

# Praktikumsprotokoll

## Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

Tobias Schabel  
Matthias Ernst  
Gruppe A-11

Datum des Praktikumstags: 02.12.2005  
Protokoll-Datum: 12/20/2005  
Assistent: N. Kapernaum

### 11. Versuch: Schmelzdiagramm

#### Aufgabenstellung

Die Schmelzpunkte von 12 Gemischen aus Biphenyl und Naphtalin verschiedener Zusammensetzung sind zu ermitteln und daraus das Schmelzdiagramm zu konstruieren sowie der eutektische Punkt abzulesen (1.). Die Schmelzenthalpie beider Komponente ist nach Auftragen in ein  $\ln(x)/(1/T)$ -Diagramm zu ermitteln (2.). Das theoretisch zu erwartende Schmelzdiagramm ist bei beliebiger Mischbarkeit in flüssiger und Unmischbarkeit in fester Phase zu berechnen (3.). Außerdem ist (4.) von einem Gemisch die Abkühlkurve als T-t-Diagramm zu ermitteln

#### Durchführung:

##### 1. Ermittlung der Schmelzpunkte

Die Proben waren in Glasröhrchen eingeschmolzen und z.T. sehr verteilt, möglicherweise also schon entmischt. Es waren je zwei Röhrchen von jeder Probe vorhanden, die schnell bis kurz unter dem Schmelz, danach langsam hochgeheizt wurden, bis sich die Proben verflüssigten, unter Vergrößerung meist zu erkennen war, wenn die Probe nicht in zu kleiner Menge und zu sehr im oberen Teil des Röhrchens konzentriert war. Auch war meist nicht exakt ein Punkt auszumachen, an dem die Substanz flüssig wurde, so dass der Punkt ungefähr abgeschätzt werden musste.

##### 4. Ermittlung der Abkühlkurve

Das Gemisch wurde mit einem Heizpilz auf 110 °C erhitzt, dann der Heizpilz entfernt. Als die Temperatur 90 °C betrug, wurde die Zeitmessung gestartet und zunächst alle 30, später alle 60 Sekunden die aktuelle Temperatur notiert.

#### Verwendete Formeln:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} \quad \text{mit } x: \text{ Molenbruch, } n: \text{ Stoffmenge, } m: \text{ Masse, } M: \text{ Molare Massen von A: Biphenyl, B: Naphtalin} \quad (1)$$

$$\frac{dT}{d(\ln x_i)} = -\frac{RT^2}{\Delta H_i^{\text{Schmelz}}} \quad (2)$$

#### Auswertung:

1. Die Schmelztemperaturen wurden in einem Diagramm über dem jeweils zugehörigen, nach Gleichung (1) errechneten Molenbruch aufgetragen. Dabei zeigt sich schnell, dass etwa die Hälfte der Werte nicht stimmen können, da sie überhaupt nicht zum erwarteten Verlauf der Kurve passen. Zu erkennen ist, dass der Messwert bei  $x=0,5$  der tiefste ist. Somit dürfte das Eutektikum bei einem Molenbruch zwischen 0,45 und 0,55 liegen (nach der durch die Messwerte grob eingezeichneten Kurve ca. bei 0,51), seine Temperatur dürfte bei 41 °C liegen, möglicherweise etwas tiefer.

Wenn man Gleichung (2) unbestimmt integriert, so ergibt sich:

$$\ln(x_i) = -\frac{\Delta H_i^{\text{Schmelz}}}{RT} + C$$

Die Auftragung  $\ln(x)$  über  $1/T$  ergibt also idealerweise eine Gerade. Es folgt also:  $\Delta H_i^{\text{Schmelz}} = -m_i \cdot R$ , wobei  $m_i$  die Steigung der Ausgleichsgeraden für die jeweilige Komponente ist.

Die in 1. berechneten Werten für  $x_{\text{Naph}}$  sowie die jeweiligen  $x_{\text{Biph}} = 1 - x_{\text{Naph}}$  wurden jeweils logarithmiert und über dem

# Praktikumsprotokoll

## Physikalisch-Chemisches Anfängerpraktikum

Kehrwert der gemessenen Temperatur in ein Diagramm aufgetragen und aus den Werten für  $x_{\text{Naph}}$  und  $x_{\text{Biph}}$  jeweils eine Ausgleichsgerade konstruiert. Allerdings war deutlich zu sehen, dass die Ausgleichsgeraden aus allen Messpunkten aufgrund der schlechten gemessenen Werte nicht stimmen können, da die eine zu flach ist und die andere sogar eine positive Steigung hat, was zu einer negativen Schmelzenthalpie führen würde. Daher wurden die offenbar zu kleinen Werte nicht berücksichtigt und nochmals Ausgleichsgeraden konstruiert. Dabei ergaben sich:  $m_{\text{Biphenyl}} = -1808,2\text{K}$  und  $m_{\text{Naphtalin}} = -1729,8\text{K}$ . Daraus folgen:

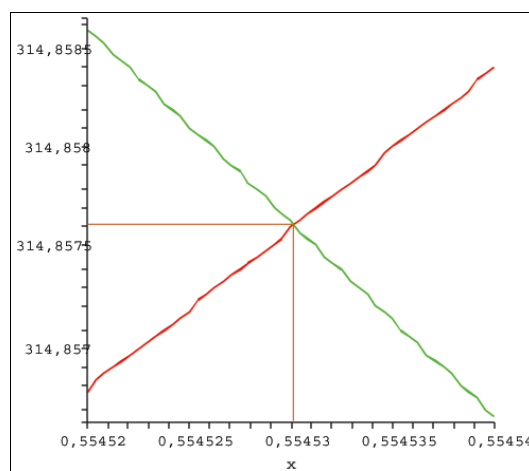
$$\Delta H_{\text{Biph}}^{\text{Schmelz}} = -1808,2\text{K} \cdot (-8,31441\text{ J/K mol}) = 15032,45\text{ J/mol} \quad \text{und} \quad \Delta H_{\text{Naph}}^{\text{Schmelz}} = 14382,27\text{ J/mol}.$$

3. Um das ideale Schmelzdiagramm zu berechnen, wird Gleichung (2) bestimmt integriert,  $T$  von  $T_x$  bis  $T_i$  und entsprechend  $x$  von 1 bis  $x_i$ . Dabei ist  $T_i$  der Schmelzpunkt der reinen Komponente  $i$  (also bei einem Molenbruch von 1) und  $T_x$  die Schmelztemperatur bei einem Molenbruch von  $x_i$ .

Es ergibt sich:

$$\left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_x} \right) \cdot \frac{\Delta H_i^{\text{Schmelz}}}{R} = \ln(x_i) \quad \Rightarrow \quad T_x = \frac{1}{\frac{1}{T_i} - \frac{\ln(x_i) \cdot R}{\Delta H_i^{\text{Schmelz}}}}$$

Auf diese Art lassen sich die Kurve für Biphenyl und für Naphtalin berechnen und zeichnen. Aufgrund von mathematischen Beschränkungen des Autors (und von Maple) konnte der Schnittpunkt beider Kurven allerdings nicht analytisch berechnet werden, daher wurde er aus dem mit Maple erstellten Diagramm, bei dem der Bereich um den Schnittpunkt vergrößert wurde abgelesen. Es ergab sich  $x_E = 0,55453$  und  $T_E = 314,8576\text{K} = 41,7076\text{°C}$  (s. nebenstehendes Diagramm). Mit diesem Wert konnte das Schmelzdiagramm konstruiert werden, dabei wurde bis zum Eutektikum die Kurve von Naphtalin eingezeichnet, danach die von Biphenyl.



Zeichnung 1: Schnittpunkt der Schmelzkurven

4. Die gemessenen Temperaturen wurden über der Temperatur in ein Diagramm aufgetragen. Dabei ist  $t_A = 90\text{°C}$  (die Anfangstemperatur der Messung). Die Schmelze unterkühlt offenbar und erstarrt dann recht schnell. Das Eutektikum erkennt man bei  $T = 36,8\text{°C}$  und ab  $t = 1530\text{s}$ . Wegen der Unterkühlung wurde ab dem ersten  $t_E$  eine Gerade durch den zuvor abkühlenden Teil der Kurve (nach dem Anstieg) gelegt und so  $t_k$  bei  $T = 45,7\text{°C}$  und  $t = 510\text{s}$  extrapoliert.  $t_E'$  ist bei  $t = 2460\text{s}$  erkennbar, ab hier kühlt das erstarrte Gemisch wieder ab.

### Fehlerbetrachtung:

Die gemessenen Schmelztemperaturen waren nicht sehr genau, da der Schmelzpunkt oft nicht klar erkennbar war und die Proben zum Teil außerhalb des in der Vergrößerung sichtbaren Bereichs waren sich möglicherweise einige Proben entmisch haben.

Fehler für  $\Delta H$  lassen sich über extreme Ausgleichsgeraden errechnen. Allerdings machen dabei nur Ausgleichsgeraden mit minimaler Steigung Sinn, da die maximalen anhand der schlechten Messwerte positive Steigung hätten, was einer positiven Schmelzenthalpie entspricht. Dies ist physikalisch nicht möglich, der kleinste Wert ist daher bei einer waagerechten Geraden und  $\Delta H^{\text{Schmelz}} = 0\text{ J/mol}$ . Die minimalen Geraden ergeben sich

für Naphtalin  $m_{\text{min}} = -2383,3\text{K}$  und für Biphenyl  $m_{\text{min}} = -3833,3\text{K}$ , also  $\Delta H_{\text{Naph,max}}^{\text{Schmelz}} = 19815,7\text{ J/mol}$  und

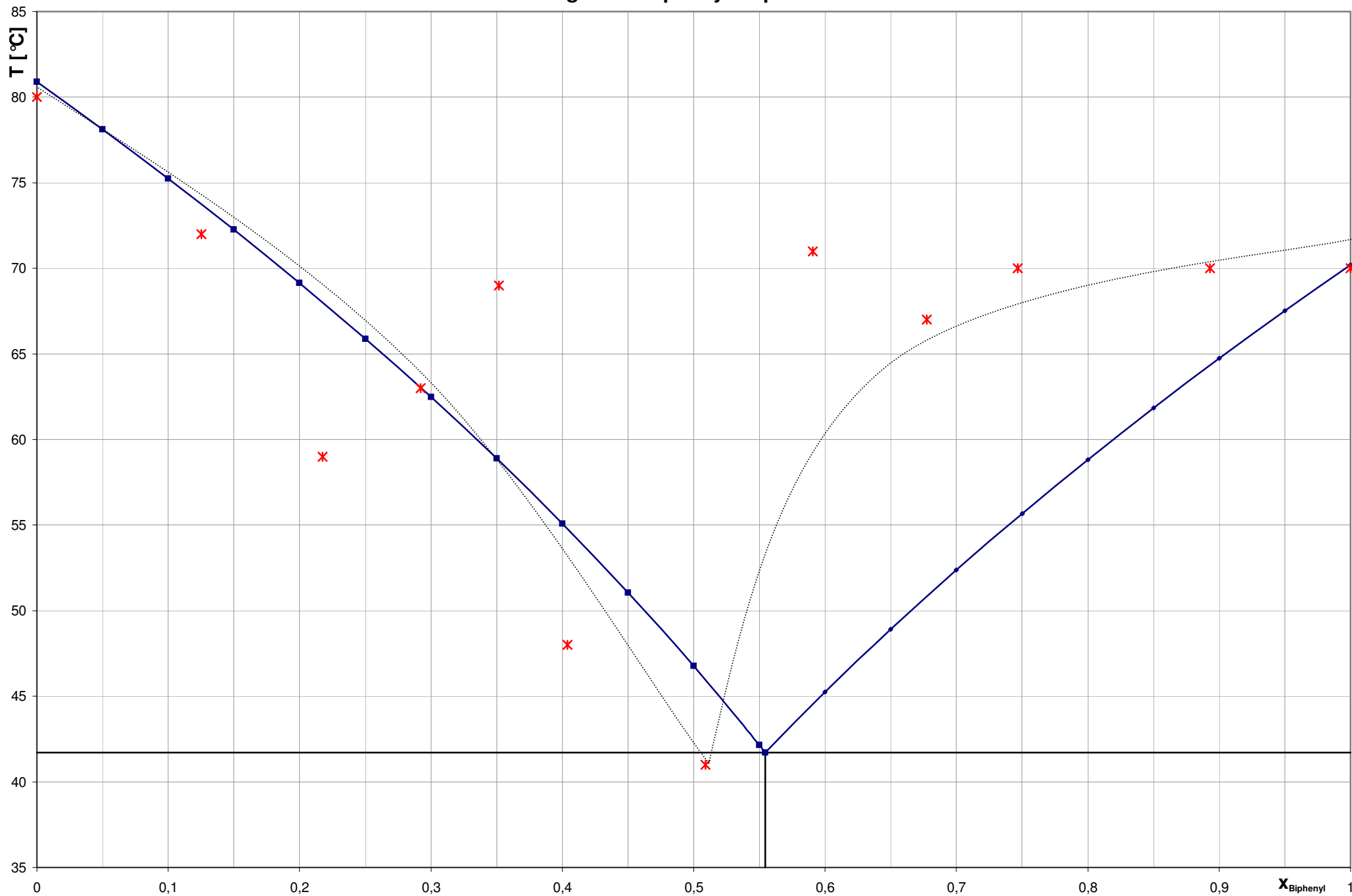
$\Delta H_{\text{Biph,max}}^{\text{Schmelz}} = 31871,6\text{ J/mol}$ . Wenn nur diese Werte betrachtet werden, ist  $\Delta(\Delta H_{\text{Naph}}^{\text{Schmelz}}) = 4783,2\text{ J/mol}$  (rel.

Fehler 31,8%) und  $\Delta(\Delta H_{\text{Biph}}^{\text{Schmelz}}) = 17489,3\text{ J/mol}$  (rel. Fehler 121,6%).

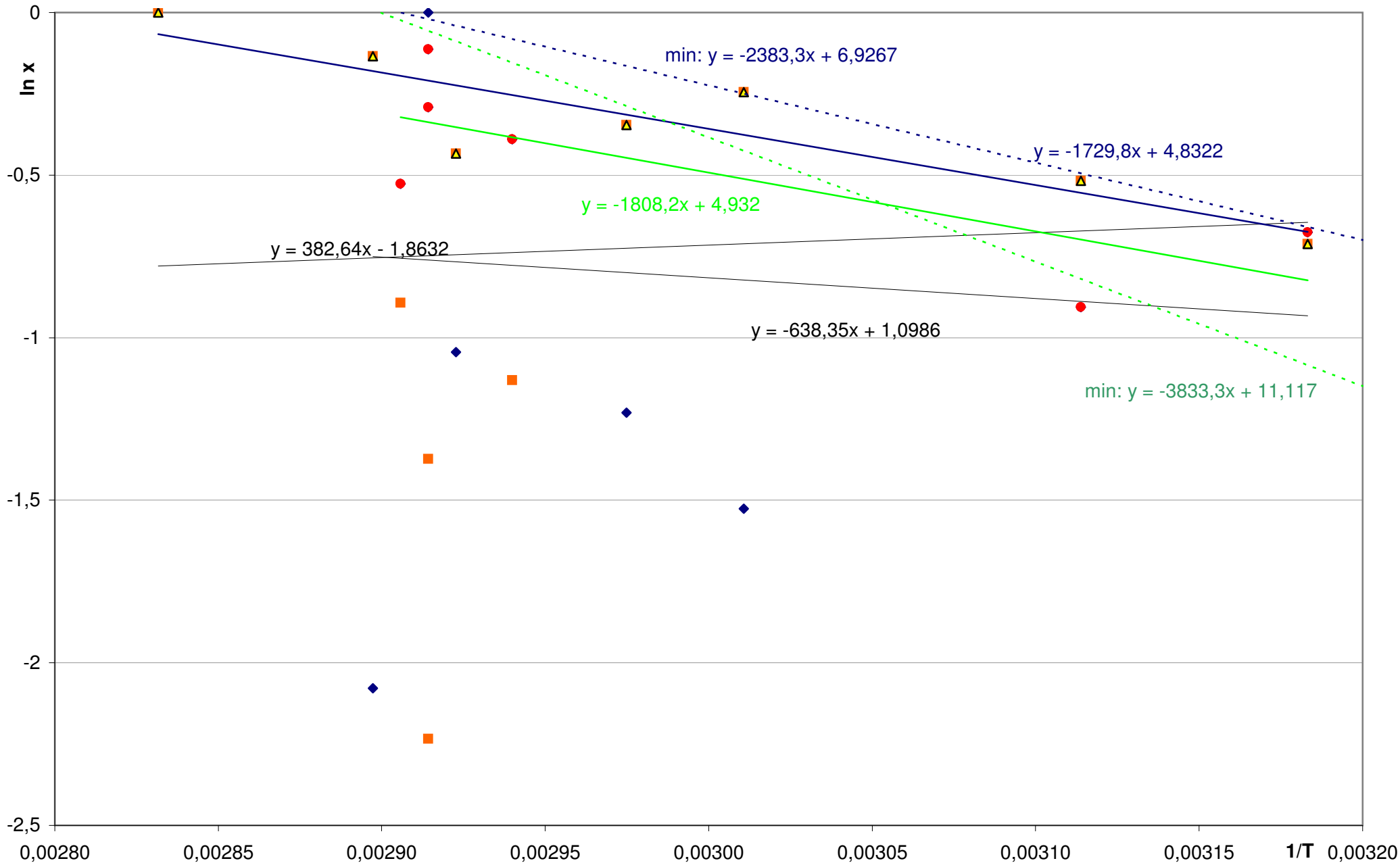
Die Abkühlkurve sollte eigentlich immer abnehmen oder waagerecht verlaufen. Offenbar war das Gemisch erst unterkühlt und kristallisierte dann. Die eutektische Temperatur ist aber recht gut ablesbar.

**Anhang:** Messwerte, Diagramme

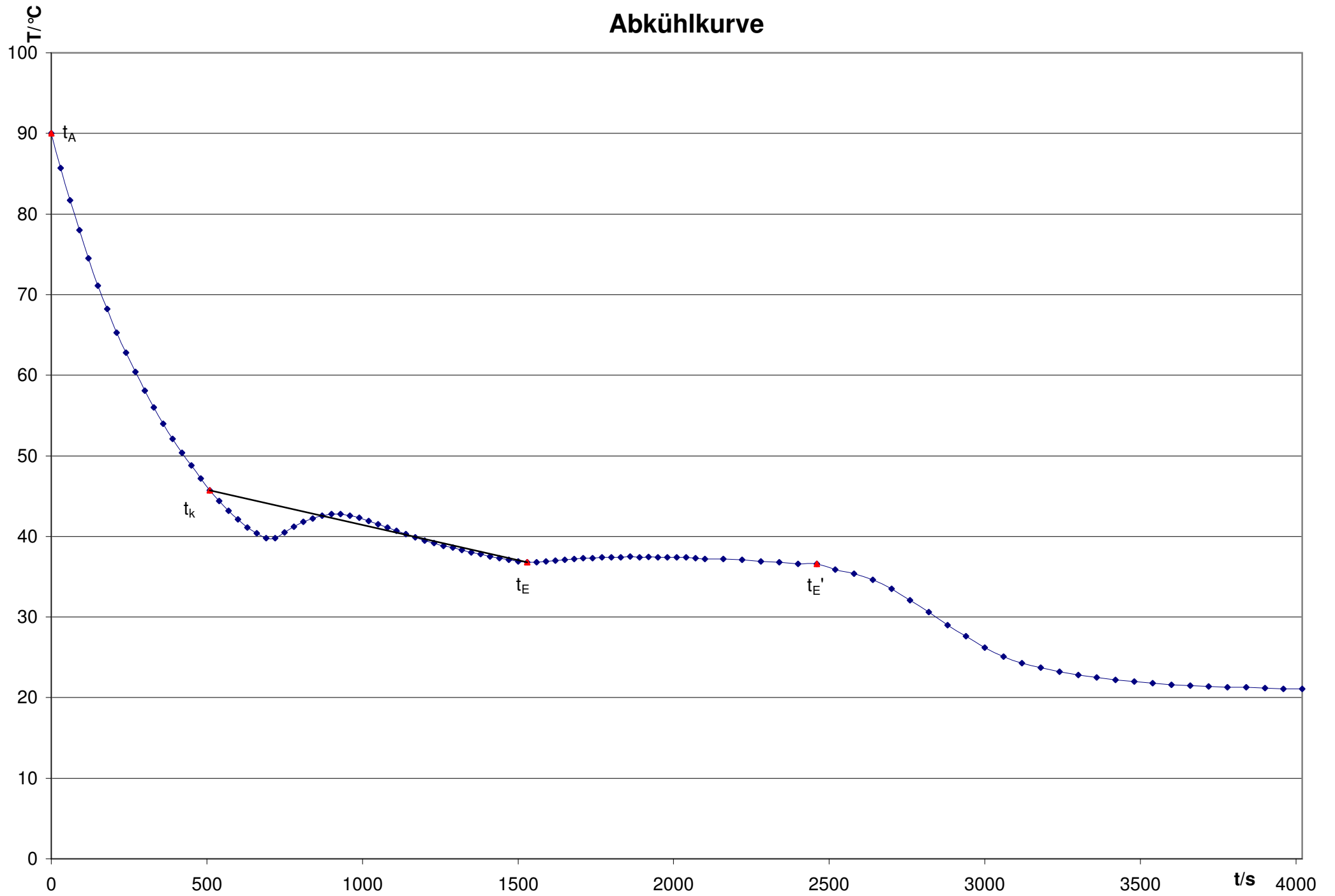
Ideales Schmelzdiagramm Biphenyl/Naphtalin und Messwerte



# Schmelzenthalpie



# Abkühlkurve



# Schmelzdiagramm

Probe Nr.	Einwaage Biphenyl [mg]	Einwaage Naphtalin [mg]	x Biphenyl	Schmelzpunkt [°C]	$\ln x_{\text{Biphenyl}}$	$\ln x_{\text{Naph}}$	1/T
1	rein	0	1	70	0		0,00291
2	0	rein	0	80		0	0,00283
3	134	778	0,125	72	-2,0776	-0,1338	0,00290
4	130	389	0,217	59	-1,52608	-0,2451	0,00301
5	256	516	0,292	63	-1,23112	-0,3453	0,00297
6	128	196	0,352	69	-1,04461	-0,4336	0,00292
7	128	157	0,404	48	-0,90653	-0,5174	0,00311
8	308	247	0,509	41	-0,67541	-0,7112	0,00318
9	446	257	0,591	71	-0,52667	-0,893	0,00291
10	149	59	0,677	67	-0,38961	-1,1311	0,00294
11	220	62	0,747	70	-0,29197	-1,3735	0,00291
12	331	33	0,893	70	-0,11328	-2,234	0,00291

## Abkühlkurve

t	T	t	T	t	T
0	90	1200	39,5	2700	33,5
30	85,7	1230	39,2	2760	32,1
60	81,7	1260	38,8	2820	30,6
90	78	1290	38,6	2880	29
120	74,5	1320	38,3	2940	27,6
150	71,1	1350	38	3000	26,2
180	68,2	1380	37,8	3060	25,1
210	65,3	1410	37,5	3120	24,3
240	62,8	1440	37,3	3180	23,7
270	60,4	1470	37,1	3240	23,2
300	58,1	1500	36,9	3300	22,8
330	56	1530	36,8	3360	22,5
360	54	1560	36,8	3420	22,2
390	52,1	1590	36,9	3480	22
420	50,4	1620	37	3540	21,8
450	48,8	1650	37,1	3600	21,6
480	47,2	1680	37,2	3660	21,5
510	45,7	1710	37,3	3720	21,4
540	44,4	1740	37,3	3780	21,3
570	43,2	1770	37,4	3840	21,3
600	42,1	1800	37,4	3900	21,2
630	41,1	1830	37,4	3960	21,1
660	40,4	1860	37,5	4020	21,1
690	39,8	1890	37,4		
720	39,8	1920	37,44		
750	40,5	1950	37,4		
780	41,2	1980	37,4		
810	41,8	2010	37,4		
840	42,2	2040	37,4		
870	42,6	2070	37,3		
900	42,8	2100	37,2		
930	42,8	2160	37,2		
960	42,6	2220	37,1		
990	42,3	2280	36,9		
1020	41,9	2340	36,8		
1050	41,5	2400	36,6		
1080	41,1	2460	36,6		
1110	40,7	2520	35,9		
1140	40,3	2580	35,4		
1170	39,9	2640	34,6		

## Werte zur Berechnung der idealen Kurve

	Biphenyl	Naphtalin
$\Delta H_m^0$	18601	19123
Smp	70,2	80,9
M	154	128

## Ideale Kurve (Schmelzdiagramm)

x <sub>Biph</sub>	T	x <sub>Naph</sub>	T
0,00		1	80,900
0,05	-37,941	0,95	78,126
0,10	-19,453	0,9	75,249
0,15	-7,2257	0,85	72,259
0,20	2,18963	0,8	69,142
0,25	9,96482	0,75	65,886
0,30	16,6513	0,7	62,473
0,35	22,556	0,65	58,882
0,40	27,8689	0,6	55,089
0,45	32,7163	0,55	51,063
0,50	37,1866	0,5	46,765
0,55	41,3445	0,45	42,144
0,55453	41,7076	0,44547	41,708
0,60	45,2389	0,4	37,134
0,65	48,9076	0,35	31,644
0,70	52,3805	0,3	25,542
0,75	55,6816	0,25	18,633
0,80	58,8308	0,2	10,601
0,85	61,8445	0,15	0,875
0,90	64,7364	0,1	-11,752
0,95	67,5182	0,05	-30,841
1,00	70,2	0	