

# A09 Phasendiagramm eines eutektischen Gemischs

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

10. Juni 2018

- allgemein: Temperaturdifferenzen werden in den Naturwissenschaften IMMER in Kelvin angesehen, auch wenn dies im Kontext °C entspricht
- Bitte Anmerkungen korrigieren & Original der Korrekturen beifügen! Danke!

BWV *Andromeda*

**SKIT**

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut Physikalische Chemie  
Praktikum

testiert am:

Betreuer:

# 1) Theoretische Grundlagen

## 1.1 Bestimmung der Schmelzpunkte und der eutektischen Temperatur

Zunächst bestimmen wir die Schmelztemperatur von reinem  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  indem wir deren Abwärmekurven grafisch auftragen. Daraus lassen sich deren Schmelztemperaturen bestimmen. Sie entsprechen den Sattelpunkten. Zur Bestimmung der Liquiduskurve erhitzen wir verschiedene Molenbrüche von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  und lassen sie abkühlen. In diesen Abwärmekurven existieren zwei Sattelpunkte. Der bei der höheren Temperatur gibt den Liquiduspunkt an. Bei diesem beginnt einer der beiden Stoffe auszufallen. Am zweiten Sattelpunkt, dieser entspricht der eutektischen Temperatur, erstarrt der zweite Stoff. Unterhalb der eutektischen Temperatur liegt nur eine feste Phase vor. Am eutektischen Punkt findet ein direkter Übergang von flüssig zu fest statt, ohne dass eine vorherige Ausfällung eines Stoffes. Der eutektische Punkt ist der Berührungspunkt der Liquiduskurve mit der eutektischen Temperatur.

## 1.2. Theoretische Liquiduskurve, eutektischer Punkt

Mit der Gleichung (Herleitung siehe Aufgabenteil)

$$T(x_A) = \left[ \frac{1}{T_{f,A}^*} - \frac{R \ln(x_A)}{\Delta_m H_{f,A}^*} \right]^{-1}, \quad T(x_B) = T(T_{f,B}^*, \alpha_{B,A}^*, 1-x_A)$$

lassen sich die theoretischen Liquiduskurven zeichnen. Trägt man die beiden Kurven auf, so ist deren Schnittpunkt der eutektische Punkt. Wir erwarten:

$$x_E(\text{NaNO}_3) = 0,492$$

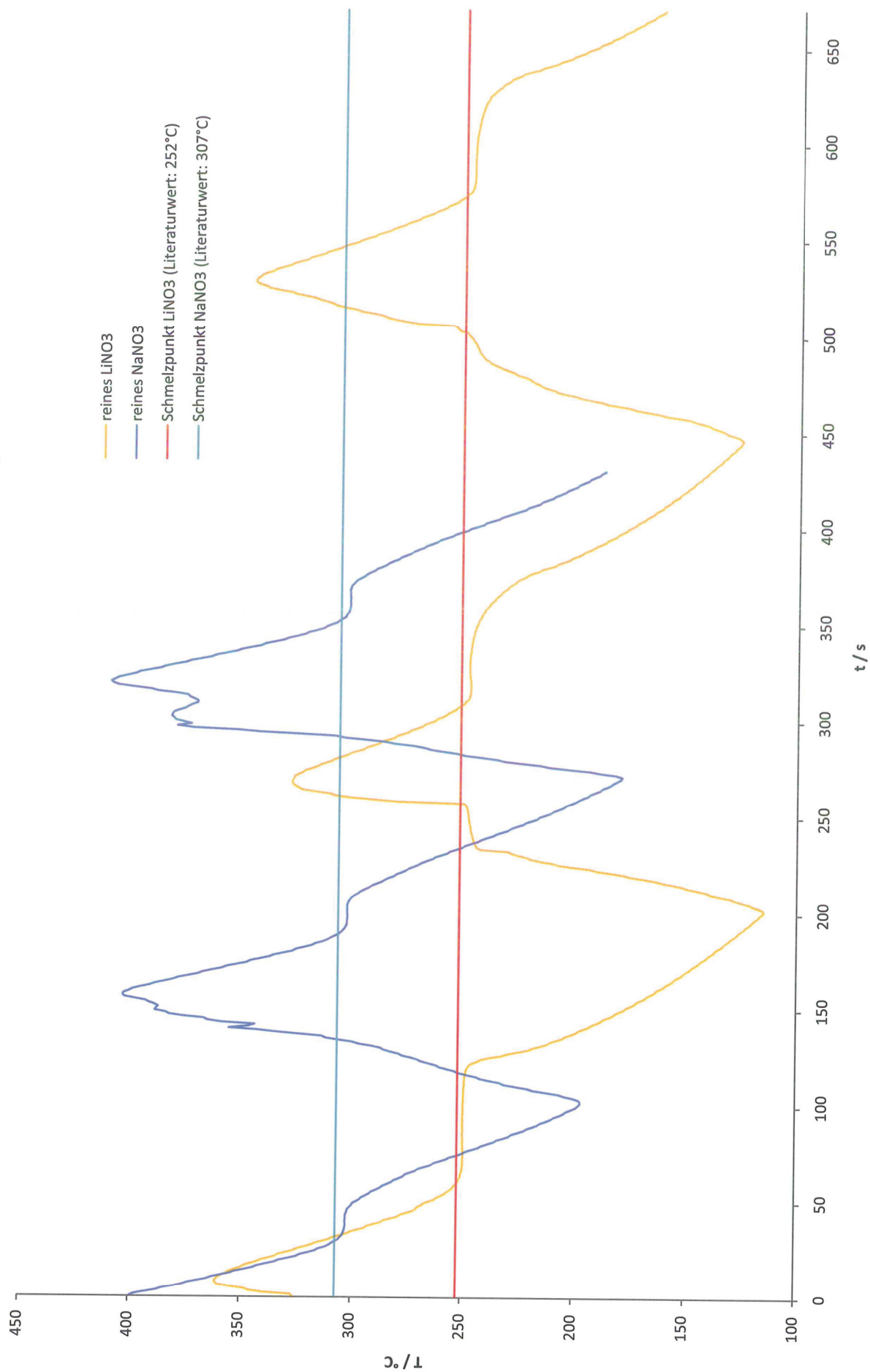
$$T_E = 197,5^\circ\text{C}$$

## 1.3 Durchführung

Wir bereiten 8  $\text{LiNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$  Mischungen mit Molenbrüchen von 0...1 vor, möglichst gleichmäßig verteilt. Diese Proben werden in Reagenzglas erhitzt (bis  $400^\circ\text{C}$ ) und bei der Temp gehalten bis sich das gebundene Wasser entwichen ist. Dann wird die Abwärmekurve aufgezeichnet. Mit diesen lässt sich das Phasendiagramm erstellen (siehe 1.1).

## 2. Darstellung der Messergebnisse

### Abkühlkurven der beiden Reinstoffe



Molenbrüche

Beispiell übersichtlich, dennoch wäre es schön Spalten entsprechend der Bedeutung zu ordnen! Beispiel: interessiert mich wirklich die Summe  $m_{ges}$ ? Oder doch primär die Einzelmengen?

Probe	$m_{ges} / g$	$n(LiNO_3) / mol$	$n(NaNO_3) / mol$	$m(LiNO_3) / g$	$m(NaNO_3) / g$	$x(NaNO_3)$
1	0,500	0,00725	0,00000	0,500	0,000	0,0000
2	0,506	0,00589	0,00118	0,406	0,100	0,1665
3	0,469	0,00464	0,00175	0,320	0,149	0,2742
4	0,529	0,00381	0,00313	0,263	0,266	0,4507
5	0,509	0,00264	0,00385	0,182	0,327	0,5931
6	0,545	0,00191	0,00486	0,132	0,413	0,7174
7	0,451	0,00073	0,00472	0,050	0,401	0,8668
8	0,500	0,00000	0,00588	0,000	0,500	1,0000

$M(LiNO_3) / g/mol$  68,95  
 $M(NaNO_3) / g/mol$  85

das wurde gemessen  
 → also "ab nach vorn" ;)

Ergebnisse

Probe	$x(NaNO_3)$	$\delta x$	Übergang	$T / ^\circ C$	$\delta_1 T / ^\circ C$	$\delta T / ^\circ C$
1	0,0000	0,00000	1.	252,2	0,50	0,65
2	0,1665	0,00346	1.	228,7	0,70	0,85
			2.	189,8	1,00	1,15
3	0,2742	0,00391	1.	210,4	1,00	1,15
			2.	191,8	1,00	1,15
4	0,4507	0,00374	1.	188,3	0,70	0,85
			2.	(1)	(1)	(1)
5	0,5931	0,00413	1.	216,3	1,00	1,15
			2.	186,5	1,00	1,15
6	0,7174	0,00405	1.	243,9	1,00	1,15
			2.	187,1	1,00	1,15
7	0,8668	0,00520	1.	275,2	0,70	0,85
			2.	182,2	1,00	1,15
8	1,0000	0,00000	1.	306,9	0,50	0,65

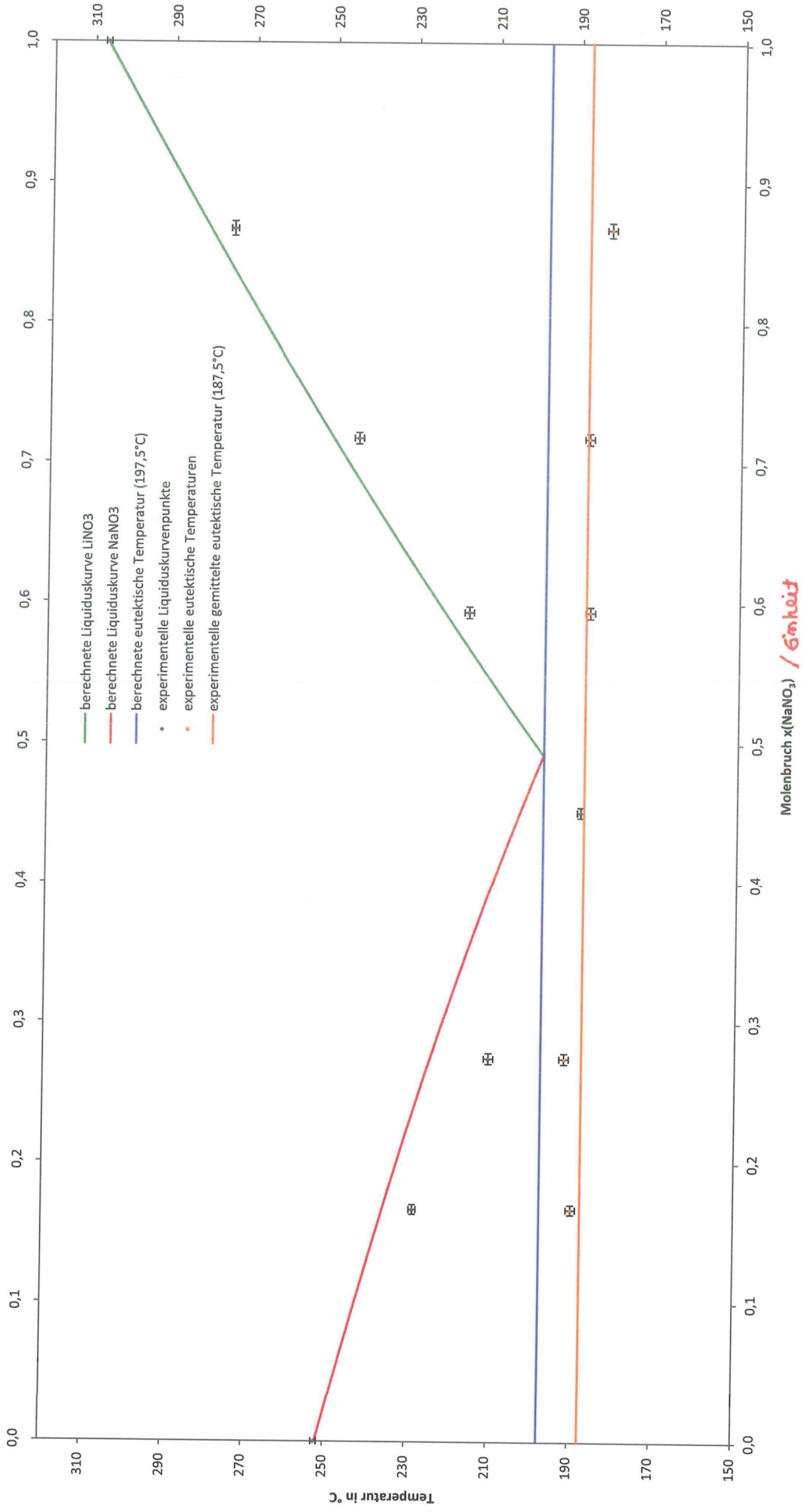
gemessen/abgelesen oder bereits korrigiert?  
 $\delta T = \delta_1 T + \delta_2 T$

(1) Der 2. Übergang ist nicht erkennbar, da der Molenbruch zu nahe am eutektischen Punkt liegt / schön

$\delta_2 T / ^\circ C$  0,150  
 $\Delta m / g$  0,002

wo sind die entsprechenden Ausschnitte aus den Kurven, damit man das auch sehen kann?

## experimentelle und berechnete Werte



57

### 3. Auswertung

3.1.)

Aus den Abkühlkurven der beiden Reinstoffe lesen wir die Schmelztemperaturen ab:

$$T_m(\text{LiNO}_3) = 248,1^\circ\text{C}$$

$$T_m(\text{NaNO}_3) = 302,8^\circ\text{C}$$

Literaturwerte:  $T_m(\text{LiNO}_3) = 252^\circ\text{C}$  (entnommen aus der Versuchs-  
 $T_m(\text{NaNO}_3) = 307^\circ\text{C}$  beschreibung) ✓

Aus der Differenz dieser gemessenen Schmelztemperaturen und den Literaturwerten, bestimmen wir die Abweichung unseres **Thermometers?** Thermometers? Die mittlere Abweichung liegt bei  $\Delta T = 4,1^\circ\text{C}$ .

Außerdem erhalten wir den Fehler  $\delta_1 T$  zwischen gemessener Temperatur und dem "Sollwert" (Temperatur +  $\Delta T$ ). **Nein! Was ist  $\delta_2 T$ ?**

Daraus folgt: Jede gemessene Temperatur wird um  $\Delta T = 4,1^\circ\text{C}$  nach oben korrigiert und mit dem Fehler  $\delta_2 T = 0,15^\circ\text{C}$  versehen.  $\delta_1 T =$  jeweiliger, geschätzter Ablesefehler versehen.

Die korrigierten Werte sehen nun so aus:

$$T_m(\text{LiNO}_3) = \frac{252,2}{\cancel{248,1}} \pm 0,65^\circ\text{C}$$

$$T_m(\text{NaNO}_3) = \frac{306,9}{\cancel{302,8}} \pm 0,65^\circ\text{C}$$

} entweder  $252,2^\circ\text{C} \pm 0,65^\circ\text{C}$  oder  $(252,2 \pm 0,65)^\circ\text{C}$  (\*) →

3.2.)

Aus den einzelnen Abkühlkurven lassen sich die Temperaturen der Phasenübergänge ablesen. Zum Ablesen haben wir die Kurven genommen, bei denen die Phasenübergänge bei den gleichen Temperaturen stattfinden (Auswahl der besten Abkühlkurven). Auch diese Temperaturen werden mit  $\Delta T$  korrigiert und sind mit dem Fehler  $\delta T = \delta_1 T + \delta_2 T$  behaftet, wobei  $\delta_1 T$  wieder unser geschätzter Ablesefehler der jeweiligen Temperatur

Den fest-fest Phasenübergang von  $\text{NaNO}_3$  unterhalb des Schmelzpunktes konnten wir in den gemessenen Abkühlkurven nicht erkennen.

→ ich auch nicht, da die Kurven fehlen!!

Die Abkühlkurve des reinen  $\text{NaNO}_3$  ist bereits weiter vorne im Protokoll vorhanden.

↳ OKAY 1:0 für Euch 😊

ist und deswegen immer variiert (entsprechend in der Tabelle der Ergebnisse angegeben.  $\sigma_T$  ist weiterhin  $0,15\%$  ✓

Der  $x$ -Fehler setzt sich aus der Ungenauigkeit der Einwaage  $\sigma_m = 0,001\text{g}$  und der Stoffmenge, die an der Waagschale, dem Spatel oder dem Reagenzglasrand haften bleibt, zusammen. Diesen Fehler schätzen wir ebenfalls mit  $\sigma_m = 0,001\text{g}$  ab.

So ergibt sich  $\Delta m = 0,002\text{g}$ . ✓ okay, legitim

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Der Fehler des Molenbruchs setzt sich nun entsprechend mit der Fehlerfortpflanzung zusammen.

okay, besser Gaußsche Fehlerrechnung → bessere Wichtung der Fehlererträge

$$\sigma_{x_B} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_B} \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial x_B}{\partial m_A} \Delta m\right)^2}$$

$$= \frac{(m_A + m_B) M_A M_B}{(m_B M_A + m_A M_B)^2} \Delta m$$

Fehler im Zähler!

Dieser Fehler  $\sigma_x$  findet sich ebenfalls in der Tabelle wieder.

Bei den Molenbrüchen  $x(\text{N}_2\text{O}_3) = 1$  und  $= 0$  haben wir naturlich keinen Fehler. ✓ nichtig

3.3.)

Gleichung: siehe theoretische Grundlagen

Eingezeichnet im Graphen.

→ Wertetabelle, eingezeichnete Größen sowie deren Quellen?

3.4.)

Siehe 2.) und Graphen der Messwerte.

Die experimentelle gemittelte eutektische Temperatur liegt bei

$$(-187,5 \pm 1,15)^\circ\text{C}$$

Der eutektische Punkt lässt sich auf etwa  $\pm 0,00374$  genau bestimmen.

Dies ist der  $x$ -Fehler der 4. Probe (nahe des eutektischen Punktes).



3.5.)

Selbst unter Berücksichtigung der angegebenen Fehler, weicht der gemessene euklidische Punkt von dem theoretischen, berechneten Punkt ab. Am Rand der Molbruchkurve (nahe bei 0 und 1) stimmen Theorie und Experiment gut überein, je mehr wir uns aber dem euklidischen Punkt nähern, desto mehr weichen die Kurven <sup>Systematisch</sup> voneinander ab. Da wir die Fehler <sup>im Experiment</sup> alle berücksichtigt haben, müssen wir den Fehler im theoretischen Ansatz suchen. Bei der Herleitung der Formel für die Berechnung der Liquiduskurven wurden einige Näherungen angenommen. Ausschlaggebend für die Abweichung ist der Zusammenhang zwischen Aktivität und Molbruch:

$$a_{iL} = \gamma_i x_i$$

Da in der Herleitung  $a_{iL}$  durch  $x_i$  ersetzt wurde, sind wir von  $\gamma_i = 1$  ausgegangen. Tatsächlich weicht dieser Wert aber je nach Stoff ~~von 1 ab~~ von 1 ab. Da der Fehler, der durch die Annahme, dass  $\frac{\Delta H_{iL}}{RT}$  unabhängig von der Temperatur ist, im Vergleich zu dem Fehler, der  $\gamma_i = 1$  verursacht, sehr klein ist, lassen sich durch unser Experiment Werte für  $\gamma_{iL,0}$  und  $\gamma_{iL,1}$  bestimmen. Das erreicht man durch festlegen eines  $\gamma_i$ , sodass die Kurve

$$T_L(x_i) = \left( \frac{1}{T_{iL}^*} - \frac{R \ln(x_i \gamma_i)}{\Delta H_{iL}^*} \right)^{-1}$$

mit unserer experimentell gefundenen

Kurve übereinstimmt.

Welche weiteren Näherungen / Annahmen?

\* Achtung: Solche Sätze wahlweise im Konjunktiv als Vermutung aussprechen oder mittel, "harter Fakten" (= Zahlen!) belegen bzw.?

#### 4. Fehlerdiskussion

- Beide Stoffe sind hygroskopisch und haben daher während des Abwiegens und der Lagerung Wasser aus der Luft aufgenommen und ~~somit~~ haben dabei an Masse zugenommen. Außerdem <sup>wären</sup> ~~würden~~ sie durch die Feuchtigkeit schwer aus dem Waageschälchen ins Reagenzglas zu bekommen.
- Nicht immer war erkennbar, ob das Thermoelement versehentlich das Reagenzglas berührt. Die Berührung hat zur Folge, dass nicht ausschließlich die Temperatur der Probe gemessen wurde, sondern auch die des Glases. Da sich die Temperaturen unterscheiden, kann es so zu großen Messfehlern kommen. ✓

#### 5. Quellen

- Die Literaturwerte entstammen aus der Versuchsbeschreibung
- Gerdt Weiler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5te Auflage, Plc-Verlag 2005 ✓ okay

## Korrektur

- Der Fehler  $\delta_{2T}$  ergibt sich aus dem Mittelwert der Differenzen des Literaturwerts und der korrigierten gemessenen Temperatur der Schmelzpunkte der beiden Reinstoffe. ✓

Durch die mittlere Abweichung unseres Thermometers und den beiden Fehlern  $\delta_{1T}$  (Ablesefehler) und  $\delta_{2T}$  können wir unsere Messwerte angeben (siehe Tabelle).

Die korrigierten Schmelztemperaturen der Reinstoffe sehen nun so aus:

$$T_m(\text{LiNO}_3) = (252,2 \pm 0,65)^\circ\text{C}$$

$$T_m(\text{NaNO}_3) = (306,9 \pm 0,56)^\circ\text{C}$$

- Neue Fehlerrechnung für den Molenbruch mit Gaußscher Fehlerrechnung:

Anmerkung: Bei der bisherigen Fehlerrechnung ist kein Vorzeichenfehler im Zähler, das auftretende Minuszeichen wurde durch die Beträge aufgehoben.

$$\begin{aligned}\delta_{x_B} &= \sqrt{\left(\frac{\partial x_B}{\partial m_B} \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial x_B}{\partial m_A} \Delta m\right)^2} \\ &= \sqrt{\frac{M_A^2 M_B^2 (m_A^2 + m_B^2)}{(m_B M_A + m_A M_B)^4} \Delta m^2}\end{aligned}$$

Die neu berechneten Fehler sind in der Tabelle und dem Diagramm weiter hinten zu finden.

- Theoretische Berechnung der Liquiduskurve:

Die Funktion zur Berechnung der theoretischen Liquiduskurven lautet:

$$\text{Lautet: } T(x_B) = \left( \frac{1}{T_{f,0}^*} - \frac{R \ln(x_{B,l})}{\Delta \text{melt} H_{B,m}^*} \right)^{-1}$$

Die Werte für  $T_{f,0}^*$  und  $\Delta \text{melt} H_{B,m}^*$  entnehmen wir der Tabelle in der Versuchsbeschreibung. Der Molenbruch  $x_B$  variiert von 0 bis 1 bzw.

in 1 bis 0. Wir haben die Funktionen direkt plotten lassen, ein Auszug der Wertetabelle befindet sich aber weiter hinten.

Der Schnittpunkt der beiden gegenläufigen Kurven stellt den eutektischen Punkt dar. Daher haben wir die Kurven ab dem Punkt abgeschnitten. ✓ okay, schön

- Nachtrag zur Fehlerdiskussion: der theoretischen Liquiduskurve:

Wir vermuten den größten Fehler beim Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Molbruch. Desweiteren sind wir davon ausgegangen, dass es sich um ideale Mischungen handelt und dass in reinen Feststoff B kein A gelöst ist. Auch wurde angenommen, dass die Schmelzenthalpie der reinen Stoffe unabhängig von der Temperatur ist. ✓

### Molenbrüche

oder mol/mol

Probe	m(LiNO <sub>3</sub> ) / g	m(NaNO <sub>3</sub> ) / g	n(LiNO <sub>3</sub> ) / mol	n(NaNO <sub>3</sub> ) / mol	x(NaNO <sub>3</sub> ) / 1	m <sub>ges</sub> / g
1	0,500	0,000	0,00725	0,00000	0,0000	0,500
2	0,406	0,100	0,00589	0,00118	0,1665	0,506
3	0,320	0,149	0,00464	0,00175	0,2742	0,469
4	0,263	0,266	0,00381	0,00313	0,4507	0,529
5	0,182	0,327	0,00264	0,00385	0,5931	0,509
6	0,132	0,413	0,00191	0,00486	0,7174	0,545
7	0,050	0,401	0,00073	0,00472	0,8668	0,451
8	0,000	0,500	0,00000	0,00588	1,0000	0,500

M(LiNO<sub>3</sub>) / g/mol                      68,95  
M(NaNO<sub>3</sub>) / g/mol                      85

### Ergebnisse

Probe	x(NaNO <sub>3</sub> )	δx	Übergang	T / °C (2)	δ <sub>1</sub> T / K	δT / K (3)
1	0,0000	0,00000	1.	252,2	0,50	0,50
2	0,1665	0,00286	1.	228,7	0,70	0,70
			2.	189,8	1,00	1,00
3	0,2742	0,00295	1.	210,4	1,00	1,00
			2.	191,8	1,00	1,00
4	0,4507	0,00265	1.	188,3	0,70	0,70
			2.	(1)	(1)	(1)
5	0,5931	0,00304	1.	216,3	1,00	1,00
			2.	186,5	1,00	1,00
6	0,7174	0,00323	1.	243,9	1,00	1,00
			2.	187,1	1,00	1,00
7	0,8668	0,00466	1.	275,2	0,70	0,70
			2.	182,2	1,00	1,00
8	1,0000	0,00000	1.	306,9	0,50	0,50

(1) Der 2. Übergang ist nicht erkennbar, da der Molenbruch zu nahe am eutektischen Punkt liegt

(2) Diese gemessenen Werte wurden bereits um ΔT = 4,1K nach oben korrigiert

(3) δT = δ<sub>1</sub>T + δ<sub>2</sub>T

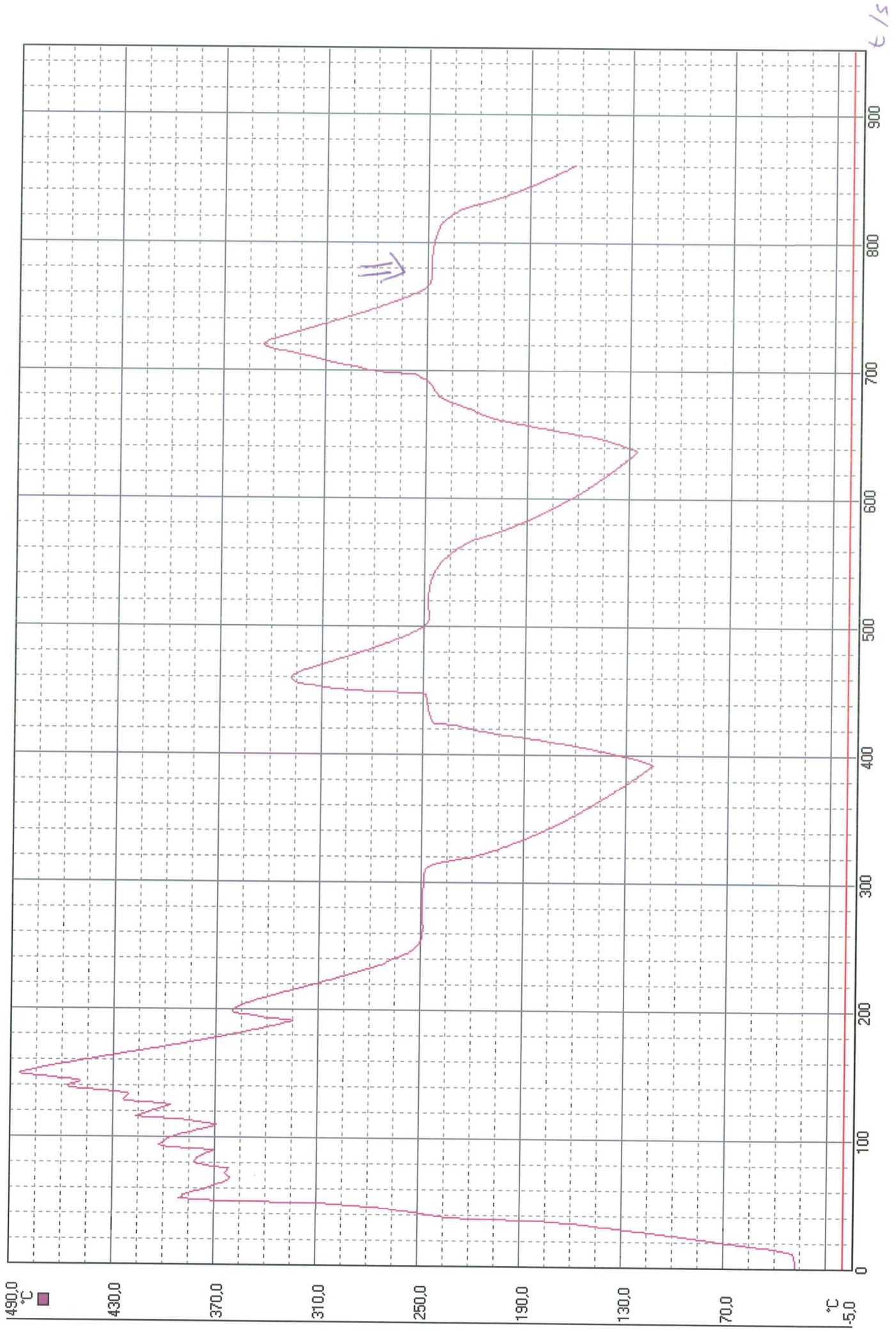
↳ Leerzeichen zwischen Zahl & Einheit!  
Ausnahmen: °, °C, %, ‰

δ<sub>2</sub>T / K                      0,150

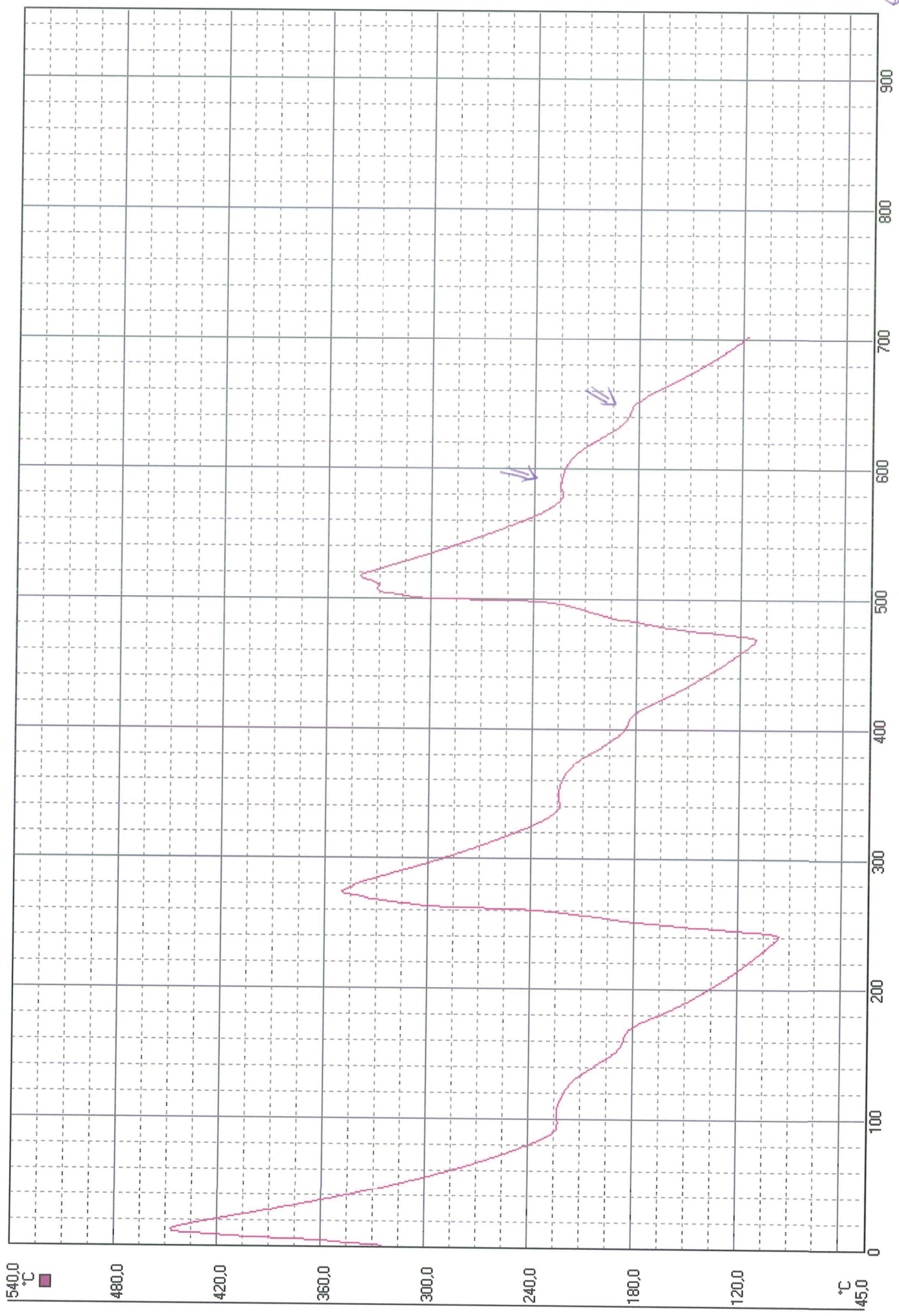
Δm / g                      0,002

✓ schön.

Abbildungskurve Probe 1



Abkühlkurve Probe 2



€/s

Abkühlkurve Probe 3

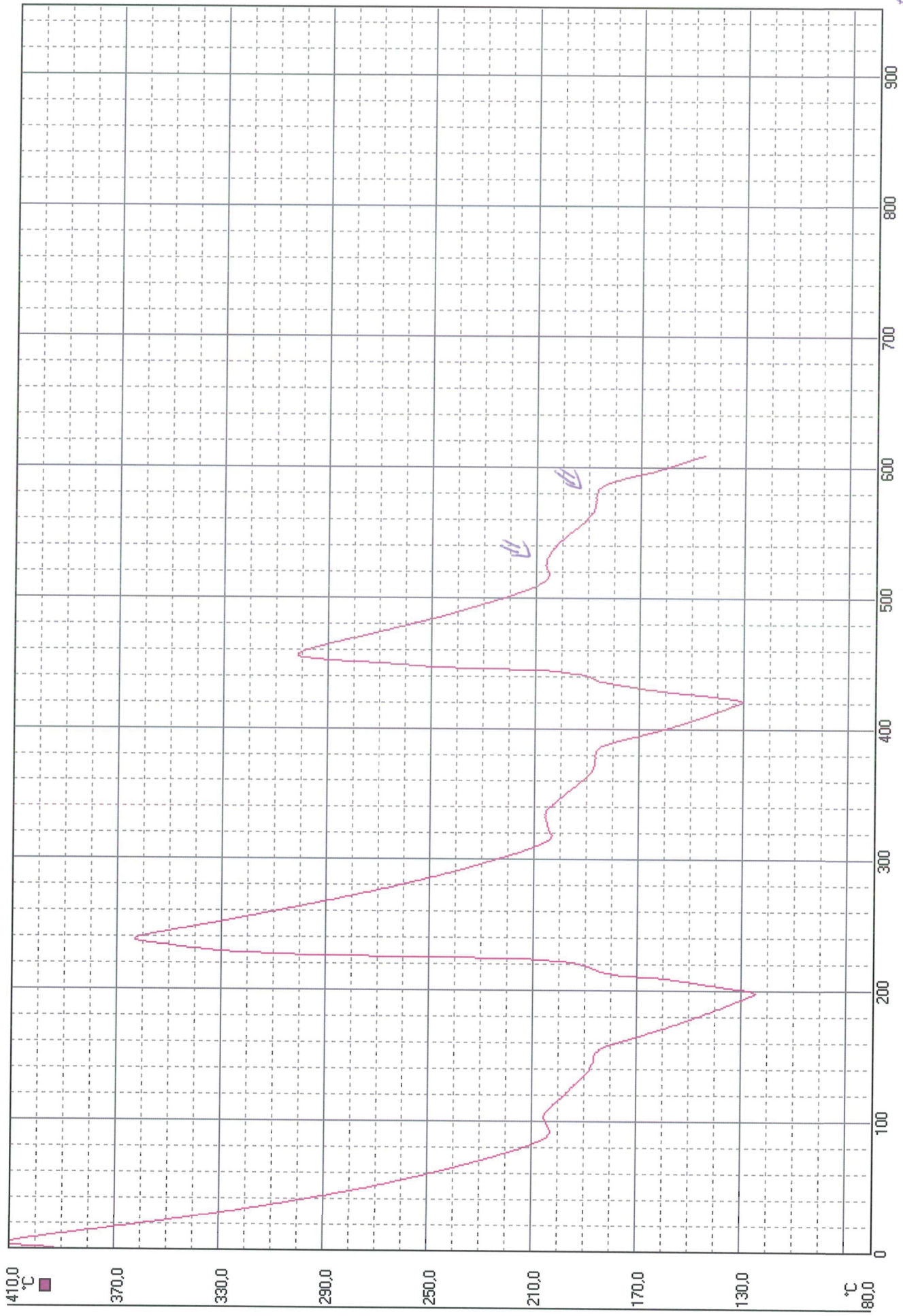
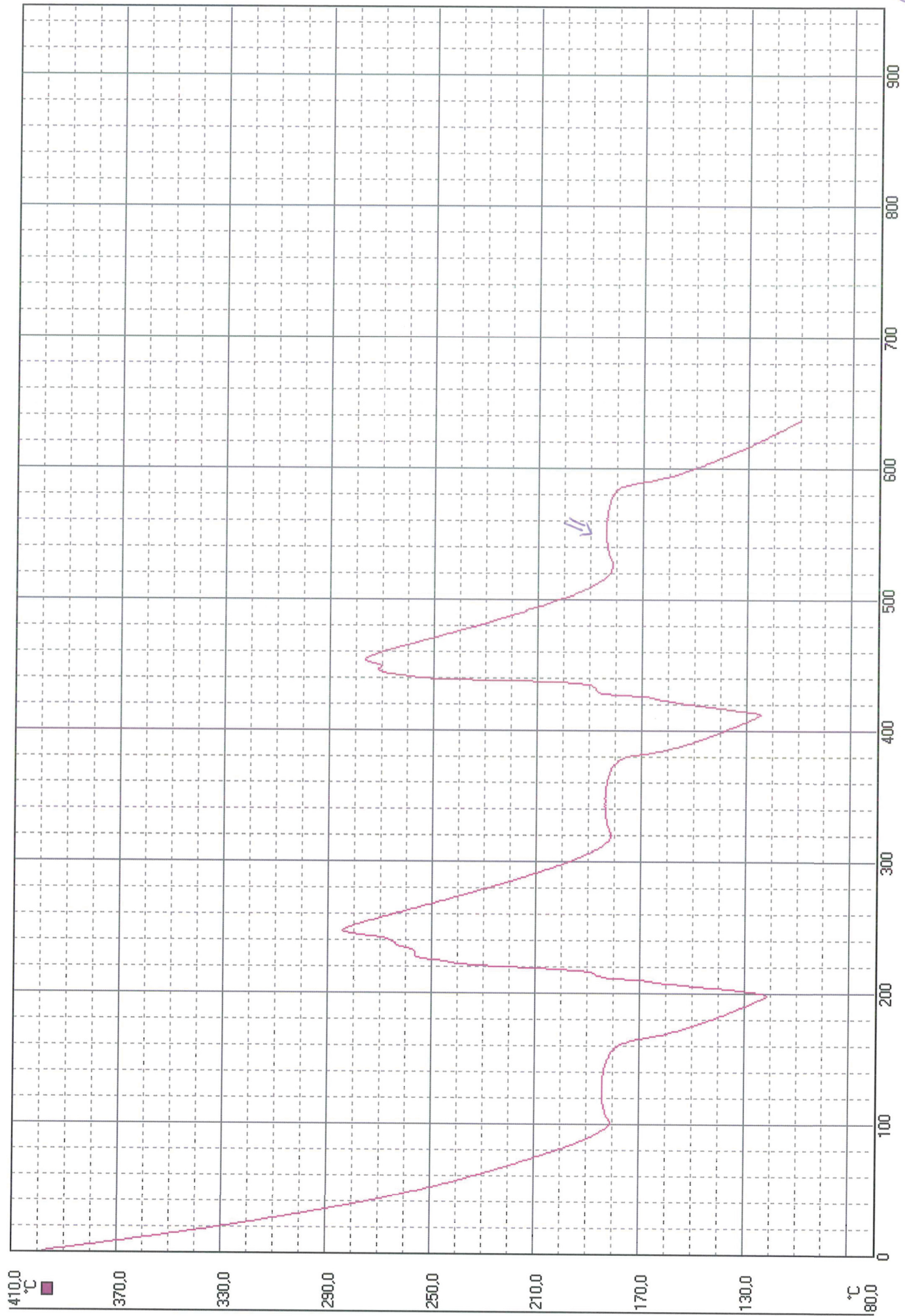
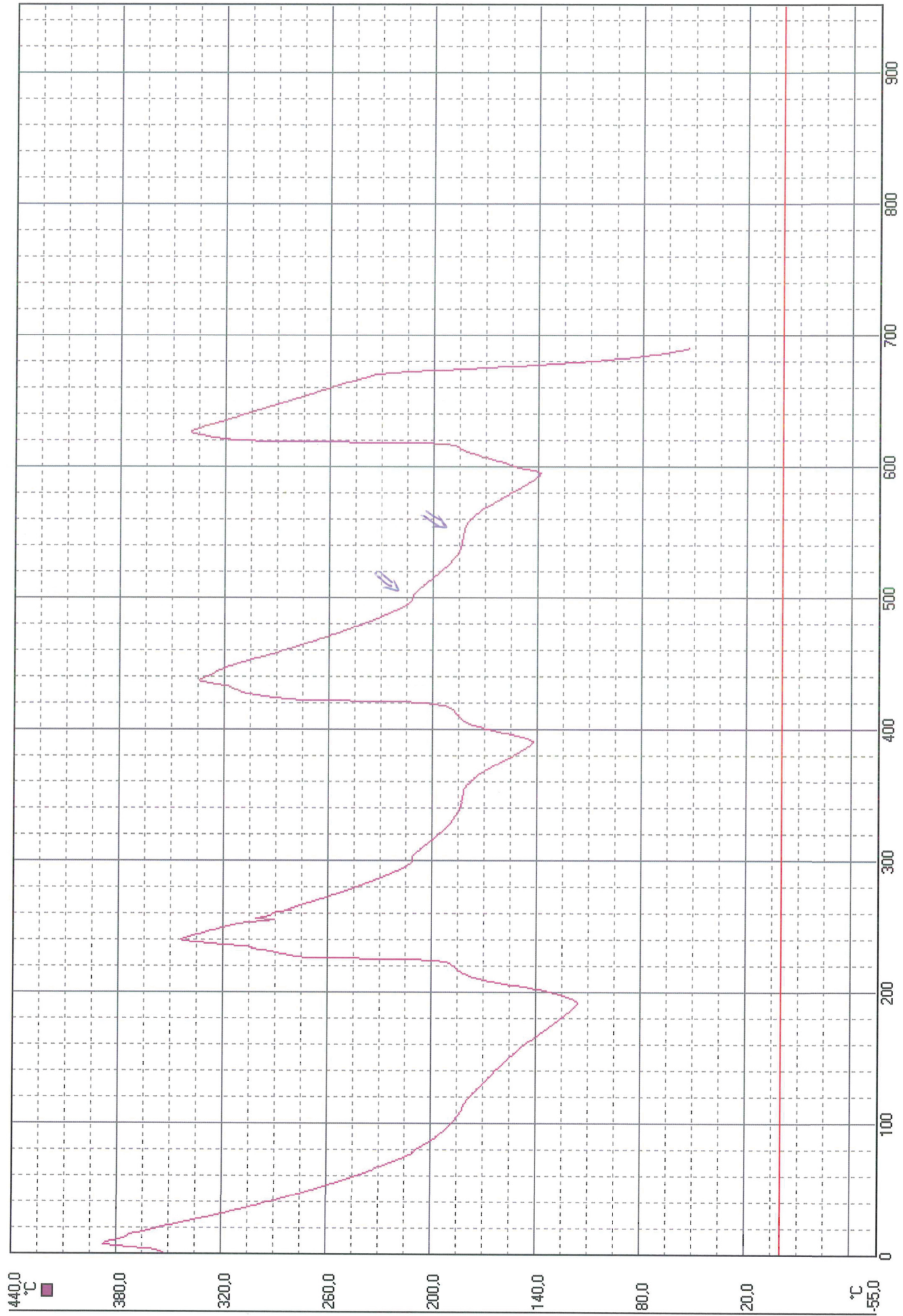




Abbildung Probe 4

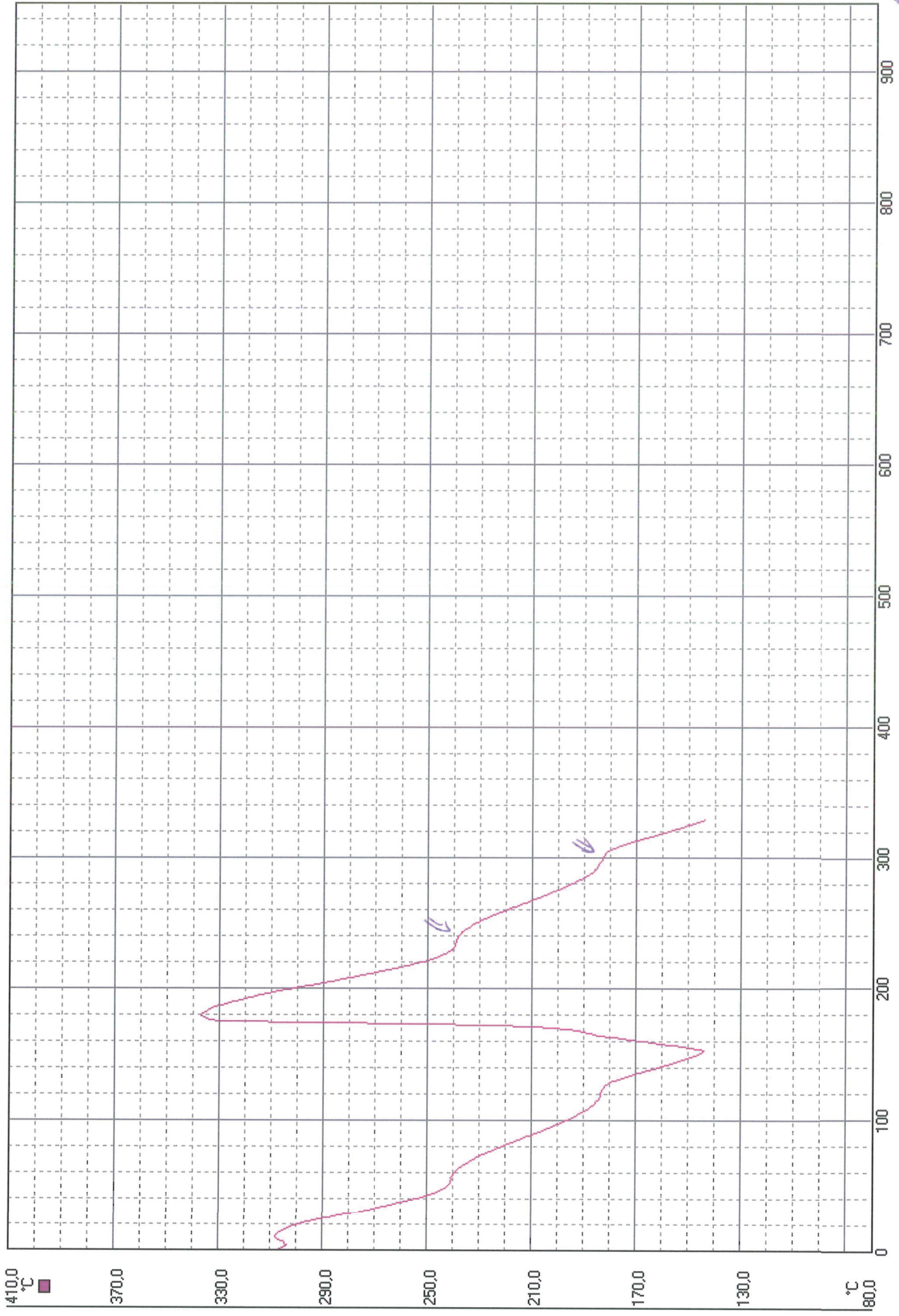


Abkühlkurve Probe 5

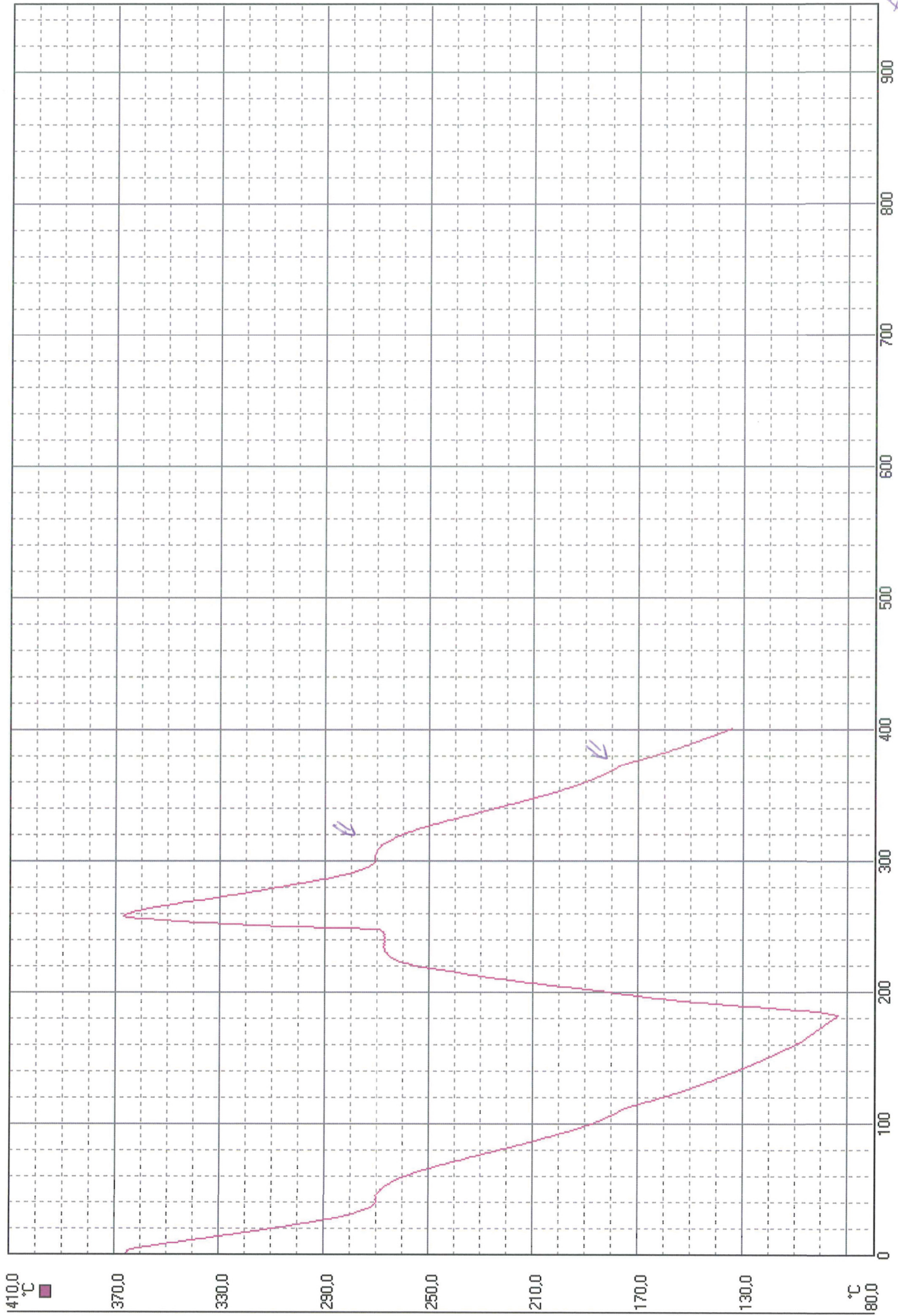


t/s

Abkühlkurve Probe G

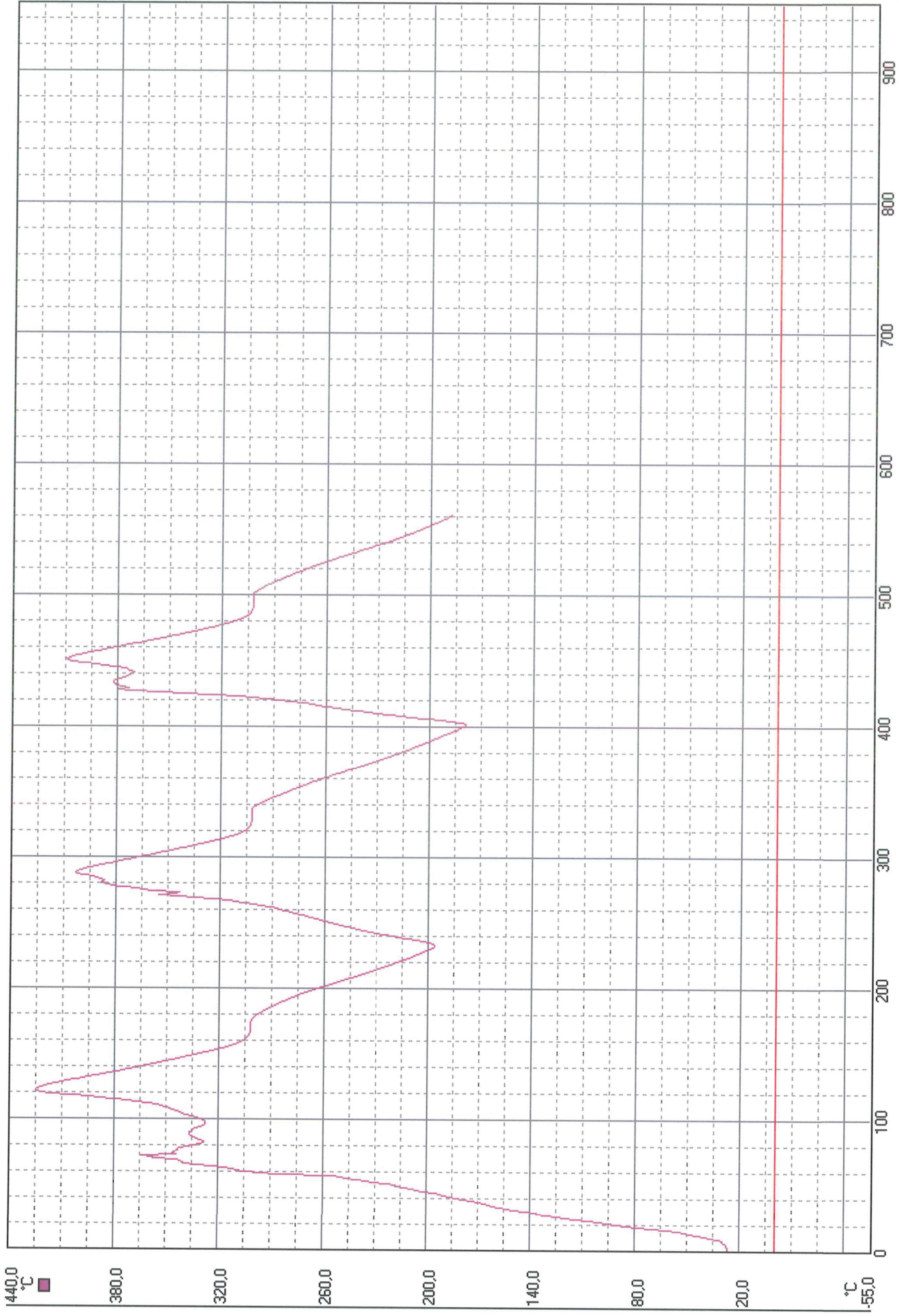


Abkühlkurve Probe 7



t/s

Abkühlkurven Probe 8



Wertetabelle theoretische Liquiduskurve

<u>LiNO<sub>3</sub></u>		<u>NaNO<sub>3</sub></u>	
<u>Molenbruch einheitslos</u>	<u>Temperatur in Kelvin</u>	<u>Molenbruch einheitslos</u>	<u>Temperatur in Kelvin</u>
0, <sup>0</sup>	525	0, <sup>0</sup>	-∞
0,1	515,739	0,1	330,712
0,2	505,765	0,2	379,86
0,3	494,914	0,3	416,027
0,4	482,953	0,4	446,166
0,5	469,531	0,5	472,731
0,6	454,086	0,6	496,904
0,7	435,613	0,7	519,358
0,8	411,989	0,8	540,515
0,9	377,035	0,9	560,662
1, <sup>0</sup>	-∞	1, <sup>0</sup>	580

Formel: siehe theoretische Grundlagen  
 Man beachte, dass sich für LiNO<sub>3</sub> der Molenbruch  
 durch 1-x in die Formel einget! ✓

## experimentelle und berechnete Werte

