

<b>23. Mai 2000</b>	<b>Physikalisch-Chemisches Praktikum</b>										Versuch Nr. 1																																	
<b>Thema:</b>	<b>Schmelzgleichgewicht binärer Systeme</b>																																											
<b>Aufgabenstellung:</b>	1. Aufnahme der Abkühlungskurven von Benzoesäure/Stearinsäure-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung. 2. Darstellung des Schmelzdiagramms und Ermittlung des eutektischen Punktes.																																											
<b>Material:</b>	9 Probengläschen, 5 Bechergläser (600 ml, 250 ml, 3 * 100 ml), 1 Reagenzglashalter, Löffelspatel, Abfallflasche, Spülbürste, Kartuschenbrenner, Gasanzünder, Watte, Dewargefäß, 1 Thermoelement, 1 Schreiber, Magnetrührer, Magnetührstab, Magnetührstabangel																																											
<b>Substanzen:</b>	<table border="1"> <tr> <td>Stearinsäure, Benzoesäure, Spritzflasche mit Toluol</td> <td colspan="10"></td> </tr> <tr> <td><b>Zusammensetzung der Gemische:</b></td> <td>Gemisch Nr.</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>8</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>9 Gemische (à 4,0 g) Benzoesäure/Stearinsäure mit:</td> <td>g (Benzoesäure)</td> <td>0,0</td> <td>0,2</td> <td>0,4</td> <td>0,6</td> <td>0,9</td> <td>1,2</td> <td>2,0</td> <td>3,2</td> <td>4,0</td> </tr> </table>											Stearinsäure, Benzoesäure, Spritzflasche mit Toluol											<b>Zusammensetzung der Gemische:</b>	Gemisch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9 Gemische (à 4,0 g) Benzoesäure/Stearinsäure mit:	g (Benzoesäure)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	2,0	3,2	4,0
Stearinsäure, Benzoesäure, Spritzflasche mit Toluol																																												
<b>Zusammensetzung der Gemische:</b>	Gemisch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9																																		
9 Gemische (à 4,0 g) Benzoesäure/Stearinsäure mit:	g (Benzoesäure)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	2,0	3,2	4,0																																		
<b>Ablauf:</b>	<p><b>1:</b> Eichen des Potentiometerschreibers.  a) Nullpunkt bei 0 °C mit Nullabgleich (&lt; 0 &gt;) einstellen (alle 3 Kontaktstellen des Thermoelementes im vollständig mit Eiswasser gefüllten Dewargefäß).  b) Vollausschlag: Die Temperatur von siedendem Wasser mit einem Thermometer messen. Mit der variablen Verstärkung den Schreiber auf die gemessene Temperatur einstellen (die beiden fixierten Kontaktstellen im Dewargefäß belassen, das Thermoelement in siedendes Wasser tauchen, ohne die Gefäßwand dabei zu berühren).  c) Nullpunkt kontrollieren, sonst müssen a) und b) wiederholt werden.  d) Für die Gemische 6 - 9 muß der Vollausschlag (Thermoelement im siedenden Wasser) mit dem Drehknopf &lt; 0 &gt; auf halben Schreiberausschlag eingestellt werden, d.h. Schreiber-Null = 50 °C und Schreiber-Vollausschlag = 150 °C.</p> <p><b>2:</b> In der Zwischenzeit: Einwiegen eines der oben aufgeführten Gemische.  <b>3:</b> Vorsichtiges Aufschmelzen und Homogenisieren des Gemisches im Probengläschen mit der Flamme des Kartuschenbrenners.  <b>4:</b> Rührfisch in die Probe geben, Reagenzglas in das mit Watte gefüllte Becherglas hängen, Becherglas in Kunststoffschüssel mit Eis-Kochsalz-Mischung stellen und das Thermoelement so einstecken, daß sich die isolierten Zuleitungen nicht berühren und sich die Perle des Thermoelements in der Mitte der Probe befindet.  <b>5:</b> Aufnahme der Abkühlungskurven bei einem Papiervorschub von 300 mm/h.  <b>6:</b> Während 5. neue Probe einwiegen.  <b>7:</b> Aufschmelzen der alten Probe, Thermoelement und Rührfisch entfernen, und die Schmelze in ein mit Wasser gefülltes Becherglas schütten.  <b>8:</b> Mit einer neuen Probe den Versuch ab Punkt Nr. 3 wiederholen.  <b>9:</b> Die Probengläschen mechanisch reinigen.</p>																																											
<b>Lernziel:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mechanismus der Erstarrung von Schmelzen mit einer oder mehreren Komponenten</li> <li>- Gibb'sche Phasenregel</li> <li>- Gefrierpunktserniedrigung</li> <li>- Thermoelement</li> </ul>				<b>Diskussionspunkte:</b>				<b>Auswertung:</b>																																			
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interpretation der Abkühlkurven</li> <li>- Vergleich mit dem nach <b>Gl. (5)</b> ermittelten Schmelzdiagramm</li> <li>- Typisches Aussehen verschiedener Schmelzdiagramme binärer Gemische</li> </ul>				<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elektrisches Schaltbild der Temperaturmessung aufzeichnen</li> <li>- Temperatur, bei der eine der Komponenten beginnt auszukristallisieren, als Funktion des Mengenanteils auftragen</li> <li>- Ermittlung des eutektischen Punktes (T,x)</li> <li>- Ermittlung der Schmelzpunkterniedrigung</li> <li>- Bestimmung der <math>\Delta H_f</math></li> </ul>																																							

## Theorie zu Versuch Nr. 1 :

### Schmelzdiagramm

In einem Mehrphasensystem hat das chemische Potential einer beliebigen Komponente  $i$  im thermodynamischen Gleichgewicht überall den gleichen Zahlenwert

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + R T \ln a_i = \mu_i^\ominus + R T \ln \gamma_i x_i \quad (1)$$

wobei  $\mu_i^\ominus$  das chemische Potential der reinen Komponente,  $a_i$  die Aktivität,  $\gamma_i$  den Aktivitätskoeffizienten und  $x_i$  den Mengenanteil der Komponente  $i$  in der Mischung bezeichnen.  $R$  ist die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Wir betrachten hier nur den Fall einer Schmelze, die im Gleichgewicht mit einer reinen festen Phase steht. Dann folgt aus (1)

$$\mu_{il} = \mu_{il}^\ominus + R T \ln a_{il} = \mu_{is}^\ominus \quad (2)$$

Hierbei beziehen sich die Indizes  $s$  und  $l$  auf die feste Phase (solid) und die Schmelze (liquid). Die Standardaffinität des Schmelzvorgangs ist

$$\Delta g^\ominus = \mu_{is}^\ominus - \mu_{il}^\ominus = R T \ln a_{il} = T \Delta s_i^\ominus - \Delta h_i^\ominus \quad (3)$$

wobei  $\Delta s_i^\ominus (= s_{il} - s_{is})$  die Schmelzentropie bezeichnet und  $\Delta h_i^\ominus (= h_{il} - h_{is})$  die Schmelzenthalpie, die mit der Temperaturabhängigkeit der Aktivität  $a_{is}$  in der üblichen Weise nach

$$\left( \frac{\partial \ln a_{il}}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \frac{\Delta h_i^\ominus}{R T^2} \quad (4)$$

verknüpft ist. Für nicht zu große Temperaturbereiche kann man die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta h_i$  vernachlässigen und erhält durch Integration von (4) in den Grenzen von  $a = a_{is}$  bis

$$\ln a_{il} = \frac{\Delta h_i^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_{0i}} - \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

$a = a_{is} = 1$  und  $T$  bis  $T = T_{0i}$  (Schmelzpunkt der reinen Komponente  $i$ )

Für binäre Systeme läßt sich aus (5) entnehmen, daß der Zusatz der einen Komponenten zur jeweils anderen eine Gefrierpunktniedrigung  $T_{01} - T$  bzw.  $T_{02} - T$  bewirkt.

In einem  $T, x$ -Diagramm zweier im festen Zustand nicht mischbarer Komponenten (Abb. 1) wird daher ein Minimalwert  $T_e$  der Schmelztemperatur  $T$  durch den Schnittpunkt zweier durch (5) gegebener Gleichgewichtskurven festgelegt.  $(T_e, x_e)$  heißt eutektischer Punkt oder Eutektikum.

Bei der experimentellen Ermittlung des Schmelzdiagramms (s. Abb. 1) wird die von der Zeit  $t$  abhängende Temperatur einer sich abkühlenden Schmelze gemessen. Im Fall der Schmelze einer reinen Substanz, deren Anfangstemperatur deutlich über dem Schmelzpunkt liegt, stellt man zunächst eine rasche Abkühlung fest (s. Abb. 2). Wenn der Schmelzpunkt  $T_s$  erreicht ist, bleibt die Temperatur eine Zeit lang konstant, die Abkühlungsgeschwindigkeit ist dann gleich null. Erst wenn die Substanz vollständig erstarrt ist, geht die Abkühlung weiter.

Führt man den gleichen Versuch mit der Schmelze eines binären Gemisches durch, dessen Komponenten A und B im festen Zustand keine Mischkristalle bilden, so stellt man in der Regel fest (s. Abb. 3), daß die Abkühlungsgeschwindigkeit von einem bestimmten Zeitpunkt  $t_a$  an geringer wird, weil zunächst nur die reinen Kristalle der einen Komponente ausfallen. Infolgedessen reichert sich die andere Komponente in der verbleibenden Schmelze so lange an, bis die Schmelze die Zusammensetzung  $x_e$  der eutektischen Mischung erreicht hat. Erst zu diesem Zeitpunkt ( $t_b$  in Abb. 3) wird die Abkühlungsgeschwindigkeit null und die zum Zeitpunkt  $t_c$  vollständig erstarrte Mischung kann sich weiter abkühlen. Daraus folgt, daß die Temperatur  $T_a$  und die Zusammensetzung  $x_2$  der vorgegebenen Schmelze die Koordinaten eines Punktes auf der in Abb. 1 dargestellten Gleichgewichtskurve sind.

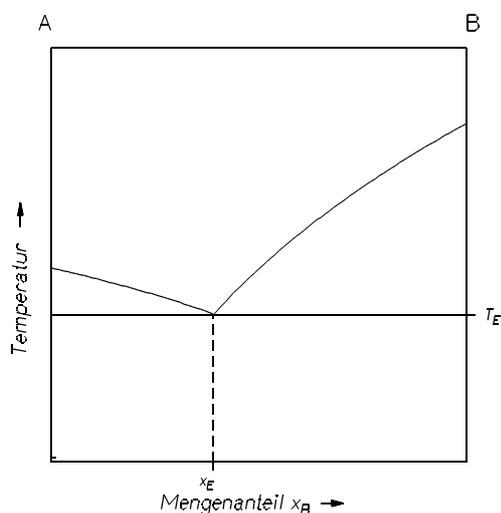


Abb. 1: Schmelzdiagramm eines binären Systems mit Eutektikum und ohne Mischkristallbildung im festen Zustand.

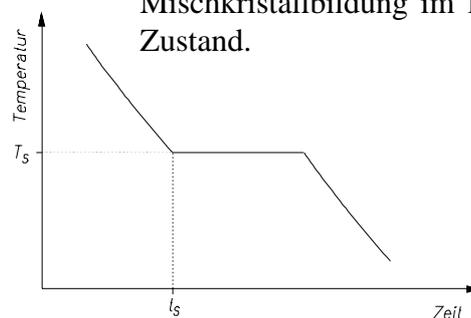


Abb. 2: Abkühlungskurve einer reinen Substanz.

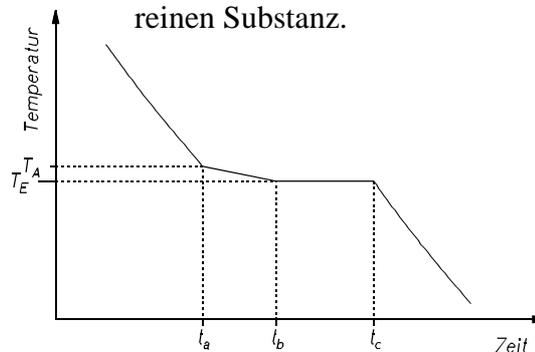
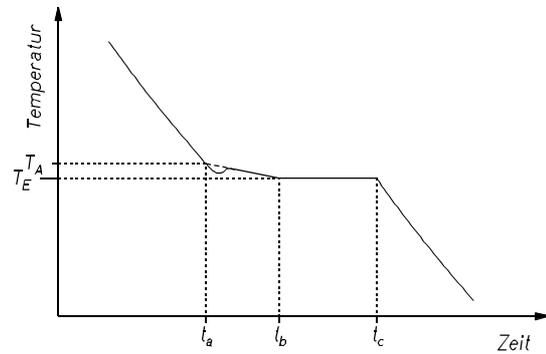


Abb. 3: Abkühlungskurve eines binären Systems mit Eutektikum und ohne Mischkristallbildung im festen Zustand.

Geht man von einer Schmelze aus, die die Zusammensetzung der eutektischen Mischung hat, so erhält man eine Abkühlungskurve, die von der einer reinen Substanz nicht zu unterscheiden ist (vgl. **Abb. 2**). Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven ist eine gute Durchmischung erforderlich, um eine gleichmäßige Temperatur der sich abkühlenden Schmelze zu gewährleisten. Trotzdem findet man häufig Unterkühlungseffekte, die sich in einem zwischenzeitlichen Wiederanstieg der Temperatur bemerkbar machen. Durch Extrapolation wird dann die Temperatur  $T_A$  ermittelt, bei der die Kristallisation einsetzen würde, wenn keine Unterkühlung vorhanden wäre (s. **Abb. 4**).

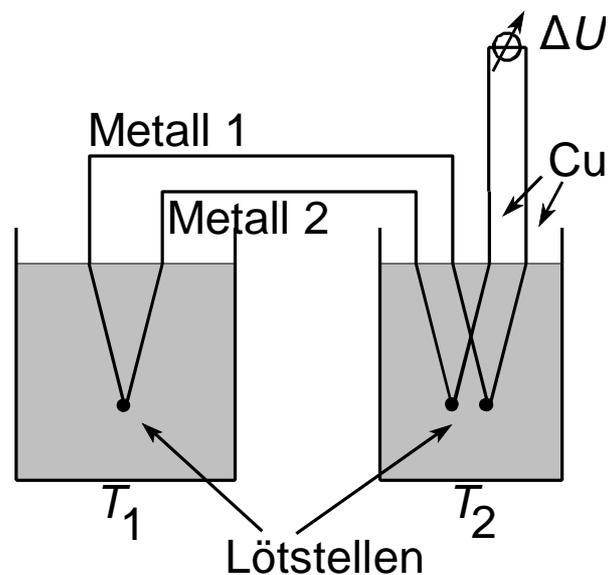


**Abb. 4:** Abkühlungskurve bei Unterkühlung.

### Thermoelement

Bringt man zwei verschiedene Metalle in Kontakt miteinander, so treten aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeiten aus dem Metall mit der größeren Austrittsarbeit Elektronen in das mit der niedrigeren Austrittsarbeit über. Dadurch laden sich die beiden Metalle unterschiedlich auf, bis die entstandene Spannung den Unterschied der Austrittsarbeiten kompensiert. Die Thermospannung ist von der Temperatur (und die Temperaturabhängigkeit von den Metallen) abhängig, da die Besetzungszahlen der elektronischen Niveaus sich mit der Temperatur ändern. Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannungen beträgt einige  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  und ist substanzspezifisch.

Thermodynamisch betrachtet besitzt ein Elektron in zwei verschiedenen Metallen die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale  $\mu_{e,1}$  und  $\mu_{e,2}$ . Bringt man die Metalle in Kontakt, treten daher von dem Metall, in dem die Elektronen ein höheres Potential besitzen, solange Elektronen in das zweite Metall über, bis die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung  $\mu_{e,1} = \mu_{e,2}$  erfüllt ist. Die Metalle laden sich dementsprechend bis zu einer charakteristischen Spannung auf. Die Temperaturabhängigkeit der Spannung ergibt sich aus der Nernst'schen Gleichung.



**Abb. 5:** Messung der Temperatur mit einem Thermoelement.

Befinden sich alle drei Lötstellen bei  $T_1 = T_2 = 0\text{ °C}$  im thermischen Gleichgewicht, so kann die resultierende Spannung am Kompensationsschreiber auf 0 V abgeglichen werden. Verändert man anschließend nur  $T_1$ , so repräsentiert die gemessene Spannung nur die Temperaturänderung an der Lötstelle 1, da die Thermospannungen an den Kontakten Metall 1 - Kupfer und Metall 2 - Kupfer nicht zum Messergebnis beitragen. Die im Versuch aufgezeichneten Spannungswerte entsprechen dann den Änderungen von  $T_1$ .

## **Literatur**

Lehrbücher zur Physikalischen Chemie  
(Wedler, Moore-Hummel, Atkins, Barrow, ...)

*Ein Überblick über verschiedene Typen von Schmelzdiagrammen mit der Erklärung der darin auftretenden charakteristischen Punkte ist zu finden in:*

F. Schneider, Vorlesungsskript PC 1, 2., überarbeitete Auflage 1993, Kap. 19.2 u. 19.3.

H.-H. Möbius und W. Dürselen, Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 4: Chemische Thermodynamik, 4. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig S. 221 - 230.