

Bestimmung des Schmelzdiagramms eines eutektischen Gemisches aus Naphthalin und Phenantren (SMD)

Matthias Geibel, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, mgeibel@student.ethz.ch
Daniel A. Frick, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, frickd@student.ethz.ch

Assistent: Thomas Westfeld

Abstract:

In dem folgenden Experiment wurde das Schmelzdiagramm für ein binäres System mit vollständiger Mischungslücke erstellt. Das verwendete Gemisch bestand aus Naphthalin und Phenantren. Dazu wurden die Abkühlkurven von Gemischen mit verschiedenen Molenbrüchen aufgezeichnet und ausgewertet. Die eutektische Temperatur wurde auf 323 ± 2 K bestimmt. Für Naphthalin wurde eine Schmelzenthalpie von 20 ± 12 kJ/mol und für Phenantren eine Schmelzenthalpie von 22 ± 17 kJ/mol bestimmt.

Zürich ZH, 7. Mai 2007

Matthias Geibel

Daniel A. Frick

1. Theorie [1]

1.1. Phasenregel

Der homogene Bereich eines Systems mit festen Eigenschaften nennt man Phase. An Phasengrenzen erfahren die Eigenschaften diskontinuierliche Veränderungen. Demnach besteht ein System aus im Gleichgewicht stehenden Phasen.

Die Anzahl der Phasen in einem System kann mit der Phasenregel von Gibbs bestimmt werden.

$$F=K-P+2 \quad (1)$$

F sind die Freiheitsgrade, K die Komponenten und P die Anzahl der Phasen des Systems. Je nach Wahl der der Komponenten und Phasen können verschiedene Zustandsgrößen gewählt werden.

1.2. Phasengleichgewicht

Phasen eines Systems befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht sobald das Potenzial eines Stoffes A_i in den Phasen gleich groß ist. Das chemische Potential μ_i eines Stoffes ist abhängig von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phase und ist definiert als:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2)$$

1.3. Ideale binäre Systeme mit vollständiger Mischkristallbildung

Der Fall der vollständigen Mischkristallbildung liegt vor, falls sich die Komponenten in flüssiger und fester Phase vollständig mischbar sind. Die Schmelze kristallisiert auf Grund von Ähnlichkeiten auf atomarer und molekularer Ebene in Mischkristallen aus. Die chemischen Potentiale sind in flüssiger Phase von Druck und Temperatur abhängig, in fester Phase von der Substanz und der Zusammensetzung der Phase.

1.4. Ideale binäre Systeme mit vollständiger Mischungslücke

Der unterschied zwischen dem Fall der vollständigen Mischungslücke und dem Fall aus ist, dass das chemische Potential in fester Phase gleich dem Potential des reinen Stoffes A_i ist. Die Schmelztemperatur nimmt mit zunehmendem Gehalt einer zweiten Komponente ab, bis sich die Liquidationskurven beider Komponenten in einem gemeinsamen Punkt treffen. An diesem eutektischen Punkt hat das Gemisch den niedrigsten Schmelzpunkt (Eutektikum). Dort liegen die Schmelze mit den Komponenten in festem Zustand im Gleichgewicht. Die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Zusammensetzung des Gemisches lässt sich mit folgendem Zusammenhang ermitteln.

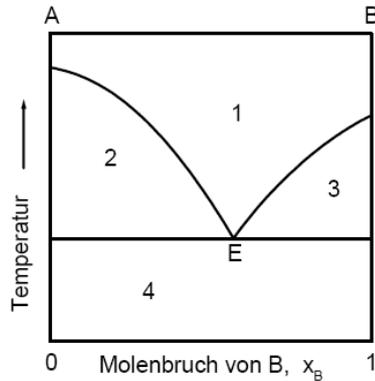
$$\ln x_i^{(l)} = \frac{\Delta_m H_i}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}^*} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (3)$$

Mit x_i Molenbruch; T_m : Schmelztemperatur; $T_{m,i}^*$: Schmelztemperatur der reinen Substanz i

Um die Schmelzenthalpie einer Komponente zu bestimmen wird die lineare Beziehung zwischen dem logarithmierten Molenbruch und der reziproken Temperatur genutzt:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_{m,i}^*} - \frac{R}{\Delta_m H_i^*} \ln x_i^{(l)} \quad (4)$$

Die Schmelztemperaturen ergeben sich dann aus der durch lineare Regression ermittelten Steigung.



- (1) Schmelze (1 Phase)
- (2) Schmelze und feste Komponente A
- (3) Schmelze und feste Komponente B
- (4) 2 feste Phasen aus A und B
- (5) E: Eutektikum

Abb. 1: Schmelzdiagramm eines eutektischen Gemisches. [2]

1.5. Erstarrungskurven

Durch Auftragung der Temperatur gegen die Zeit beim Abkühlen einer Schmelze lässt sich durch die Form der Abkühlungskurve auf die Natur des Phasenüberganges schließen. Der Abkühlungsvorgang erfolgt bei konstanter Umgebungstemperatur exponentiell. Beim Phasenübergang (Erstarren) einer reinen Komponente tritt ein Haltepunkt (Plateau) auf, weil die frei werdende Schmelzwärme die Abkühlung stoppt. Bei vollständiger Mischungslücke verlangsamt sich die Abkühlung, sobald eine Komponente abgeschieden wird (bei Liquiduskurve). Die restliche Schmelze kristallisiert beim Erreichen der eutektischen Temperatur.

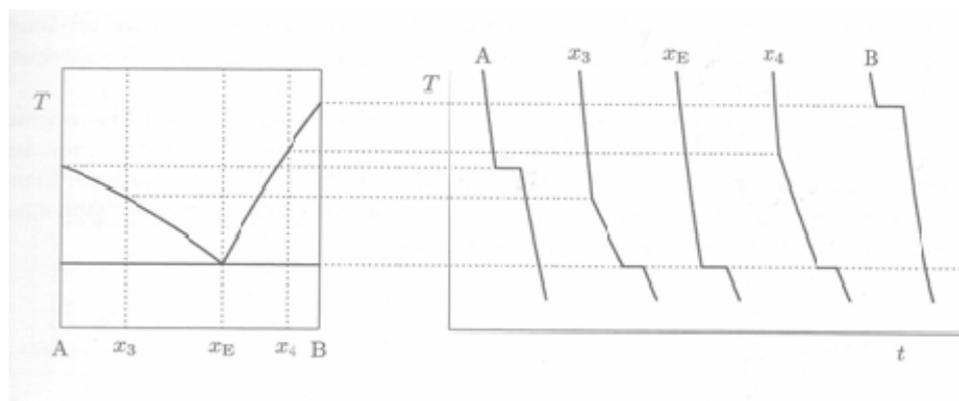


Abb. 2: Schematische Abkühlungskurve bei vollständiger Mischungslücke. [1]

2. Versuchsdurchführung

2.1. Versuchsaufbau

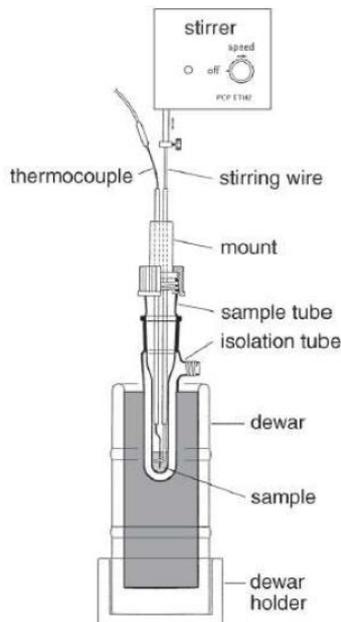


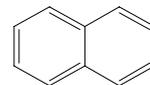
Abb. 3: Apparatur zur Messung der Abkühlkurven von Schmelzen. [1]

Die Apparatur bestand aus einem Probengefäß mit Rührdraht und Proben-thermoelement. Zusätzlich standen noch ein Isolationsmantel aus Glas und ein Dewargefäß für das Probengefäß zur Verfügung. Ein Referenz-Thermoelement war in ein Eisbad in einem Dewargefäß getaucht.

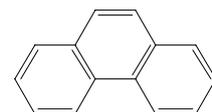
Die Spannungsdifferenz zwischen den Thermoelementen wurde von einem W+W 600 x,t-Schreiber aufgezeichnet. Zum Abwiegen von Substanzmengen wurde eine Waage vom Typ Mettler AG 204 Delta Range verwendet.

2.2. Verwendete Substanzen [2],[4]

Naphthalin:	$C_{10}H_8$	Gefahrensymbol:	Xn, N
M:	128.16 g/mol	R-Sätze:	22-40-50/53
Smp.:	79-82 °C	S-Sätze:	36/37-46-60-61
$\Delta_m H$:	19,01 kJ/mol		



Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	Gefahrensymbol:	N
M:	178.24 g/mol	R-Sätze:	50/53
Smp.:	97-99 °C	S-Sätze:	24/25-61
$\Delta_m H$:	16,46 kJ/mol		



2.3. Versuchsbeschreibung

Zu Beginn wurden die Thermoelemente kalibriert. Dazu wurden bei Thermoelemente in ein Eisbad getaucht und Schreiber auf null gestellt. Anschließend wurde das Thermoelement in siedendes Wasser getaucht. Die Schreiberanzeige wurde mit dem theoretischen Wert aus der Geräteanleitung verglichen.

Für die Messung der Abkühlkurven wurden die Substanzgemische mit einem Heizfön zuerst zu einer Flüssigkeit geschmolzen. Die Menge wurde so gewählt, dass das Probengefäß bis zu einer Höhe von 1,5 cm gefüllt war. Das Thermoelement und der Drahrührer wurden dann in das Probengefäß getaucht. Falls die Kristallisation schon einsetzte wurde das Gemisch nochmals erhitzt. Zur gleichmäßigen Abkühlung wurde der Rührmotor eingeschaltet und mit der Messung begonnen. Beim der Auskristallisation wurde der Rührer ausgeschaltet, um ein herumspritzen der Substanz und eine Beschädigung des Rührers zu vermeiden. Die Messungen wurden für die reinen Komponenten und verschiedene Molenbrüche durchgeführt. Damit der gesamte Temperaturbereich der Abkühlung verfolgt werden konnte, wurde für den Schreiber ein Spannungsbereich von 5mV gewählt.

3. Resultate

Mit Hilfe der Linearen Regression nach (4) wurden die Schmelzenthalpien von Naphthalin und Phenantren bestimmt.

Stoff	$\Delta_m H$ [kJ/mol]
Naphthalin	20 ± 12 kJ/mol
Phenantren	22 ± 17 kJ/mol

Tabelle 1. Die bestimmten Schmelzenthalpien. (Für N=3 und 95%)

Die Tabellen für die Berechnung, sowie die Formeln und die Grafische Auftragung befindet sich im Anhang.

Mit Gleichung (4) wurde ebenfalls die Euktetische Temperatur berechnet (314 K) dies stimmt weniger gut mit den gemessenen Werten (323 ± 2 K).

Alle bestimmten Werte (Plateau-Temperaturen gegen Molenbruch; Knick-Temperaturen gegen Molenbruch und die berechnete Ideale Liquiduskurve) wurden graphisch aufgetragen in Abbildung A2, welche sich im Anhang befindet.

4. Diskussion

Die erhaltenen Werte für die Schmelzenthalpien (Tabelle 1) stimmen auf dem 50%-Niveau in guter Übereinstimmung mit den Tabellierten Werten in [4] überein. Auf dem 95%-Niveau sind die Fehlerschranken relativ gross. Dies auf Grund der kleinen Gesamtheit der Messpunkte von nur drei Messungen pro Regression, welches dazu führt das nur noch 1 Freiheitsgrad besteht welches der t_s -Fraktile von 12.71 entspricht.

Aufgrund der kleinen Gesamtheit der Messwerte müsste man, um die Signifikanz des Ergebnisses zu erhöhen, mehr Messungen durchführen. In unserem Fall war dies aufgrund der Zeitproblematik nicht möglich. Des Weiteren konnten nicht in allen Fällen sowohl die Temperatur am Knickpunkt sowie die Plateau-Temperatur festgestellt werden, was dazu führte dass ein Teil der Messungen nicht verwendet werden konnte. Bei fast allen Thermogrammen konnten Unterkühlungen beobachtet werden, dies aufgrund der zu schlechten Durchmischung der Probe. Dadurch mussten die Knicktemperaturen grafisch ausgewertet werden, was auch sicher zu weiteren Ungenauigkeiten führte.

Die Euktetische Temperatur konnte mit der Gleichung (4) berechnet werden, sowie aus den Messungen der Plateau-Temperaturen bestimmt werden. Die Übereinstimmung ist nicht gut. Dies führt vor allem von der recht ungenauen Linearen Regression her, auf Grund der wenigen Messpunkte.

5. Literaturverzeichnis

- [1] E. Meister, *Grundpraktikum Physikalische Chemie*; vdf Hochschulverlag AG; 2006
 [2] <http://www.uni-saarland.de/fak8/springborg/lab/b3.pdf>, 05.05.2007
 [3] www.chemdat.de, 05.05.2007
 [4] Handbook of Chemistry and Physics, <http://www.hcbpnetbase.com/>, 03.05.2007.
 [5] Thermospannung des Thermoelements Chromel-Alumel - Philips AG, Zürich.

6. Anhang

In Tabelle A1 finden sich die Werte für die Eichung des Gerätes.

1. Experiment	Temperaturfühler 1	0°C (Eiswasser)	Aktion: Stift auf 0 gesetzt
	Temperaturfühler 2	0°C (Eiswasser)	
2. Experiment	Temperaturfühler 1	0°C (Eiswasser)	Ausschlag: 83%
	Temperaturfühler 2	100°C (Siedendes Wasser)	

Tabelle A1: Werte für die Eichung des Gerätes.

Umgerechnet mit der Annahme das 100% 5 mV entspricht, ergibt das 4.15 mV, welches laut [1] einer Temperatur von 101-102 °C entspricht.

In Tabelle A2, finden sich die eingewogenen Molenbrüche, sowie die Unsicherheitsabschätzung nach der Formel:

$$|\Delta z| \approx \left(\frac{\partial f}{\partial a} \right)_{p'} \Delta a + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \right)_{p'} \Delta b + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{p'} \Delta c + \dots \quad (A1)$$

Für unseren Fall ergibt sich:

$$|\Delta z| = \frac{d}{dm_{Naph}} \left[\frac{\frac{m_{Naph}}{M_{Naph}}}{\frac{m_{Naph}}{M_{Naph}} + \frac{m_{Phen}}{M_{Phen}}} \right] \cdot \Delta m + \frac{d}{dm_{Phen}} \left[\frac{\frac{m_{Naph}}{M_{Naph}}}{\frac{m_{Naph}}{M_{Naph}} + \frac{m_{Phen}}{M_{Phen}}} \right] \cdot \Delta m \quad (A1.1)$$

Mit m_{Naph} = eingewogenen Menge Naphthalin und M_{Naph} = Molmasse von Naphthalin, Δm ist der Fehler der Waage welcher mit 0.001g abgeschätzt wurde. Es wurde angenommen, dass die verwendeten Molmassen ($M_{Naph} = 128.17$; $M_{Phen} = 178.24$ g/mol) keinen Fehler besitzen.

[Soll]	[WAHR]	g Phenan.	g. Naph.	Fehler Einwaage	Unsicherheitsabschätzung.	Ergebnis
0.5	0.499010236	1.0206	0.7310	0.001	9.70429E-05	0.49901 ± 0.00010
0.4	0.56602567	1.0337	0.9695	0.001	1.57359E-05	0.566026 ± 0.000016
0.2	0.32484126	1.3657	0.4725	0.001	0.000303577	0.3248 ± 0.0003
0.6	0.588355786	0.7596	0.7807	0.001	-8.61738E-06	0.588356 ± 0.000009
0.8	0.802352923	0.3525	1.0290	0.001	-0.000295767	0.8024 ± 0.0003
0.9	0.904738818	0.1736	1.1856	0.001	-0.000423772	0.9047 ± 0.0004
0.1	0.105810438	1.5889	0.1352	0.001	0.000640265	0.1058 ± 0.0006

Tabelle A2: Werte für den Molenbruch von Naphthalin. Sowie das Ergebnis mit der Unsicherheitsabschätzung.

Es wurden die folgenden Knick-Temperaturen festgestellt, für die nicht notierten Molenbrüche konnte keine Knick-Temperatur beobachtet werden. Die Unsicherheitsabschätzung erfolgt gemäss Formel (A1), für unseren Fall lautet diese:

$$|\Delta V| = \frac{d}{dA} [5mV \cdot A] \cdot \Delta A \quad (A1.2)$$

Mit A = Abgelesen Spannung in Prozent und ΔA des Ablesegenauigkeit von 0.5%.

X_{Naph}	Abgelesen	mV	Temperatur [1]	Ablesefehler	Unsicherheitsabschätzung [mV]	Ergebnis [mV]
0.2	57.8%	2.89	71 °C	2.0%	0.1	2.89 ± 0.10
0.8	56.8%	2.84	69-70 °C	2.0%	0.1	2.84 ± 0.10
0.9	60.5%	3.025	74-75 °C	1.0%	0.05	3.025 ± 0.050
0.1	71.8%	3.59	87-88 °C	1.0%	0.05	3.590 ± 0.050
Naphthalen rein	65.0%	3.25	79-80 °C	0.5%	0.025	3.250 ± 0.025
Phenanthren rein	80.0%	4	97-98 °C	0.5%	0.025	4.000 ± 0.025

Tabelle A3: Knick-Temperatur bei verschiedenen Molenbrüchen.

Es wurden die folgenden Plateau-Temperaturen festgestellt, die Unsicherheitsabschätzung erfolgt analog zu Formel (A1.2).

X_{Naph}	Abgelesen	mV	Temperatur [1]	Ablesefehler	Unsicherheitsabschätzung [mV]	Ergebnis [mV]
0.5	41.7%	2.085	51-52 °C	0.5%	0.025	2.085 ± 0.025
0.4	41.9%	2.095	51-52 °C	0.5%	0.025	2.095 ± 0.025
0.2	39.0%	1.95	48-49 °C	0.5%	0.025	1.950 ± 0.025
0.6	39.8%	1.99	49-50 °C	0.5%	0.025	1.990 ± 0.025
0.8	39.0%	1.95	48-49 °C	0.5%	0.025	1.950 ± 0.025
0.9	nicht sichtbar					
0.1	nicht sichtbar					

Tabelle A4: Plateau-Temperatur bei verschiedenen Molenbrüchen.

Das Ergebnis der Linearen Regression ist in Abbildung A1 dargestellt.

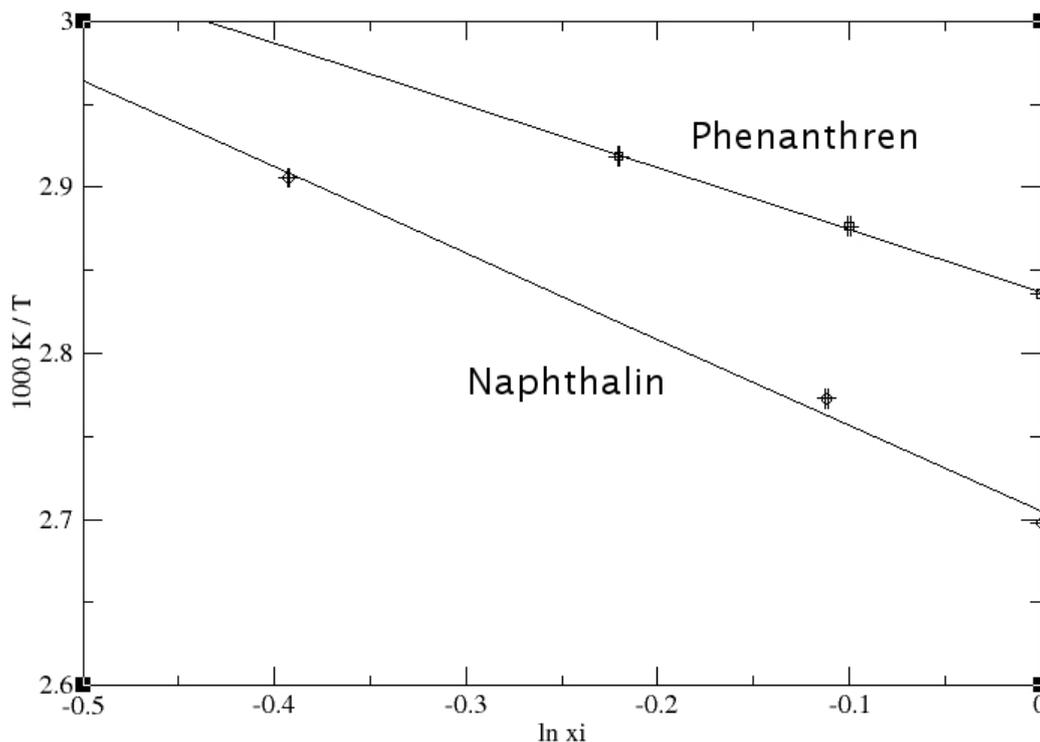


Abb. A1. Lineare Regression zur Bestimmung der Schmelzenthalpien von Naphthalin und Phenanthren.

Die verwendeten Werte sowie die Fehler für die grafische Auftragung sind in der Tabelle 5 & 6 notiert, die erhaltene Lineare Regression findet sich in der Tabelle 7. Da die Temperatur nicht linear zu den gefundenen Volt-Werten steigt wurden die Werte in Grad Celsius gemittelt und der Fehler mit $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ angenommen.

Für die Fehlerabschätzung des Logarithmus wurde folgende Gleichung verwendet:

$$|\Delta x| = \frac{d}{dx} [\text{Ln}[x]] \cdot \Delta x_M = \frac{1}{x} \cdot \Delta x_M \quad (\text{A1.3})$$

Mit Δx_M gleich dem Fehler für den Molenbruch (aus Tabelle A2) und x dem Molenbruch. Für die Fehlerabschätzung der Temperatur wurde folgende Gleichung verwendet:

$$|\Delta T| = \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T} \right] \cdot \Delta T = \frac{1}{T^2} \cdot \Delta T_A \quad (\text{A1.4})$$

Mit ΔT_A gleich dem abgeschätzten Fehler der Temperatur (von 0.5 K) und T die Temperatur aus Tabelle A3 und A4 in Kelvin.

$1/T_K$	$1000/T_K$	$1000/\text{Fehler}$	x Phenanthren	$\ln(x)$	Fehler LN
0.00277277	2.77277138	3.84413E-06	0.894189562	-0.11183749	0.00071603
0.00290571	2.90570972	4.22157E-06	0.67515874	-0.39280745	0.00044964
0.00269796	2.69796304	3.6395E-06	1	0	0

Tabelle A5: Verwendete Werte sowie die Fehler aus Unsicherheitsabschätzung nach (A1) und der Fehlerfortpflanzung (A2) für Phenanthren.

x Naphthalin	$\ln(x)$	$1/T_K$	$1000/T_K$	$1000/\text{Fehler}$	Fehler LN
0.802352923	-0.22020671	0.00291843	2.91842988	4.25862E-06	0.00036862
0.904738818	-0.10010898	0.00287646	2.87645621	4.137E-06	0.00046839
1	0	0.00283567	2.83567276	4.02052E-06	0

Tabelle A6: Verwendete Werte sowie die Fehler aus Unsicherheitsabschätzung nach (A1) und der Fehlerfortpflanzung (A2) für Naphthalin.

Regression Naphthalin:	Steigung	Fehler der Steigung
$y = 2.705 - 0.5181 \cdot x$	-0.5181	0.04335548
Regression Phenanthren:		
$y = 2.8368 - 0.37495 \cdot x$	-0.37495	0.01652941

Tabelle A7: Lineare Regression durch die Werte aus den Tabellen 5 & 6. Die Lineare Regression wurde mit dem Programm „Grace“ durchgeführt.

Aus der erhaltenen Steigung kann man durch die Gleichung (4) mit Hilfe der Fehlerabschätzung (A1.5), die Schmelzenthalpie für die beiden Reinstoffe berechnen. Die Steigung wurde beim Auftragen noch mit dem Faktor 1000 multipliziert, die Einheiten der Ergebnisse sind somit bereits in kJ.

	Schmelzenthalpie	Literaturwerte [4]
Phenanthren	2.2 ± 1.2 kJ/mol	19.01 kJ/mol
Naphthalin	1.6 ± 1.2 kJ/mol	16.46 kJ/mol

Tabelle A8: Berechnete Schmelzenthalpien für N=3 und 95%.

Die Fehlerabschätzung sieht wie folgt aus:

$$|\Delta H| \cdot t_s = \frac{d}{dH} \frac{R}{H} \cdot \Delta H \cdot t_s = \frac{R}{H^2} \cdot \Delta H \cdot t_s \quad (\text{A1.5})$$

Mit der Annahme das R keinen Fehler besitzt, H die Steigung aus der Linearisierung, ΔH der Fehler der Steigung und t_s die t_s -Fraktile (in unserem Fall ist $N=3-2=1$ Freiheitsgrade). Auf dem Vertrauensintervall von 95% beträgt der Wert für die t_s -Fraktile 12.71.

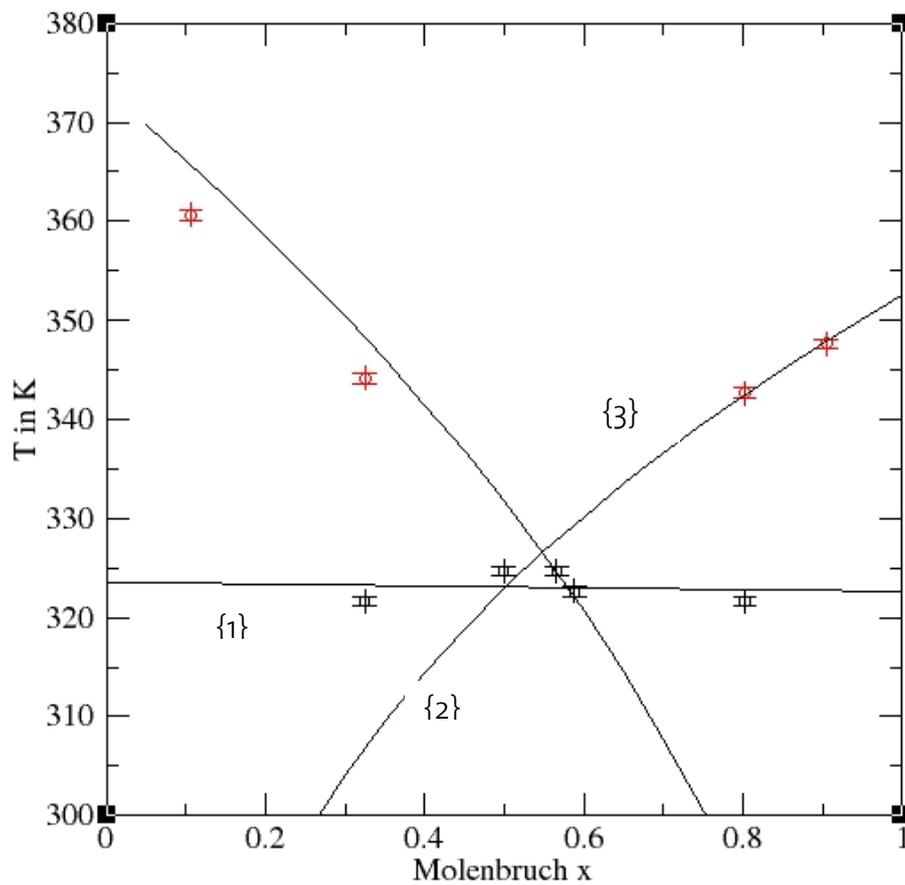


Abb. 2: Die kombinierte grafische Auswertung der Plateau-Temperaturen gegen Molenbruch; Knick-Temperaturen gegen Molenbruch und die berechnete Ideale Liquiduskurve

Die Roten Kreise stellen die Knick-Temperaturen gegen den Molenbruch dar, die schwarzen Quadrate die Plateau-Temperatur gegen den Molenbruch, die dazu passend Ausgleichsgerade ($y = 323.56 - 0.92243 \cdot x$) ist mit {1} markiert. {2} & {3} sind die berechneten idealen Liquiduskurven nach Gleichung (4).