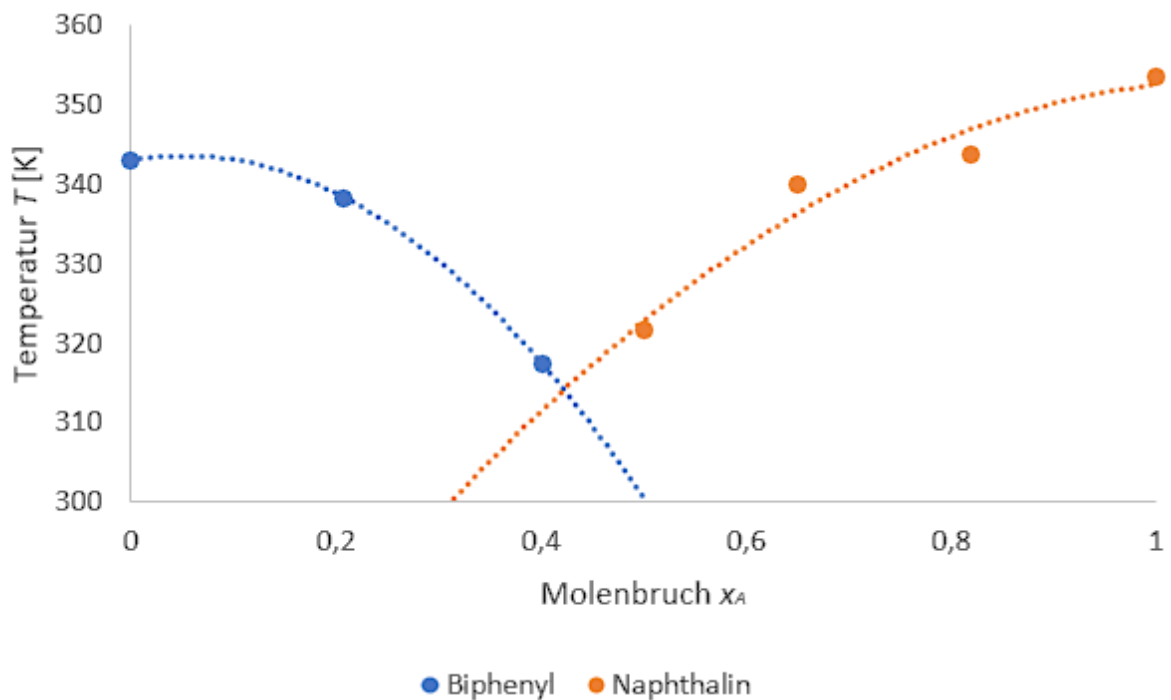


Abb.5: Schmelztemperaturen der Proben nach den Molenbrüchen von Naphthalin aus Tabelle 3.

Für die Berechnung des eutektischen Punkts wird der Schnittpunkt beider Geraden aus Abbildung 5 ermittelt.

$$\begin{aligned}
 f(x) &= g(x) \\
 -213,96x^2 + 21,908x + 343,05 &= -89,504x^2 + 193,9x + 248,15 \\
 -124,456x^2 - 171,992x + 94,9 &= 0
 \end{aligned}$$

Einsetzen in:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Liefert:

$$x_1 = 0,4224$$

Somit liegt der eutektische Punkt beim Molenbruch $x_A = 0,4224$, die Schmelztemperatur beträgt hier $f(0,4224) = 314,08$ K. Es gilt also $E(0,4224|314,08)$.

Es ist anzumerken, dass die Einheit des y -Achsenabschnittes in K angegeben wird. Da der Molenbruch dimensionslos ist, also keine Einheit besitzt die Steigung auch die Einheit K.

5.2 Theoretisch berechnetes Schmelzdiagramm

Mit Formel 3 kann die theoretische Schmelztemperatur für die Molenbrüche x_A von Naphthalin berechnet werden.

Hierbei gilt $T_B = 343,45 \text{ K}$, x_B dessen Molenbruch und $\Delta^{sm}H_B = 18601 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$, R ist die allgemeine Gaskonstante mit $R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$.

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T_B} - \frac{\ln(x_B) \cdot R}{\Delta^{sm}H_B}} \quad (7)$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{343,45 \text{ K}} - \frac{\ln(0,4987) \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{18601 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}} = 310,31 \text{ K}$$

Die weiteren Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tab.4: Schmelzpunkte von Naphthalin $T_{A,S}$ und Biphenyl $T_{B,S}$ nach Probennummern.

| Probennummer | Schmelzpunkt $T_{B,S}$ [K] | Schmelzpunkt $T_{A,S}$ [K] |
|--------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 343,45 | |
| 2 | | 354,65 |
| 3 | 310,31 | 319,66 |
| 4 | 318,31 | 309,91 |
| 5 | 331,58 | 283,97 |
| 6 | 295,78 | 331,98 |
| 7 | 271,88 | 343,83 |

Anhand dieser Werte kann nun das theoretische Schmelzdiagramm nach dem Molenbruch von Naphthalin erstellt werden.

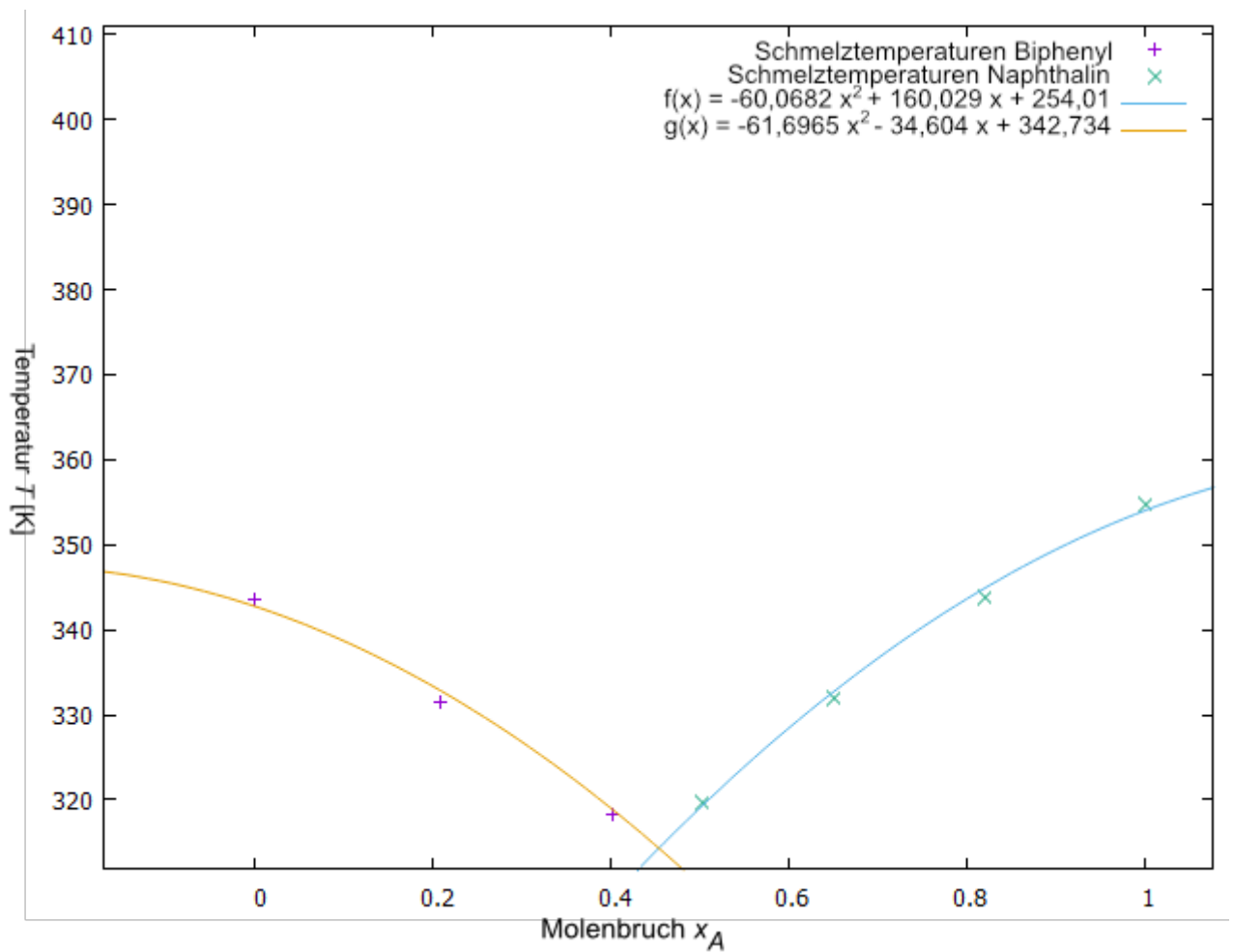


Abb.6: Theoretische Schmelztemperaturen nach dem Molenbruch von Naphthalin.

Die Berechnung des Eutektischen Punktes ist analog zu der Berechnung in 5.1, nur dass es sich hierbei um quadratische Funktionen handelt

$$\begin{aligned}
 f(x) &= g(x) \\
 -60,0682x^2 + 160,029x + 254,01 &= -61,6965x^2 - 34,604x + 342,734 \\
 1,6283x^2 + 194,633x - 88,724 &= 0 \\
 x_{1/2} &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\
 x_{1/2} &= \frac{-194,633 \pm \sqrt{194,633^2 - 4 \cdot 1,6283 \cdot -88,724}}{2 \cdot 1,6283} \\
 x_1 &= 0,4541 \\
 x_2 &= -119,9855
 \end{aligned}$$

Da nur x_1 im zu betrachtenden Bereich liegt, wird x_2 als Lösung verworfen.
 Setzt man x_1 in eine der Gleichungen ein so erhält man $f(x_1) = g(x_1) = 314,29 \text{ K}$
 Somit liegt der eutektische Punkt in $E(0,4541|314,29)$

5.3 Bestimmung der Schmelzenthalpien

Anhand der allgemeinen Geradengleichung, kann für $\Delta^{sm}H$ eine Gleichung aufgestellt werden.

$$y = mx + b \quad (8)$$

$$\Delta^{sm}H = -mR \quad (9)$$

Um die Steigung m zu bestimmen wird der natürliche Logarithmus des Molenbruchs $\ln x$ gegen den Kehrwert der Temperatur $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

Tab.5: Wertetabelle mit $\ln x$ und $\frac{1}{T}$ für Abbildung [ABB]

| Probennummer | $\ln x_A$ | $\ln x_B$ | $\frac{1}{T} [\frac{1}{K}]$ |
|--------------|-----------|-----------|-----------------------------|
| 1 | | 0 | 0,0029 |
| 2 | 0 | | 0,0028 |
| 3 | -0,6901 | | 0,0031 |
| 4 | | -0,5145 | 0,0032 |
| 5 | | -0,2332 | 0,0030 |
| 6 | -0,4308 | | 0,0029 |
| 7 | -0,1985 | | 0,0029 |

Trägt man nun den $\ln(x)$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so erhält man für die beiden Stoffe jeweils eine Gerade.

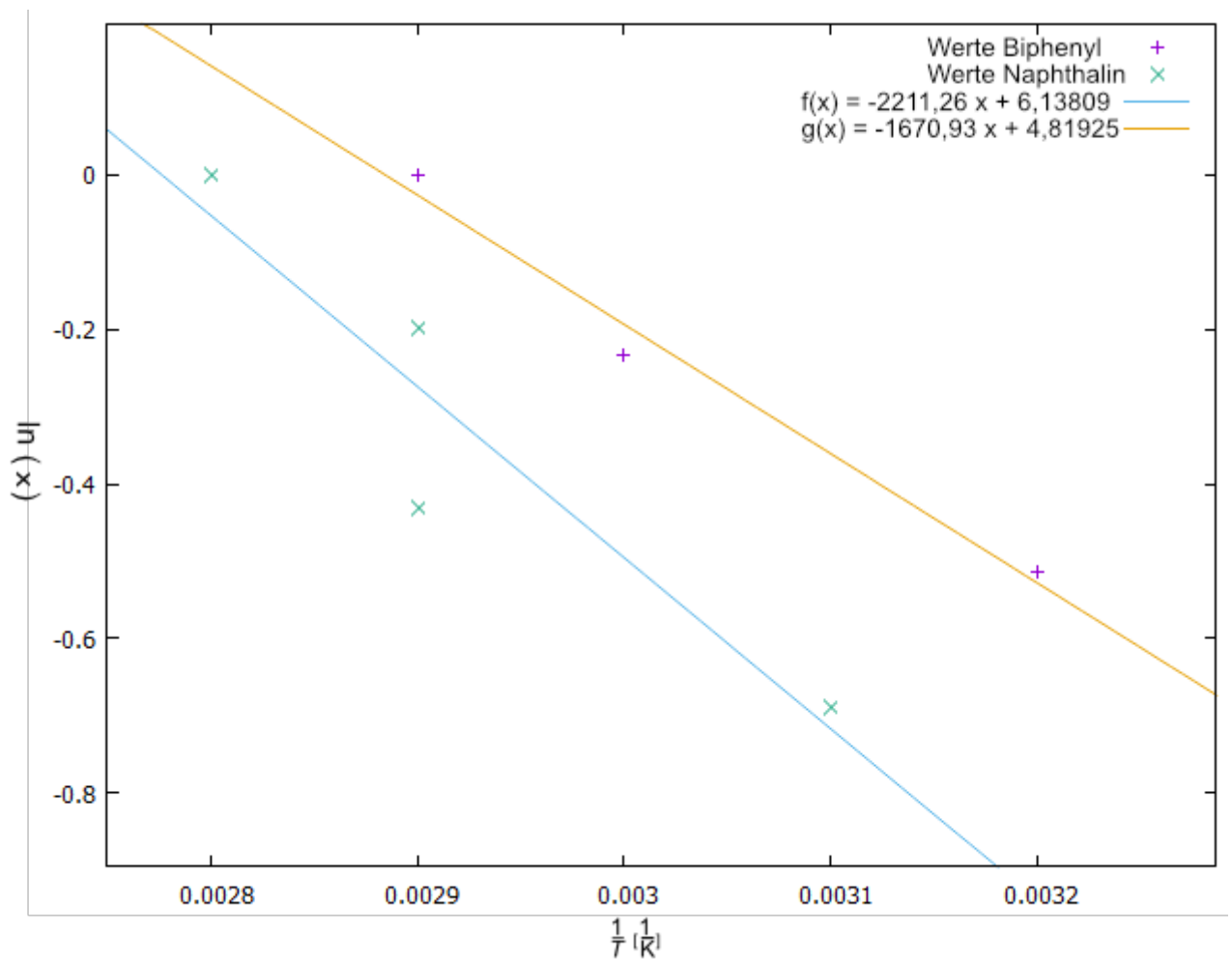


Abb.7: Der natürliche Logarithmus der Molenbrüche gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen.

Anhand der Steigung kann man nun mit dem zuvor beschriebenen Zusammenhang $\Delta^{sm}H$ berechnen.

$$\Delta^{sm}H(\text{Biphenyl}) = 1670,93 \text{ K} \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 13892,95 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta^{sm}H(\text{Naphthalin}) = 2211,26 \text{ K} \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18385,52 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Im Vergleich zu den Literarischen Werten fällt auf, dass die Abweichung zu $\Delta_{\text{Lit}}^{sm}H(\text{Biphenyl}) = 18602 \frac{\text{J}}{\text{mol}}^{[1]}$ ziemlich groß ausfällt, bei $\Delta_{\text{Lit}}^{sm}H(\text{Naphthalin}) = 19123 \frac{\text{J}}{\text{mol}}^{[1]}$ hingegen geringer.

Die Abweichung lässt sich wie folgt berechnen:

$$d = \frac{\Delta_{\text{Lit}}^{sm} H - \Delta^{sm} H}{\Delta_{\text{Lit}}^{sm}} = \frac{18602 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 13892,95 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{18602 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} = 25,31 \% \quad (10)$$

Analog ergibt die Abweichung für die Werte bei Naphthalin 3,86 %

5.4 Schmelzdiagramm des PAA/DEB-Gemisches

Die Molenbrüche in Tabelle 3 wurden wie in 5.1 berechnet.

Tab.6: Wertetabelle mit $\ln x$ und $\frac{1}{T}$ für Abbildung 7

| Probennummer | x_{PAA} | x_{DEB} |
|--------------|-----------|-----------|
| 8 | 1 | 0 |
| 9 | 0 | 1 |
| 10 | 0,9019 | 0,0981 |
| 11 | 0,6985 | 0,3015 |
| 12 | 0,5993 | 0,4007 |
| 13 | 0,3001 | 0,6999 |
| 14 | 0,1011 | 0,8989 |
| 15 | 0,4518 | 0,5482 |

In Abbildung 8 ist das Schmelzdiagramm für ein Gemisch von PAA und DEB aus den Werten der Tabelle 6 abgebildet

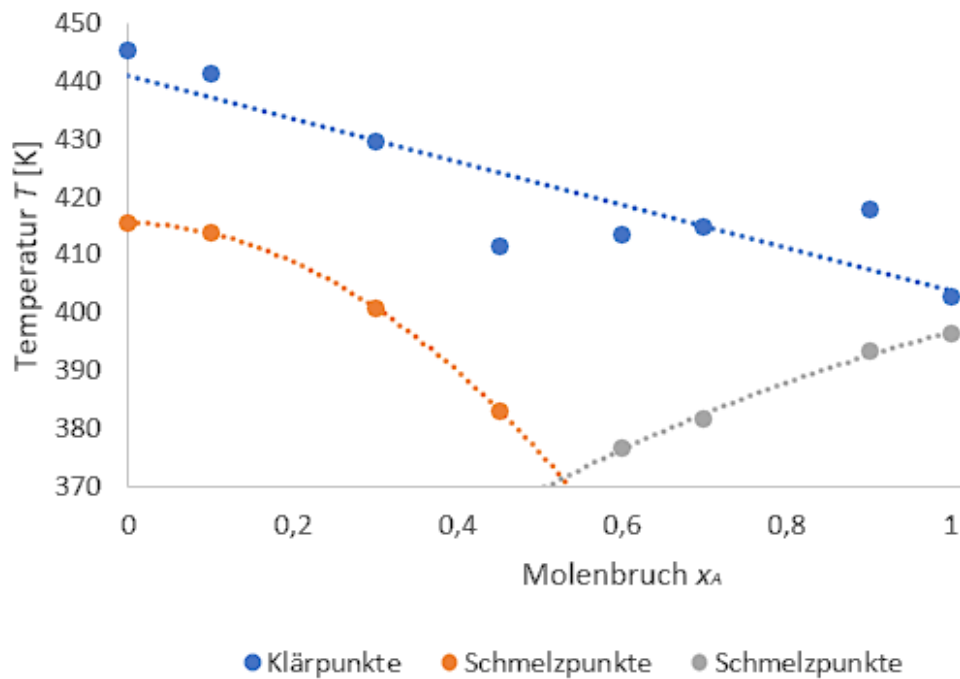


Abb.8: Schmelzdiagramm mit Werten aus Tabelle 5 und Molenbrüchen aus Tabelle 6.

Der eutektische Punkt wird durch Gleichsetzen der Funktionsgleichungen der beiden Schmelzpunktkurven.

$$-151,96x^2 - 3,6419x + 415,59 = -37,496x^2 + 110,75x + 323,32$$

$$-114,464x^2 - 114,3919x + 92,27 = 0$$

Liefert mit der Mitternachtsformel:

$$x = 0,5278$$

Somit liegt der eutektische Punkt in $E(0,5278|371,33)$ somit liegt der Schmelzpunkt dann bei $T = 371,33 \text{ K}$

6 Fehler

6.1 Schmelzenthalpieberechnung

Abbildung 9 zeigt die Schmelzpunkte der verschiedenen Proben.

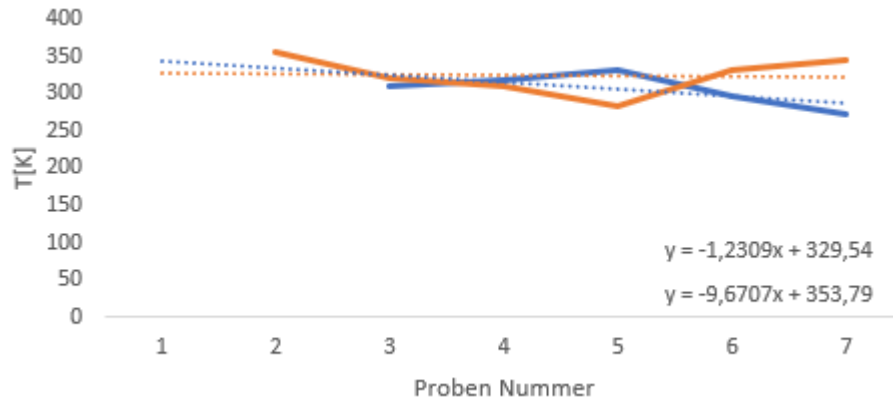


Abb.9: Schmelzpunkte aus Tabelle 4 mit RGP-Funktion.

Mit Hilfe der RGP-Funktion in Excel wurde für Δ . Die Fehler lassen sich mit folgenden Formeln berechnen:

$$\Delta(\Delta^{sm}H) = \frac{\partial H}{\partial m} \cdot \Delta m \quad (11)$$

$$\Delta(\Delta^{sm}H(\text{Biphenyl})) = \Delta m_B R = \pm 1,2309 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta(\Delta^{sm}H(\text{Naphthalin})) = \Delta m_A R = \pm 9,6707 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Somit ergeben die Schmelzenthalpien:

$$\Delta(\Delta^{sm}H(\text{Biphenyl})) = 13892,95 \pm 1,2309 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta(\Delta^{sm}H(\text{Naphthalin})) = 18385,52 \pm 9,6707 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

6.2 Flüssigkristalle

Es war zu erkennen, dass die Flüssigkristalle nicht an allen Stellen zur selben Zeit in die isotrope Schmelze übergingen. Hier war zu beobachten, dass sich der Flüssigkristall an einer Ecke schon in der Phase der isotropen Schmelze befand, während die gegenüberliegende Seite unter dem Polarisationsmikroskop erst nach bis zu $\Delta T = 20 \text{ K}$ begann schwarz zu werden. Somit war nicht ganz klar welcher Messwert hier anzunehmen war, da bei einem Probedurchlauf mit einer Pausierung des Heizprozesses nach den ersten Dunkelstellen, die gesamte Probe nach einiger Zeit trotz gleichbleibender oder abfallender Temperatur noch schwarz wurde. Es ist also davon auszugehen, dass teilweise die Klärpunkte überschritten wurden jedoch aufgrund eines nicht schlagartig verlaufenden Phasenüberganges diese nicht klar definiert werden konnte. Der menschliche Fehler beim Ablesen ist zwar auch

relevant ist aber im Gegensatz zur benannten Fehlerquelle vermutlich kleiner ausgefallen.

7 Zusammenfassung

Anhand eines Schmelzdiagrammes konnte der eutektische Punkt eines Biphenyl/Naphthalin-Gemisches auf $E(0,4224|314,08)$ bestimmt werden, welcher mit einem theoretischen Schmelzdiagramm verglichen wurde, wobei ein eutektischer Punkt von $E(0,4541|314,29)$ bestimmt wurde.

Die Berechnung der Schmelzenthalpien aus den experimentellen Werten ergaben $\Delta^{sm}H(\text{Naphthalin}) = 18385,52 \pm 9,6707 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und

$\Delta^{sm}H(\text{Biphenyl}) = 13892,95 \pm 1,2309 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

die Abweichungen dieser Werte zu den Literaturwerten betragen 3,86 % und 25,31 %.

Bei dem Flüssigkristallgemisch aus PAA und DEB ergab sich ein eutektischer Punkt von $E(0,5278|371,33)$.

8 Literatur

- [1] Skript: Versuch SM Schmelzdiagramm; Zuletzt aufgerufen: 03.07.2023