

Schmelzdiagramme

1. Aufgabenstellung:

Im Versuch sollen die Schmelzpunkte von 7 Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung aus den Komponenten Biphenyl (A) und Naphthalin (B) bestimmt werden. Anschließend wird das Schmelzdiagramm des Systems A/B aufgestellt und der eutektische Punkt ermittelt. Die Schmelz- und Klärpunkte von 7 Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung der Flüssigkristalle 4,4-Dimethoxyazoxybenzol (PAA) und 4,4-Diethoxyazoxybenzol (DEB). Für das System PAA/DEB wird ebenfalls ein Phasendiagramm aufgestellt und der eutektische Punkt bestimmt.

2. Theoretische Grundlagen:

2.1. Schmelzdiagramme

Die Gleichgewichtsbedingung des chemischen Potentials einer Komponente A in einer reinen festen Phase II und der flüssigen Mischphase I ist Grundlage für die Berechnung des Schmelzdiagramms.

$${}^{\text{II}}\mu_A = {}^{\text{I}}\mu_A^0 + RT \ln(a_A) \quad (1)$$

${}^{\text{I}}\mu_A^0$: chemisches Potential der reinen flüssigen Komponente A $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$

${}^{\text{II}}\mu_A$: chemisches Potential der reinen festen Phase der Komponente A $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$

R: allgemeine Gaskonstante $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right]$

T: Temperatur [K]

a_A : die zugehörige Aktivität [-]

In Abbildung 1 ist das Schmelzdiagramm eines einfachen binären Systems zu sehen, bei dem die Komponenten A und B geschmolzen unbegrenzt mischbar sind, während sie im festen Zustand weder Mischkristalle, noch Verbindungen bilden, sondern als getrennte Reinkristalle vorliegen. Die Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte der reinen Komponenten A und B liegen bei T_A und T_B . Diese werden durch Zugabe der jeweils anderen Komponente herabgesetzt, bis sie schließlich im eutektischen Punkt E aufeinandertreffen, wo der Schmelzpunkt minimal ist.

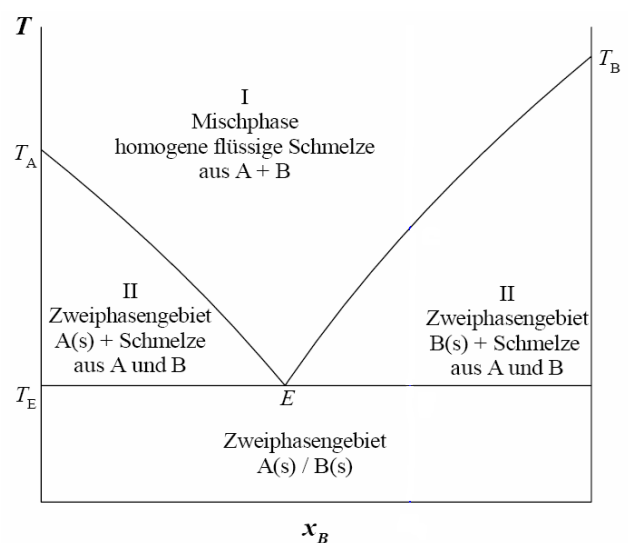


Abb. 1: Eutektisches Schmelzdiagramm eines einfachen binären Systems [1]

Ausgehend von der Gleichung (1) kann die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur T von der Zusammensetzung x_B des Gemisches hergeleitet werden.

$$\ln(x_B) = \frac{\Delta_{SM} H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

$\Delta_{SM} H_B$: Schmelzenthalpie $\left[\frac{J}{mol} \right]$

T_B : Schmelztemperatur der Komponente B [K]

Der Molenbruch x_B des Biphenyls ist aus dem Quotienten der Stoffmenge n_B und der Summe der Stoffmenge an Biphenyl und Naphthalin n_N .

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_N} = \frac{m_B/M_B}{m_B/M_B + m_N/M_N} \quad (3)$$

Für die Stoffmenge n_B wird nun $\frac{m_B}{M_B}$ eingefügt, wobei m_B die Einwaage an Biphenyl in g ist und M_B die Molmasse des Biphenyls. Analog wird auch für Naphthalin vorgegangen.

In Abbildung 2 ist zu sehen, dass im Unterschied dazu Flüssigkristalle zwischen der festen kristallinen und der flüssigen Phase einen weiteren Aggregatzustand besitzen: die flüssigkristalline bzw. nematische Phase. Dieser verfügt sowohl über Eigenschaften der kristallinen, als auch der flüssigen Phase.

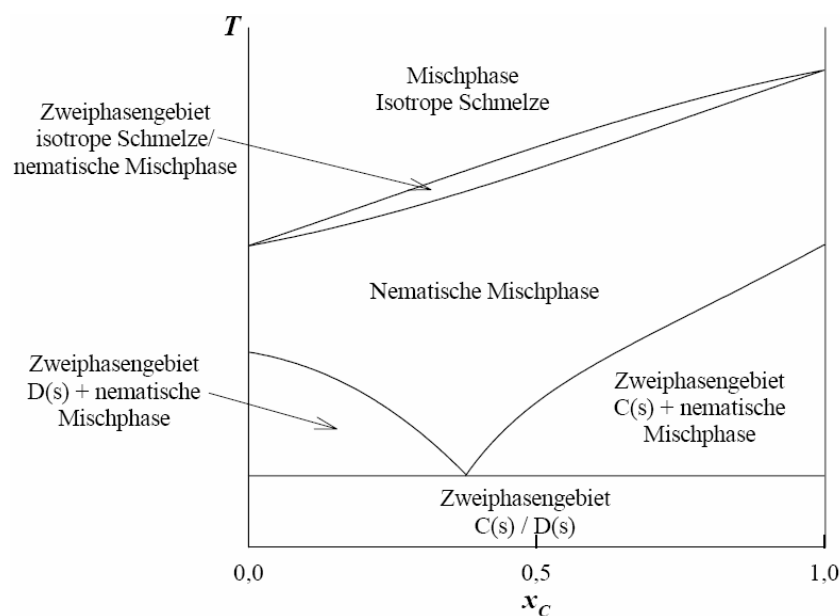


Abb. 2: Eutektisches Phasendiagramm einer binären Mischung mit flüssigkristalliner (nematischer) Phase [1]

Als Schmelzpunkt wird die Umwandlungstemperatur der kristallinen in die flüssigkristalline Phase bezeichnet. Der Klärpunkt befindet sich an der Stelle, an der die flüssigkristalline Phase in isotrope Schmelze übergeht.

2.2. Polarisationsmikroskopie

Bei einem Polarisationsmikroskop fallen die transversalen elektromagnetischen Wellen einer unpolarisierten Lichtquelle zunächst auf einen Polarisator, dieser befindet sich im Strahlengang vor der Probe. Das nun polarisierte Licht fällt also senkrecht auf die Probe. Ist diese optisch isotrop, so bleibt die Polarisation des Lichtstrahls hinter der Probe unverändert. Hinter der Probe befindet sich der Analysator. Dessen Durchlassachse steht allerdings senkrecht auf der des Polarisators, sodass die Lichtstrahlen nicht transmittieren können und die Probe durch das Okular dunkel erscheint.

Ist die Probe optisch anisotrop, erfolgt Doppelbrechung. Aus der Überlagerung der Teilwellen resultiert eine elliptisch polarisierte Welle, welche nun auf den Analysator trifft. Diese transmittiert die parallel zur Analysator-Durchlassachse linear polarisierte Komponente der elliptischen Welle - die Probe erscheint im Okular als helles Bild.

3. Versuchsdurchführung:

Im ersten Teil des Versuches werden die Schmelzpunkte der Gemische und Reinstoffe aus Biphenyl und Naphthalin mit dem Polarisationsmikroskop bestimmt. Die Proben werden in der Reihenfolge aufsteigender Schmelzpunkte (3, 4, 6, 5, 1, 7, 2) vermessen. Es wird kontinuierlich mit einer Aufheizrate von 2 K/min geheizt bis der Schmelzpunkt erreicht ist. Ist dieser erreicht, lässt man den Heiztisch 5 bis 10 K abkühlen bevor die nächste Probe vermessen wird. Die Probe wird durch das Okular beobachtet. Verfärbt sich diese dunkel verschwindet die bis dahin doppelbrechende Kristallstruktur - der Schmelzpunkt wurde erreicht.

Im zweiten Teil des Versuches werden die Schmelz- und Klärpunkte der Flüssigkristallmischung bestimmt. Dazu wird die Probe mit 20 K/min bis in die isotrope Phase (Klärpunkt) erhitzt. Die Probe erscheint dunkel. Die ungefähren Phasenübergangswerte werden notiert und man lässt man die Probe wieder kristallisieren. Anschließend wird mit einer Heizrate von 2 K/min zuerst der Übergang in die nematische Phase ermittelt, welcher an Bewegungen kleiner Kristallstückchen zu erkennen ist. In der nematischen Phase finden keine Bewegungen mehr statt - die Aufheizrate wird erhöht auf 5 K/min. Ca. 10 K vor dem notierten Klärpunktwert wird wieder nur mit 2 K/min geheizt um den Übergang in die isotrope Phase genau zu bestimmen. Dieser ist wieder erreicht wenn sich die Probe komplett dunkel färbt.

4. Auswertung:➤ Schmelzdiagramm Biphenyl-Naphthalin

In Tabelle 1 wurden die Daten über Biphenyl und Naphthalin zusammengefasst, welche für weitere Rechnungen benötigt werden.

Tabelle 1: Eigenschaften von Biphenyl und Naphthalin

		Biphenyl	Naphthalin
Schmelzenthalpie	[J/mol]	18601	19123
Schmelzpunkt	[°C]	70,3 (≅ 343,4 K)	81,5 (≅ 354,6 K)
Molmasse	[g/mol]	154,0	128,0

Die im ersten Versuchsteil gemessenen Werte werden mit den berechneten Werten und den Zusammensetzungen in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Auflistung der gemessenen und berechneten Schmelztemperatur der jeweiligen Zusammensetzung

	Einwaage Biphenyl m_B [g]	Einwaage Naphthalin m_N [g]	Molenbruch Biphenyl x_B [-]	Molenbruch Naphthalin x_N [-]	Gemessener Schmelzpunkt T_m [K]	Theoretischer Schmelzpunkt B $T_{m,th}$ [K]	Theoretischer Schmelzpunkt N $T_{m,th}$ [K]
1	rein	-	1,000	0,000	330,0	343,15	-
2	-	rein	0,000	1,000	359,0	-	354,45
3	0,28126	0,23543	0,498	0,502	323,0	309,99	319,51
4	0,32303	0,18062	0,598	0,402	324,4	318,03	309,71
5	0,41819	0,09130	0,792	0,208	341,7	331,29	283,79
6	0,20312	0,31337	0,350	0,650	343,6	295,53	331,78
7	0,10546	0,39936	0,180	0,820	360,0	271,63	343,64

Der Molenbruch x_B von Biphenyl wird mit Hilfe der Gleichung (3) berechnet.

Die Formel zur Berechnung der theoretischen Schmelztemperatur $T_{m,th}$ erhält man durch Umformen der Gleichung (2).

$$T_{m,th} = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{\ln(x_B) \cdot R}{\Delta_{sm} H_B} \right)^{-1} \quad (4)$$

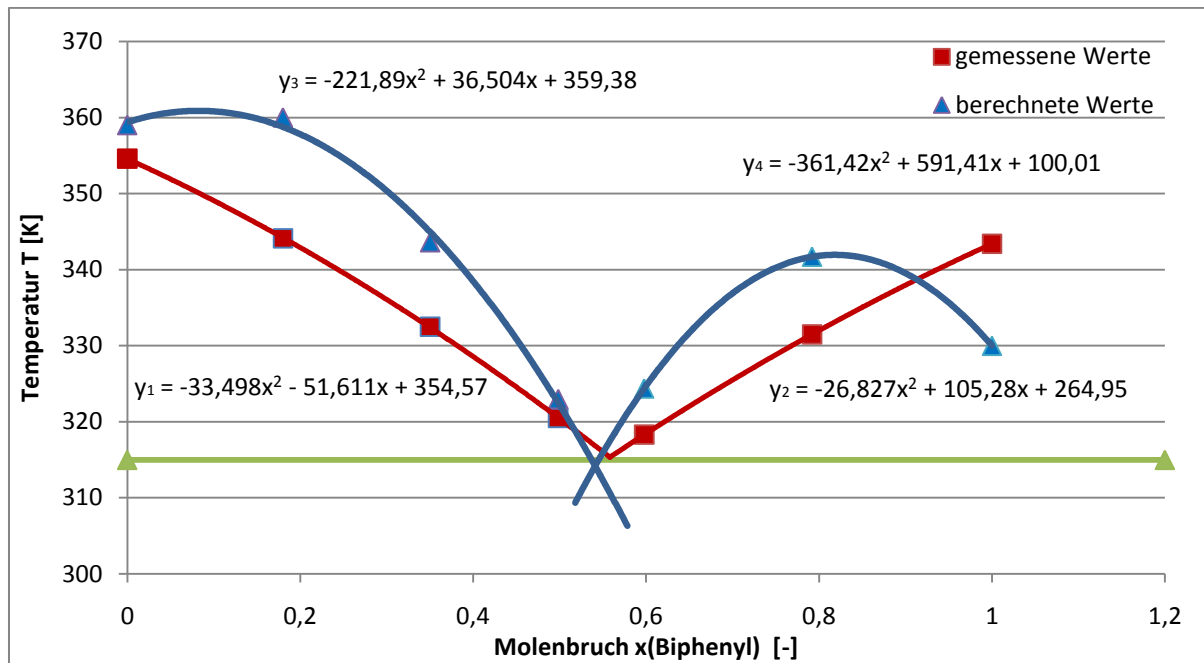


Abb. 3: Schmelzdiagramm der gemessenen und berechneten Werte

In Abbildung 3 sind die Funktionen 2. Grades der Schmelzkurven zu sehen. Die eutektische Zusammensetzung x_E ergibt sich aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Funktionen.

Für die **berechnete Schmelzkurve** folgt bei Gleichsetzung der Funktionen:

$$y_1 = -33,498x^2 - 51,611x + 354,57$$

$$y_2 = -26,827x^2 + 105,28x + 264,95$$

$$y_1 = y_2:$$

$$6,67 x^2 + 156,89 x - 89,62 = 0$$

$$\Rightarrow (x_1 = -24,08) \quad x_2 \approx \mathbf{0,558} \hat{=} x_{E,th}$$

Als Nullstellen des Polynoms ergeben sich zwei Werte, von denen einer (x_1) zu vernachlässigen ist. Der zweite Wert entspricht der eutektischen Zusammensetzung $x_{E,th}$ der berechneten Kurve.

Für die berechnete Kurve kann die eutektische Temperatur berechnet werden indem der ermittelte x-Wert in eine der Gleichungen eingesetzt wird. Sie beträgt $T_{E,th} = \mathbf{315,3 K}$

Für die **gemessene Schmelzkurve** wird analog verfahren:

$$y_3 = -221,89 x^2 + 36,504 x + 359,38$$

$$y_4 = -361,42 x^2 + 591,41 x + 100,01$$

$$y_3 = y_4:$$

$$139,53 x^2 - 554,906 x + 259,37 = 0$$

$$\Rightarrow (x_1 = 3,436) \quad x_2 \approx 0,541 \hat{=} x_E$$

Erneut werden zwei Nullstellen des Polynoms erhalten von denen einer (x_1) zu vernachlässigen ist. Der zweite Wert entspricht der eutektischen Zusammensetzung x_E der gemessenen Kurve.

Für die gemessene Kurve kann die eutektische Temperatur berechnet werden, indem der x_2 -Wert in eine der Gleichungen eingesetzt wird. Für diese ergibt sich **$T_E = 314,2 \text{ K}$** .

Zur Berechnung der Schmelzenthalpie wird die Kurve in zwei Teile aufgespalten. Die Werte, die sich links vom eutektischen Punkt befinden, werden dabei zur Berechnung der Schmelzenthalpie von Naphthalin verwendet, die Werte der rechten Seite für Biphenyl. Diese werden in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Benötigten Werte zur Berechnung der Schmelzenthalpie von Naphthalin

	x_N	$\ln(x_N)$	gemessener T_m [K]	$1/T$ [1/K]
3	0,502	-0,690	323,0	0,00310
6	0,650	-0,431	343,6	0,00291
7	0,820	-0,198	360,0	0,00278
2	1,000	0,000	359,0	0,00279

Tabelle 4: Benötigten Werte zur Berechnung der Schmelzenthalpie von Biphenyl

	x_B	$\ln(x_B)$	gemessener T_m [K]	$1/T$ [1/K]
4	0,598	-0,514	324,4	0,00308
5	0,792	-0,233	341,7	0,00293
1	1,000	0,000	330,0	0,00303

In Abbildung 4 wird der natürliche Logarithmus gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Aus Gleichung (2) folgt daraus für die Steigung m :

$$m = -\frac{\Delta_{\text{Sm}} H_{\text{B}}}{R} \quad (5)$$

Für die Schmelzenthalpie ergibt sich somit: $\Delta_{\text{Sm}} H_{\text{B}} = -m \cdot R$ (6)

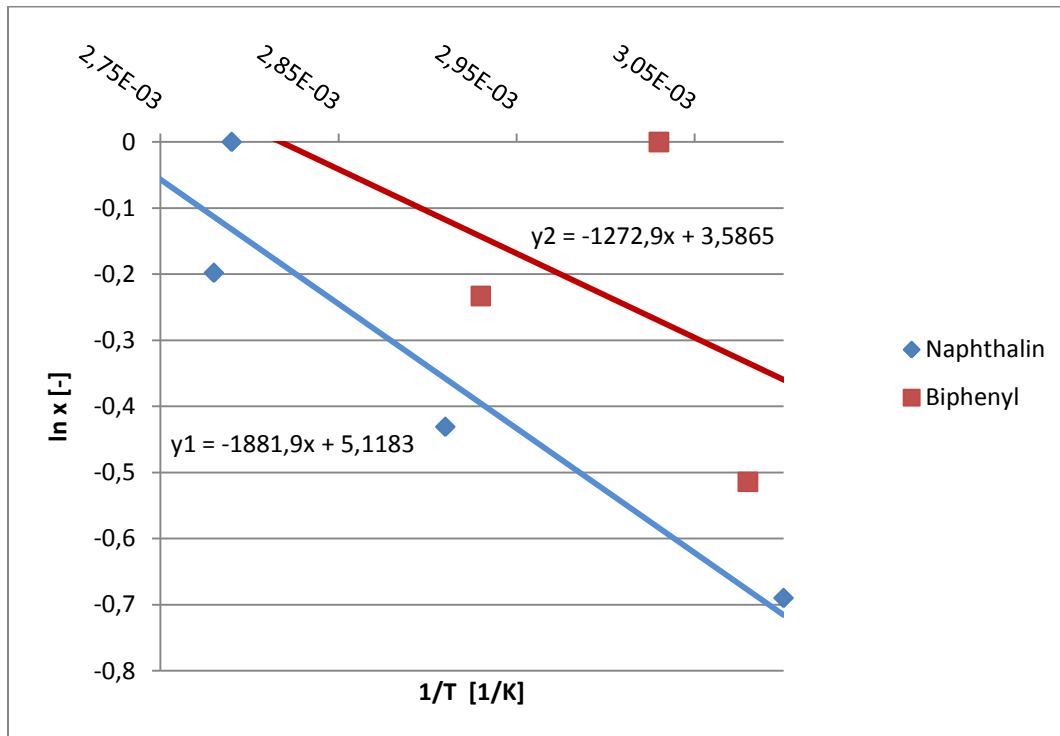


Abb. 4: Auftragung von $\ln(x)$ gegen die reziproke Temperatur

Nun wird die Schmelzenthalpie der beiden Komponenten aus der Steigung der Geraden bestimmt.

$$\Delta_{\text{Sm}} H_{\text{N}} = 1881,9 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \mathbf{15,646} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{Sm}} H_{\text{B}} = 1272,9 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \mathbf{10,583} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

➤ Schmelzdiagramm PAA-DEB

In Tabelle 5 werden alle notwendigen Werte zur Bestimmung der Schmelzkurven des Zweikomponentensystems zusammengefasst. Der Molenbruch berechnet sich mithilfe von Gleichung (3).

Tabelle 5: Zusammensetzungen der im Versuch vermessenen Proben aus PAA und DEB

	Einwaage PAA m_P [mg]	Einwaage DEB m_D [mg]	Molenbruch PAA x_P [-]	Molenbruch DEB x_D [-]	Gemessener Schmelzpunkt T_m [K]	Gemessener Klärpunkt T_k [K]
8	rein	-	1,000	0,000	391,8	410,7
9	-	rein	0,000	1,000	413,7	445,0
10	17,99	2,27	0,898	0,102	383,5	411,2
11	13,52	6,53	0,697	0,303	379,0	417,4
12	11,57	8,56	0,600	0,400	373,5	420,0
13	5,93	15,37	0,300	0,700	400,6	435,7
14	2,40	23,95	0,100	0,900	411,0	441,2
15	8,18	10,90	0,454	0,546	393,0	431,1

In Abbildung 5 ist das Schmelzdiagramm des Systems PAA und DEB zu sehen. Es wurden die Temperaturwerte der Schmelz- und Klärpunkte gegen den Molenbruch von PAA aufgetragen.

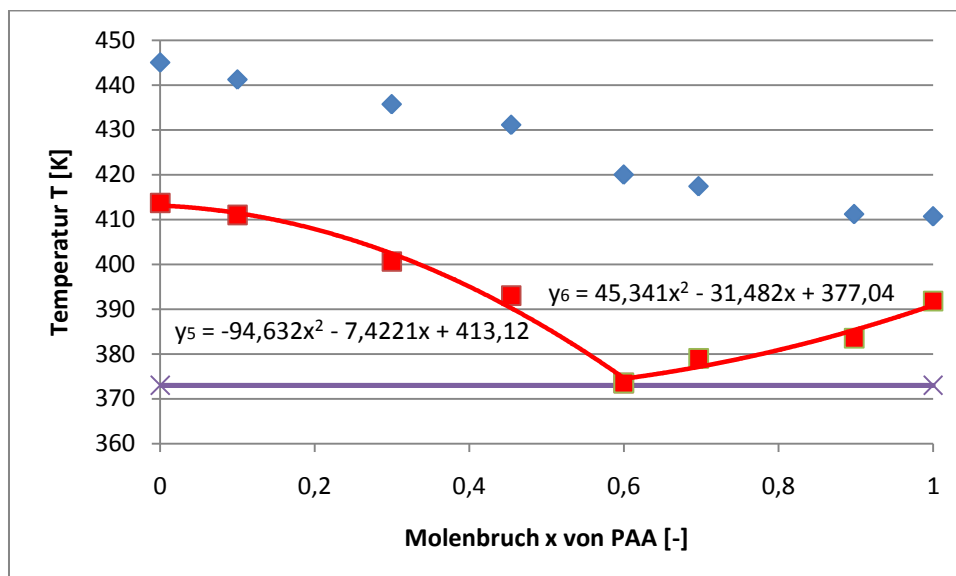


Abb. 5: Schmelzdiagramm des Systems PAA und DEB

Für die Schmelzkurve folgt bei Gleichsetzung der Funktionen:

$$y_5 = -94,632x^2 - 7,4221x + 413,12$$

$$y_6 = 45,341x^2 - 31,482x + 377,04$$

$$y_5 = y_6:$$

$$139,973 x^2 - 24,0599 x - 36,08 = 0$$

$$\Rightarrow (x_1 = -0,429) \quad x_2 \approx 0,6 \hat{=} x_E$$

Als Nullstellen des Polynoms ergeben sich zwei Werte, von denen einer (x_1) zu vernachlässigen ist. Der zweite Wert entspricht der eutektischen Zusammensetzung x_E der Kurve.

Für die gemessene Kurve kann die eutektische Temperatur berechnet werden, indem die eutektische Zusammensetzung (der x -Wert) in eine der beiden Funktionen eingesetzt wird. Sie beträgt $T_E = 374,5 \text{ K}$.

5. Fehlerbetrachtung:

Verschiedene Faktoren können zur Verfälschung der Werte führen. Zum einen war der Schmelzpunkt nicht genau fest zu legen, da sich der Punkt, an dem sich die kleinen Kristallstückchen zu bewegen begannen, schwer zu bestimmen war. Man könnte es eher einen Schmelzbereich nennen, da sich dieser über mehrere Kelvin ausdehnt. Dazu kommt, dass die angezeigte Temperatur nicht völlig mit der tatsächlichen Temperatur der Heizplatte übereinstimmt und somit Werte notiert wurden, die nicht genau mit den eigentlichen Schmelzpunkten übereinstimmen. Außerdem waren die Proben teilweise schon sehr abgenutzt und hatten somit keine optimale Lage auf der Heizplatte.

Die eutektische Temperatur wurde mit Hilfe der Diagramme bestimmt. Die Kurven wurden aus einer geringen Anzahl von Messwerten polynomisch interpoliert und sind somit nicht sehr genau. Ein fehlerhafter Wert reicht aus um das Ergebnis stark zu verfälschen.

7. Zusammenfassung und Ergebnisse:

Für das System Biphenyl/Naphthalin ergaben sich aus den Messungen und Berechnungen folgende Werte:

Die eutektische Zusammensetzung von Biphenyl beträgt für die berechnete Kurve $x_{E,th} \approx 0,558$ bei einer Temperatur von $T_E = 315,3 \text{ K}$ und für die gemessene Kurve ergibt sich $x_{E,th} \approx 0,541$ bei einer Temperatur von $T_E = 314,2 \text{ K}$. Die eutektische Temperatur des Schmelzdiagramms stimmt fast vollkommen mit den Literaturwerten^[1] überein. Dieser beträgt $T_E = 315 \text{ K}$.

Die Schmelzenthalpien der beiden Komponenten wurden durch eine Auftragung in Abb. 4 bestimmt. Für Naphthalin wurde eine Schmelzenthalpie von $\Delta_{Sm}H_N = 15,646 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ermittelt und für Biphenyl $\Delta_{Sm}H_B = 10,583 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Literaturwerte^[1] für die Schmelzenthalpien von Biphenyl und Naphthalin betragen: $\Delta_{Sm}H_B = 18,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta_{Sm}H_N = 19,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Für das System PAA/DEB wurden anhand der gemessenen Schmelz- und Klärpunkte ein Schmelzdiagramm (Abb.5) erstellt aus dem bei einem Molenbruch von $x_E \approx 0,6$ eine eutektische Temperatur von $T_E = 374,5 \text{ K}$ ermittelt wurde.

[1] Dr. Dieter Leicht et al., Praktikumsskript, "Schmelzdiagramm", Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, 2009