

# Phasendiagramm eines eutektischen Gemischs - A 09 -

Versuch vom: 08. Juli 2011  
Raphael Schmäger und Tobias Penz  
Gruppe 19

Alles gut 😊

BWV  
Bitte Tabelle nochmal  
mit "richtiger" Einwaage  
abgeben. Danke!  
Prof. SCHMIDT

Betreuer:

## I. Ziele und Durchführung

Das Ziel dieses Versuchs ist es, das Phasendiagramm von  $\text{NaNO}_3$ - $\text{LiNO}_3$  experimentell zu bestimmen.

Damit soll dann untersucht werden, ob man das Phasendiagramm mit einem einfachen Ansatz berechnen kann.

Mit Hilfe von Abkühlkurven werden die Phasenübergänge der jeweiligen Probe bestimmt.

Insgesamt bestimmen wir bei acht verschiedenen Proben die Übergangstemperaturen. Unter anderem bei reinem  $\text{NaNO}_3$  und reinem  $\text{LiNO}_3$ .

Molenbrüche

Konstanten:  $M(\text{NaNO}_3) = 85,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M(\text{LiNO}_3) = 68,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Quelle: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

Probe	$x(\text{NaNO}_3) / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$		$m(\text{NaNO}_3) / \text{g}$		$m(\text{LiNO}_3) / \text{g}$		$n(\text{NaNO}_3) / \text{mol}$		$n(\text{LiNO}_3) / \text{mol}$		$m_{\text{ges}} / \text{g}$	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
1	0,00	0,0	0,00	0,0001	0,5173	0,0001	0,00	0,00	7,5E-03	1,5E-06	0,52	1,0E-04
2	0,12	7,4E-03	0,07	0,0001	0,4286	0,0001	8,2E-04	5,9E-05	6,2E-03	1,5E-06	0,50	5,1E-03
3	0,26	6,5E-03	0,15	0,0001	0,3381	0,0001	1,8E-03	5,9E-05	4,9E-03	1,5E-06	0,49	5,1E-03
4	0,42	5,3E-03	0,23	0,0001	0,2546	0,0001	2,7E-03	5,9E-05	3,7E-03	1,5E-06	0,48	5,1E-03
5	0,61	3,7E-03	0,32	0,0001	0,1664	0,0001	3,8E-03	5,9E-05	2,4E-03	1,5E-06	0,49	5,1E-03
6	0,71	2,7E-03	0,38	0,0001	0,1286	0,0001	4,5E-03	5,9E-05	1,9E-03	1,5E-06	0,51	5,1E-03
7	0,85	1,6E-03	0,42	0,0001	0,0615	0,0001	4,9E-03	5,9E-05	8,9E-04	1,5E-06	0,48	5,1E-03
8	1,00	0,0	0,50	0,0001	0,00	0,0001	5,9E-03	5,9E-05	0,00	0,00	0,50	5,0E-03

*my own NKS generell 4?*

*4 NKS?*

Messwerte

Konstanten:  $T(0^\circ\text{C}) = 273,15 \text{ K}$   
 Quelle: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

Probe	Übergang	Temperatur		Korrektur (s.u.)	
		$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$T / \text{K}$	Fehler / K
1	1	249	522	527	3,00
1	2	-	-	-	-
2	1	230	503	508	3,00
2	2	180	453	458	4,00
3	1	209	482	487	4,00
3	2	190	463	468	3,00
4	1	187	460	465	4,00
4	2	-	-	-	-
5	1	220	493	498	3,00
5	2	188	461	466	3,00
6	1	238	511	516	3,00
6	2	186	459	464	3,00
7	1	269	542	547	3,00
7	2	182	455	460	4,00
8	1	300	573	578	3,00
8	2	-	-	-	-

*↳ wenn ihr hier 2 NKS angibt, sagt das doch eigentlich voraus, dass ihr vorher die T. auch mit 2 NKS angibt - oder hier keine NKS!*

Vergleich mit Literaturwerten

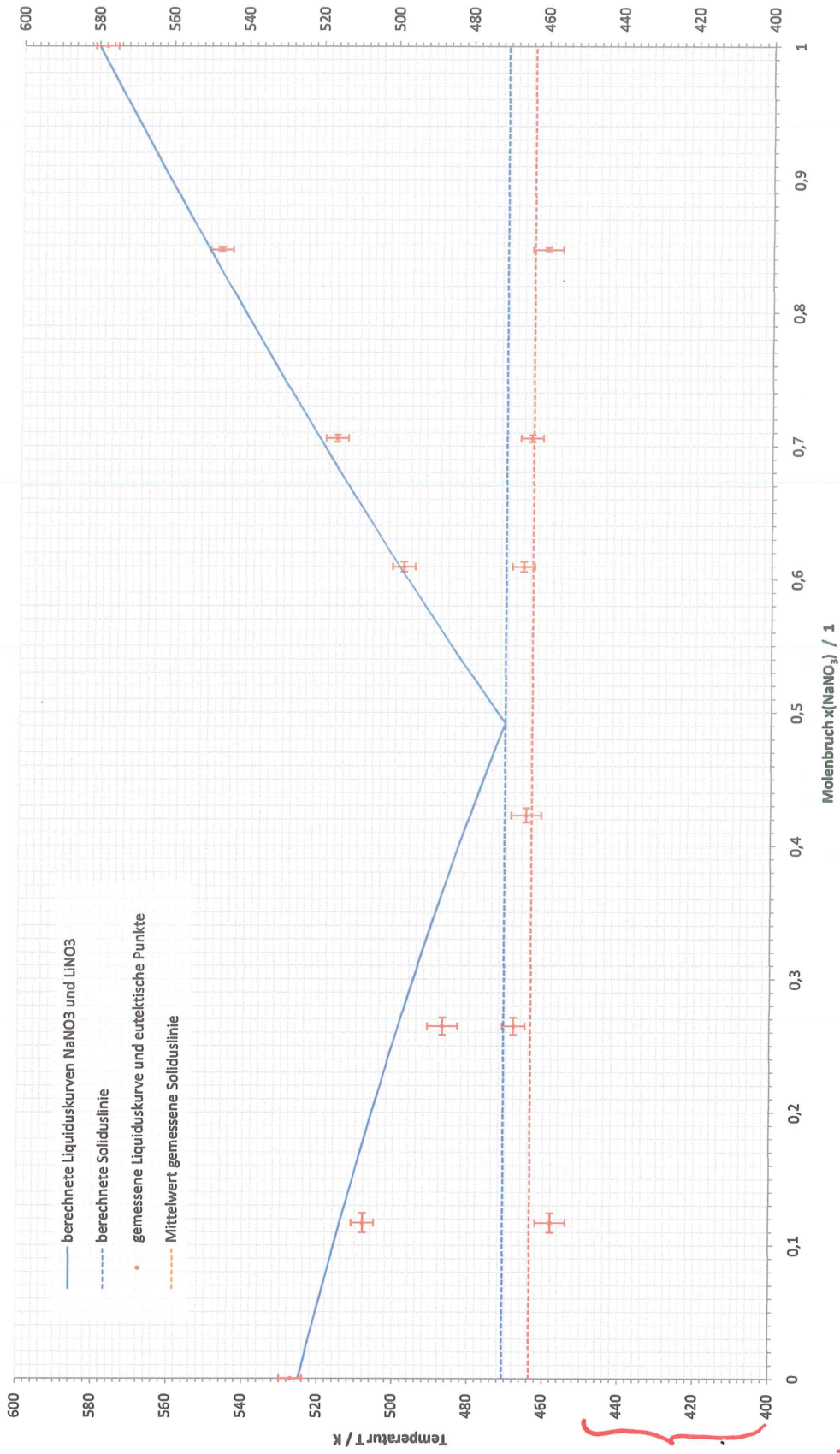
	Schmelztemperatur / K	
	gemessen	Literatur
$\text{LiNO}_3$	522	525
$\text{NaNO}_3$	573	580

*NKS!*

Hieraus ergibt sich eine Korrektur der gemessenen Temperatur um  $5,00 \text{ K}$  nach oben (siehe Auswertung). Und ein Fehler von  $\pm 2,00 \text{ K}$ .

Quelle der Literaturwerte: Versuchsbeschreibung

# Phasendiagramm eines eutektischen Gemischs



hatte man  
 noch weg-  
 skalieren  
 können, da  
 hier keine  
 Information  
 enthalten ist

## II. Auswertung

Um die Temperaturen der Liquiduskurve und die eutektische Temperatur unserer Proben zu ermitteln, haben wir uns zunächst die beste Abkühlkurve herausgesucht. Aus den jeweiligen Abkühlkurven haben wir Temperaturen der Phasenübergänge graphisch bestimmt. Dadurch ergibt sich ein gewisser Ablesefehler, denn wir beim jeweiligen Übergang abgeschätzt und tabelliert haben.

1. Aus unseren Abkühlkurven der Reinstoffe können wir die jeweiligen Schmelzpunkte messen (siehe Tabelle).

Vergleichen wir sie mit den Literaturwerten, die wir der Versuchsbeschreibung entnommen haben, sehen wir dass unsere gemessenen Werte unterhalb den Literaturwerte liegen.

Deshalb werden wir unsere Werte um den Wert der mittleren Abweichung nach oben korrigiert.

In unserem Fall müssen wir unsere Werte um 5 K "nach oben" korrigieren. ✓

Durch diese Korrektur erhalten wir einen zusätzlichen Fehler für unsere Temperaturen.

Dieser Fehler ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen Abweichung zur mittleren Abweichung. Bei uns beträgt der Fehler 2 K. ✓

Der Gesamtfehler ergibt sich dann aus der Summe dieses Fehlers und dem Ablesefehler.

Das  $\text{NaNO}_3$  einen fest-fest Phasenübergang unterhalb des Schmelzpunktes besitzt, konnten wir in unserer Abkühlkurve nicht sehen. Entweder ist dieser Übergang unter diesen Versuchsbedingungen nicht zu erkennen, oder wir haben die Probe nicht weit genug abgekühlt.

2. Um das Phasendiagramm zu bestimmen müssen wir zunächst noch den Molenbruch der jeweiligen Proben aus den zugegebenen Massen berechnen. Im folgenden geben wir den Molenbruch  $x$ , als Molenbruch von  $\text{NaNO}_3$  an.

$$x = \frac{n_{\text{NaNO}_3}}{n_{\text{NaNO}_3} + n_{\text{LiNO}_3}}$$

$$\text{mit } n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Da unsere hinzugegebenen Massen fehlerbehaftet sind berechnen wir einen Fehler für  $x$ .

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial n_{\text{NaNO}_3}} \Delta n_{\text{NaNO}_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial n_{\text{LiNO}_3}} \Delta n_{\text{LiNO}_3}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{n_{\text{Na}} + n_{\text{Li}}} - \frac{n_{\text{Na}}}{(n_{\text{Na}} + n_{\text{Li}})^2}\right)^2 \Delta n_{\text{Na}} + \left(-\frac{n_{\text{Na}}}{(n_{\text{Na}} + n_{\text{Li}})^2} \Delta n_{\text{Li}}\right)^2}$$

$$\text{mit } \Delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_i}{M_i}\right)^2}$$

Unsere Werte für die angenommenen Fehler sind in der Tabelle aufgeführt.

3. Mit der Gleichung:  $T(x) = \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{R \ln(x)}{\Delta H_f^*}\right)^{-1}$  kann man das Phasendiagramm berechnen und zeichnen. Die eutektische Temperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven.

Für unser Phasendiagramm ergibt sich mit den Angaben aus der Versuchsbeschreibung folgende Gleichungen.

$$\text{für LiNO}_3: T(x_{\text{NaNO}_3}) = \frac{1}{\left(\frac{1}{525\text{K}} - \frac{R \ln(1-x_{\text{NaNO}_3})}{25610 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}\right)}$$

$$\text{für NaNO}_3: T(x_{\text{LiNO}_3}) = \frac{1}{\left(\frac{1}{580\text{K}} - \frac{R \ln(x)}{14730 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}\right)}$$

mit  $R = 8,31447 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$  (Quelle: Peter W. Atkins, Julio de Paula  
Physikalische Chemie)

4. Die Genauigkeit der einzelnen Phasenumwandlungstemperaturen haben wir schon in 1. diskutiert und tabelliert.

Die eutektische Temperatur haben wir dann über den Mittelwert bestimmt. Er beträgt  $463,5\text{K}$ . Die Standardabweichung beträgt  $3,7\text{K}$ .

Da unsere einzelnen Temperaturen einen maximalen Fehler von  $4\text{K}$  haben und unsere Standardabweichung ca. gleich groß ist, können wir unsere eutektische Temperatur auf  $\pm$  ca  $4\text{K}$  genau angeben.

$$T = (463,5 \pm 4)\text{K}$$

Die Zusammensetzung anzugeben ist etwas schwierig. Die 4. Probe liegt vermutlich nahe am eutektischen Punkt, da nur ein Übergang erkennbar ist. Wenn diese Probe den eutektischen Punkt getroffen hat können wir den Molenbruch auf ca.  $0,0053$  genau angeben (Abweichung des Molenbruchs der 4. Probe). Man müsste noch mehrere Messungen nahe dieser Probe machen,



um den eutektischen Punkt so genau wie möglich zu treffen.

5. Der berechnete eutektische Punkt liegt

bei  $x \approx 0,49$  und  $T \approx 470,7$ .

Man sieht, dass diese Werte nicht innerhalb des Fehlerbereichs liegen. Man erkennt aus diesem Wert und vor allem aus dem Schaubild, dass alle unsere Werte unterhalb der berechneten Liquidus- und Soliduskurve liegen.

Die Abweichung unserer Messwerte zu den theoretischen kommen wahrscheinlich aus den Näherungen, die wir bei der theoretischen Herleitung benutzen.

Die erste Annahme ist, dass im reinen Festkörper A kein Begleitet ist. Dann nehmen wir an, dass die Schmelzenthalpie  $\Delta_{\text{sch}} H_m$  unabhängig von der Temperatur ist.

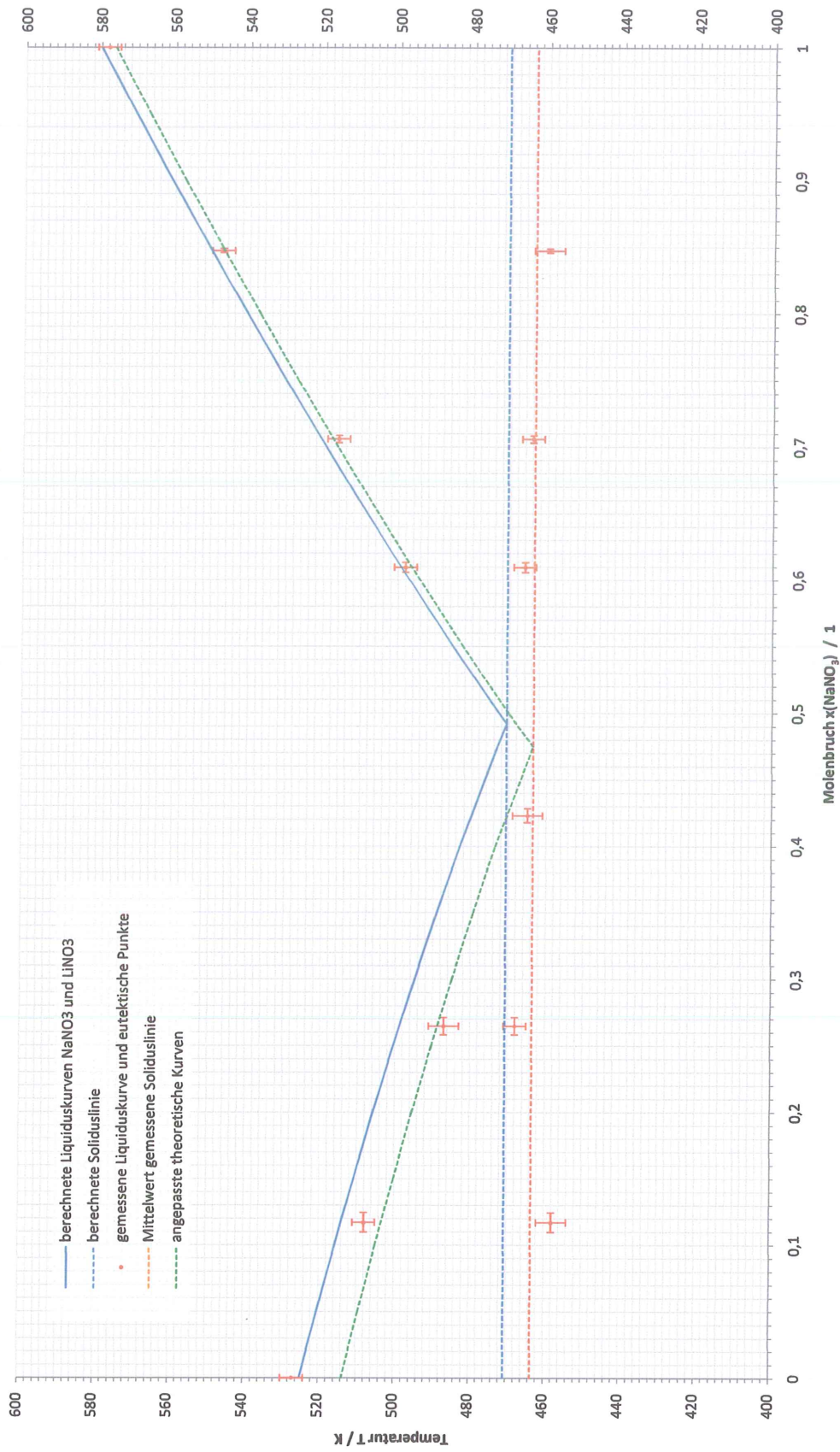
Die vermutlich schlechteste Näherung ist die Annahme des Raoult'schen Gesetzes. Also

dass die Aktivität durch den Molenbruch ersetzt werden kann.

Man nimmt also an, dass der Aktivitätskoeffizient gleich 1 ist.

$$x = y^a$$

# Phasendiagramm eines eutektischen Gemischs



Anhang - Tabellen zum Schaubild

berechnete Liquiduskurven

$x(\text{NaNO}_3) / 1$	$T(\text{LiNO}_3) / \text{K}$	$T(\text{NaNO}_3) / \text{K}$
0,00	525,00	
0,05	520,45	
0,10	515,74	
0,15	510,85	
0,20	505,76	
0,25	500,46	
0,30	494,91	
0,35	489,09	
0,40	482,95	
0,45	476,45	459,80
0,50	469,53	472,73
0,55		485,07
0,60		496,90
0,65		508,32
0,70		519,36
0,75		530,08
0,80		540,52
0,85		550,70
0,90		560,66
0,95		570,42
1,00		580,00

angepasste theoretische Kurve

$x(\text{NaNO}_3) / 1$	$T(\text{LiNO}_3) / \text{K}$	$T(\text{NaNO}_3) / \text{K}$
0,00	513,81	
0,05	509,45	
0,10	504,93	
0,15	500,24	
0,20	495,37	
0,25	490,28	
0,30	484,95	
0,35	479,36	
0,40	473,46	
0,48	463,50	463,50
0,50		470,20
0,55		482,40
0,60		494,10
0,65		505,39
0,70		516,30
0,75		526,89
0,80		537,20
0,85		547,26
0,90		557,10
0,95		566,74
1,00		576,19

Zum Schluss haben wir noch einen Aktivitätskoeffizient für  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  bestimmt. Dazu haben wir  $x_{\text{NaNO}_3}$  mit  $\gamma_1 x$  und  $(1-x)$  mit  $\gamma_2(1-x)$  ersetzt. Und ein  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bestimmt, so dass die Kurve besser durch unsere Punkte verläuft. Die eingezzeichnete Kurve ist für  $\gamma_1 = 0,88$  und  $\gamma_2 = 0,98$ .

### III. Fehlerdiskussion

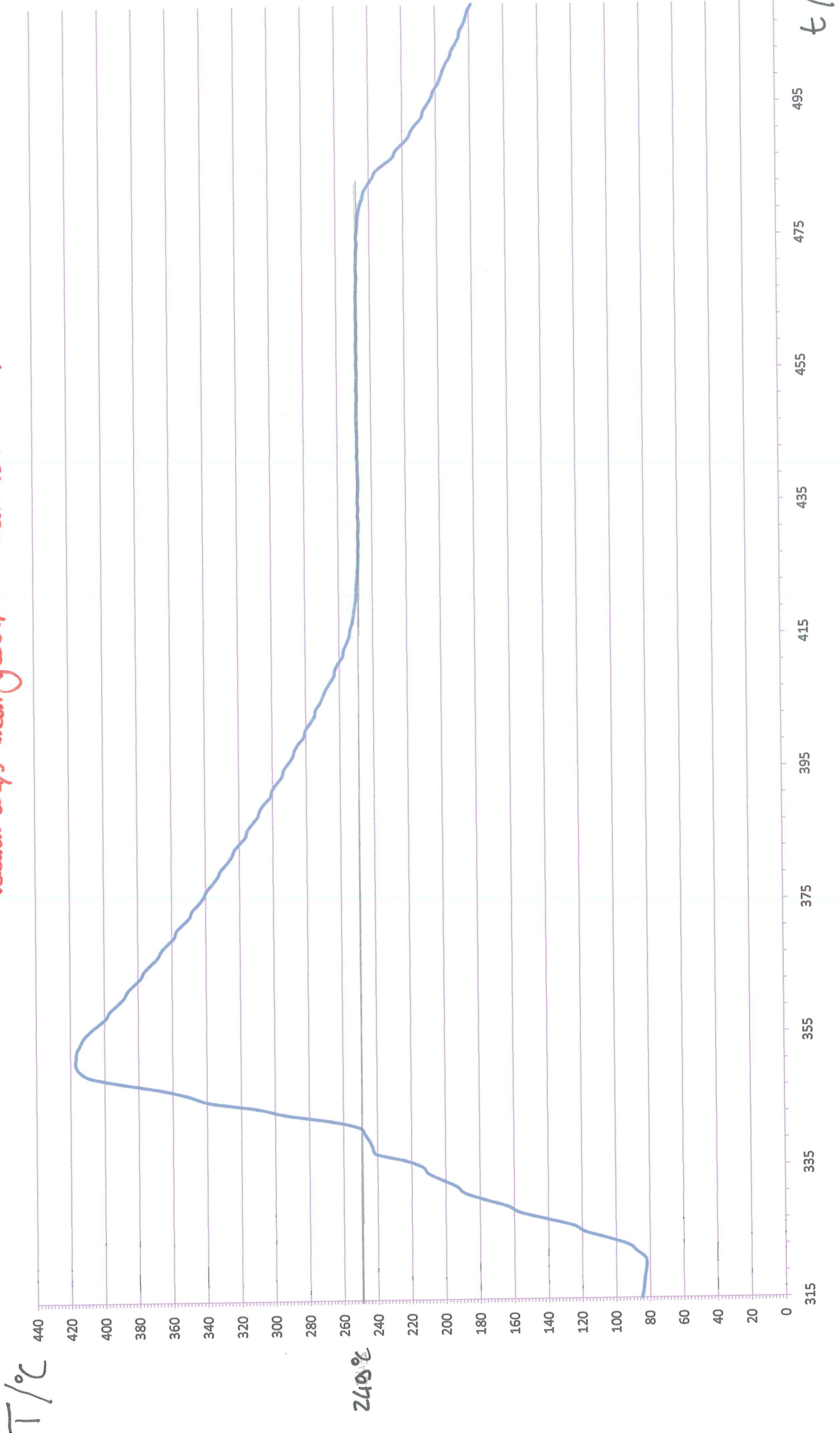
Da ~~unsere~~  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  hygroskopisch sind und in manchen Reagenzgläsern noch Wasserrückstände waren, haben unsere Stoffe Wasser gezogen. Deshalb haben wir nie die erste Abkühlkurve zur Auswertung benutzt weil dort am meisten Wasser nach entkaltet war. Dennoch kann durch diesen Effekt ein Fehler zustande kommen.

Es könnte auch sein, dass die Schmelzkapazität von  $\text{NaNO}_3$  nicht genau stimmt, da wir zuerst  $\text{LiNO}_3$  gemessen haben und etwas  $\text{LiNO}_3$  dadurch in unsere reine  $\text{NaNO}_3$  gekommen ist, die wir als zweites messen sollten.

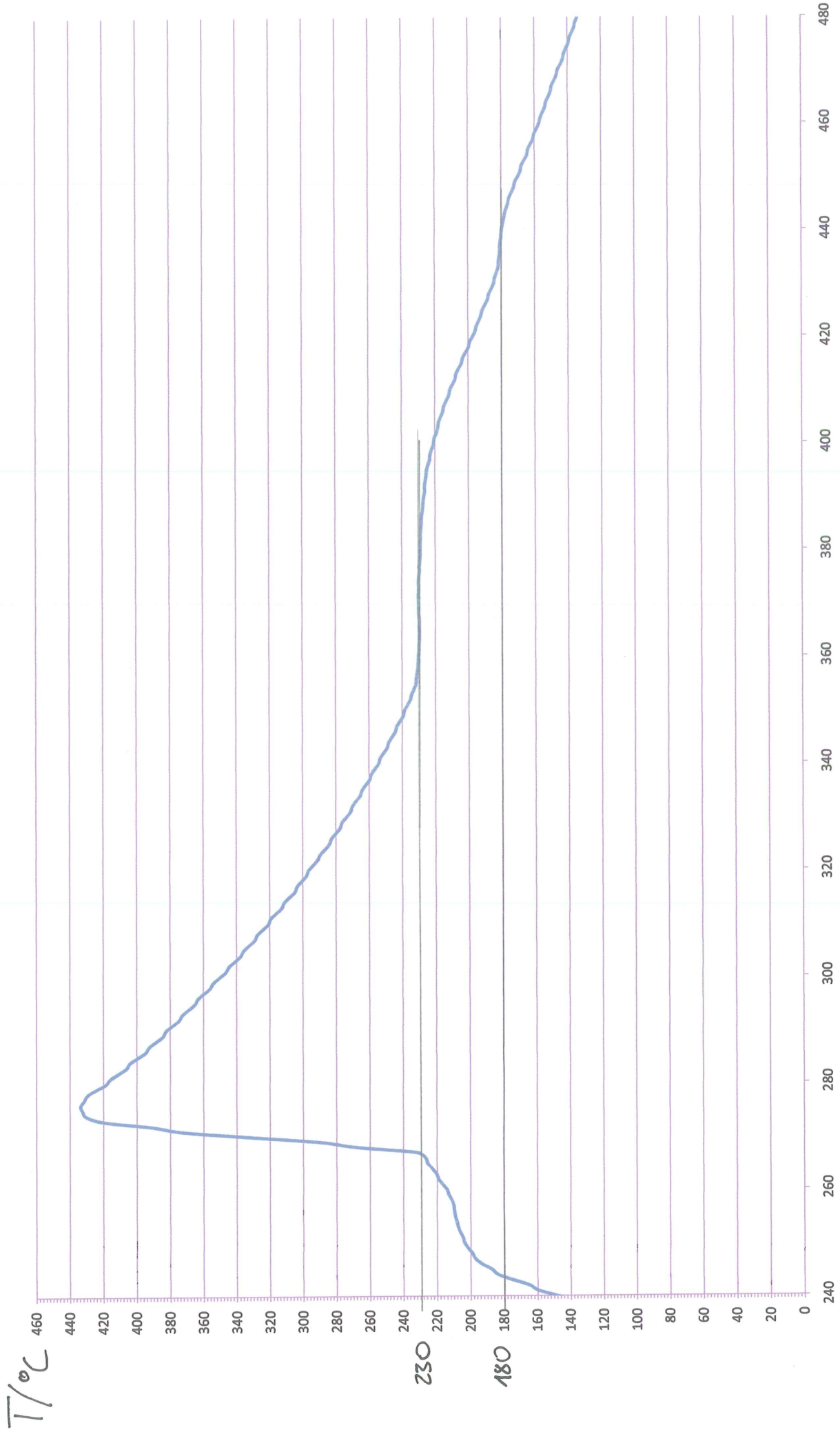
## IV Quellen

- Peter W. Atkins, Julio de Paula;  $\frac{1}{2}$   
Physikalische Chemie; Wiley-VCH;  
Weinheim 2006
- Peter W. Atkins, Julio de Paula;  
Kurzlehrbuch Physikalische Chemie;  
Weinheim 2008

Probe 1 → hier wäre es schön, wenn  $x(t) = \dots$  stehen würde  
 (dann weiß man gleich, was man nie sieht)

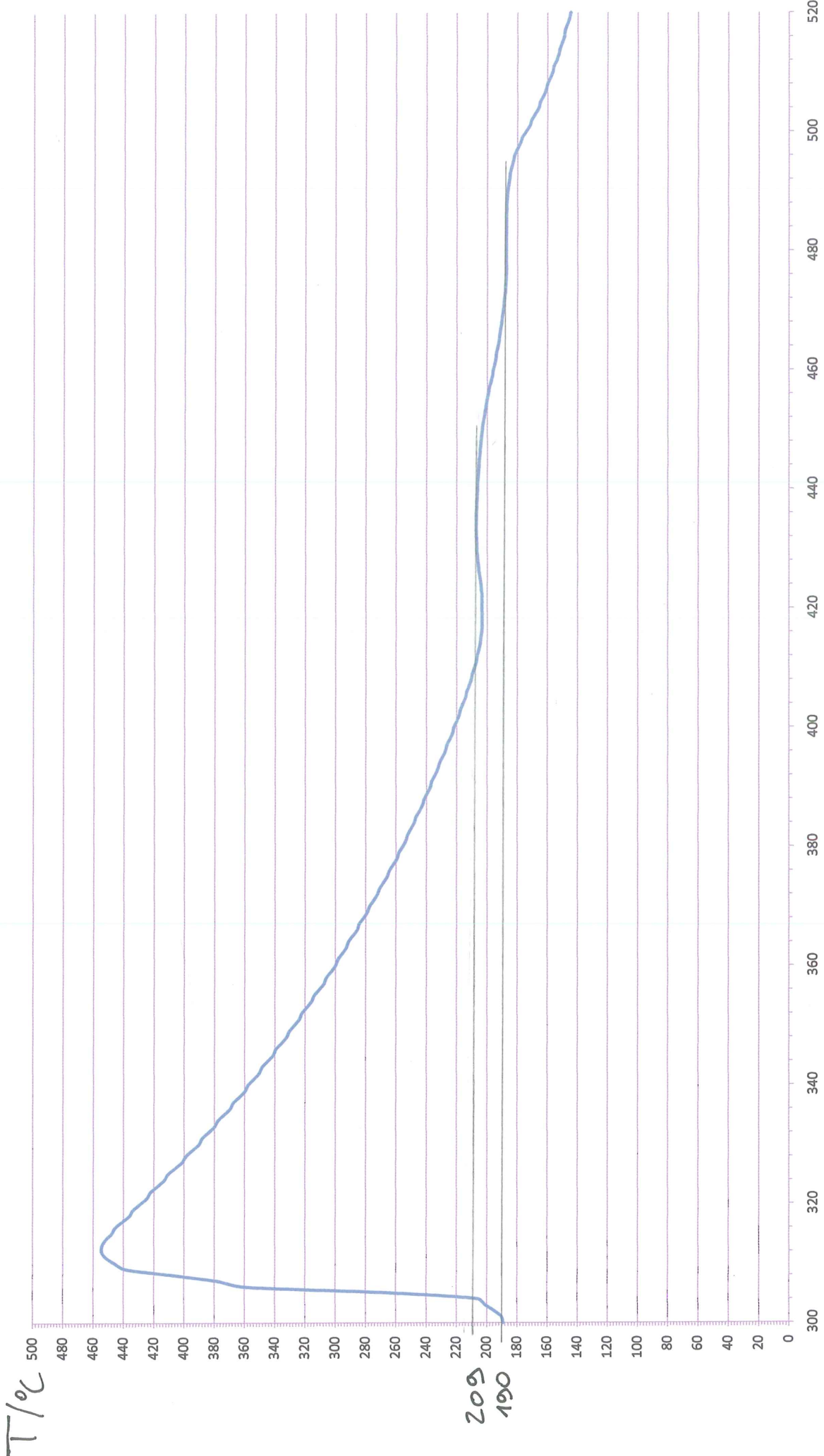


Probe 2



t/s

Probe 3



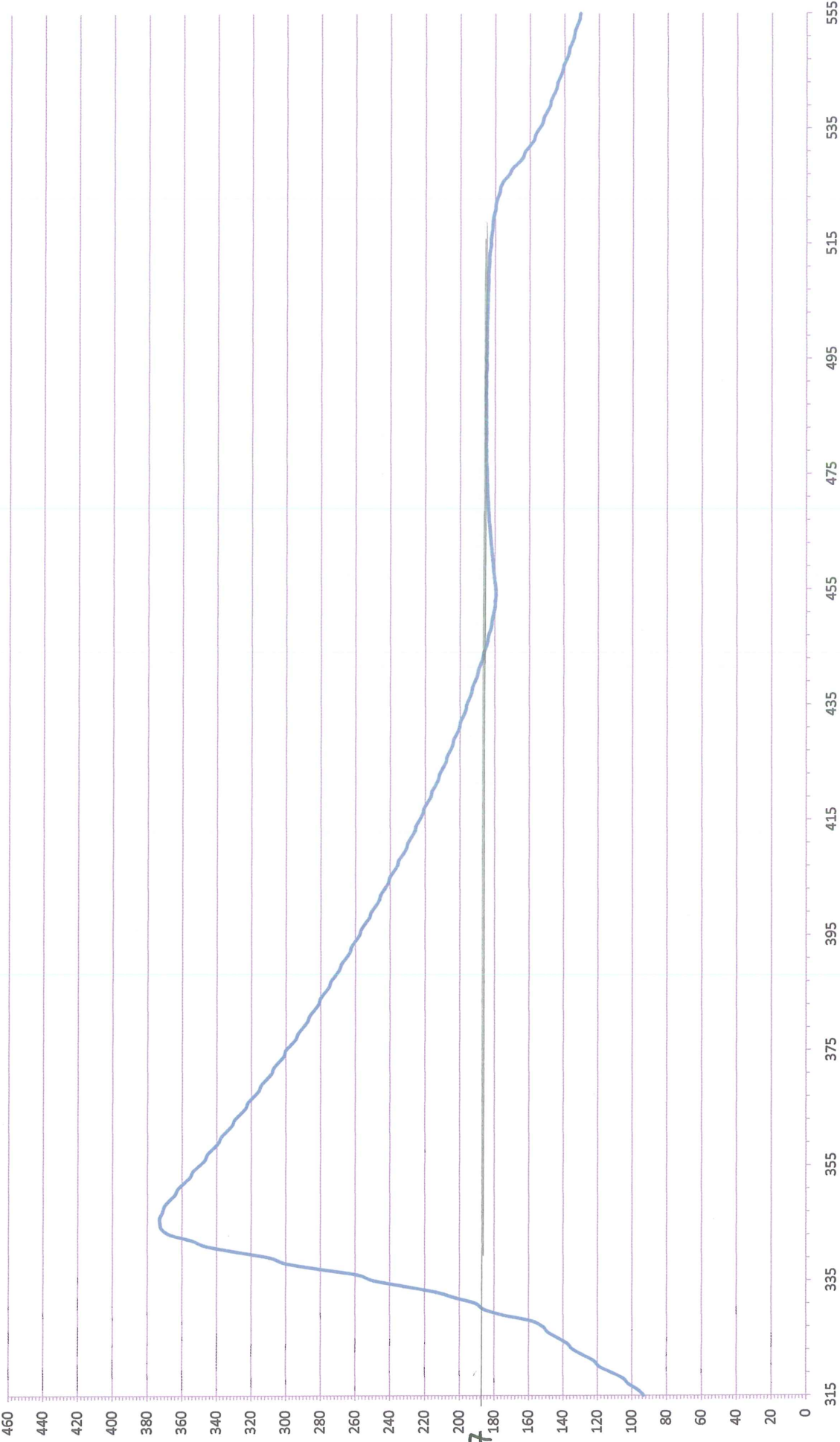
209  
190

t/s



Probe 4

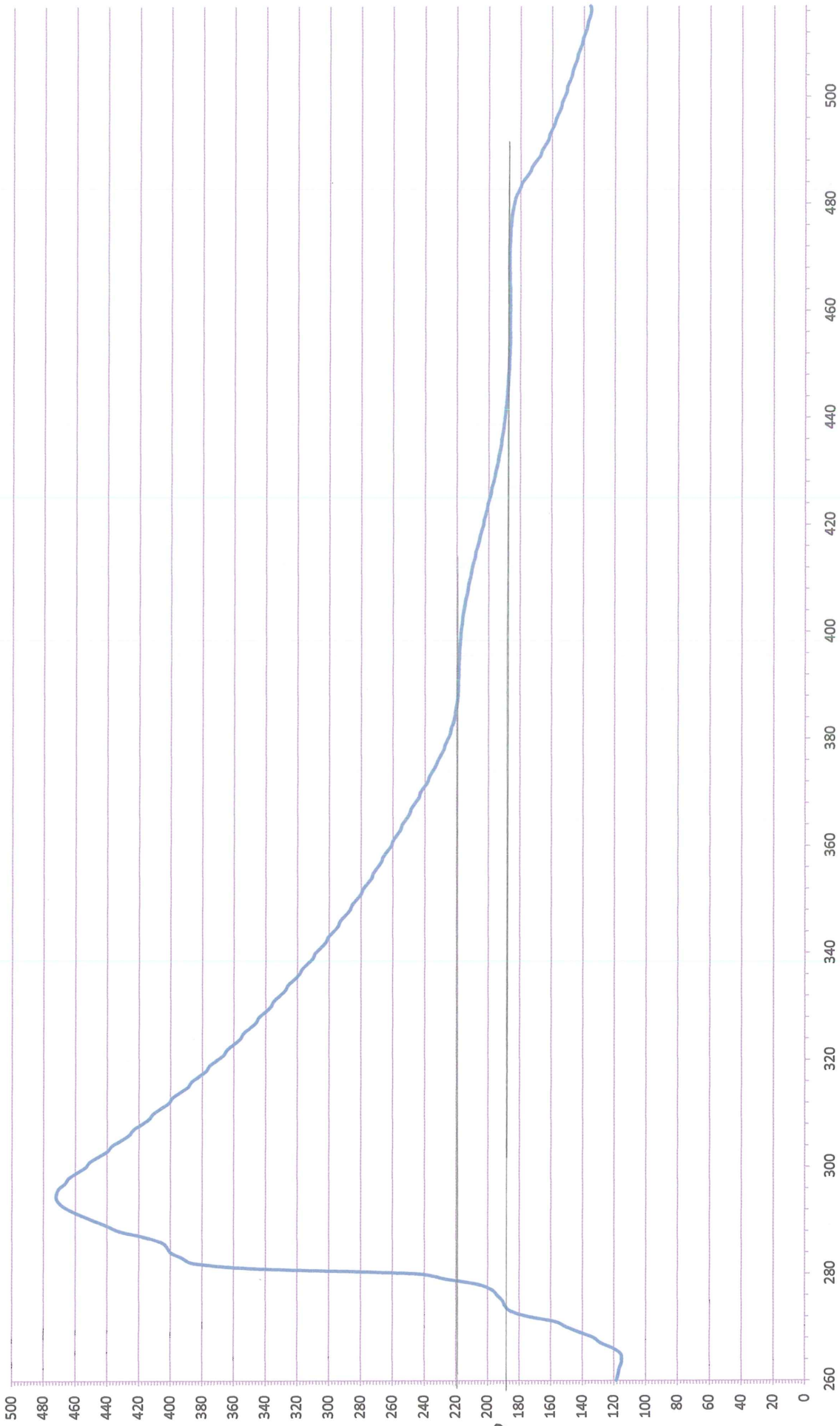
T/°C



45

Probe 5

T/°C

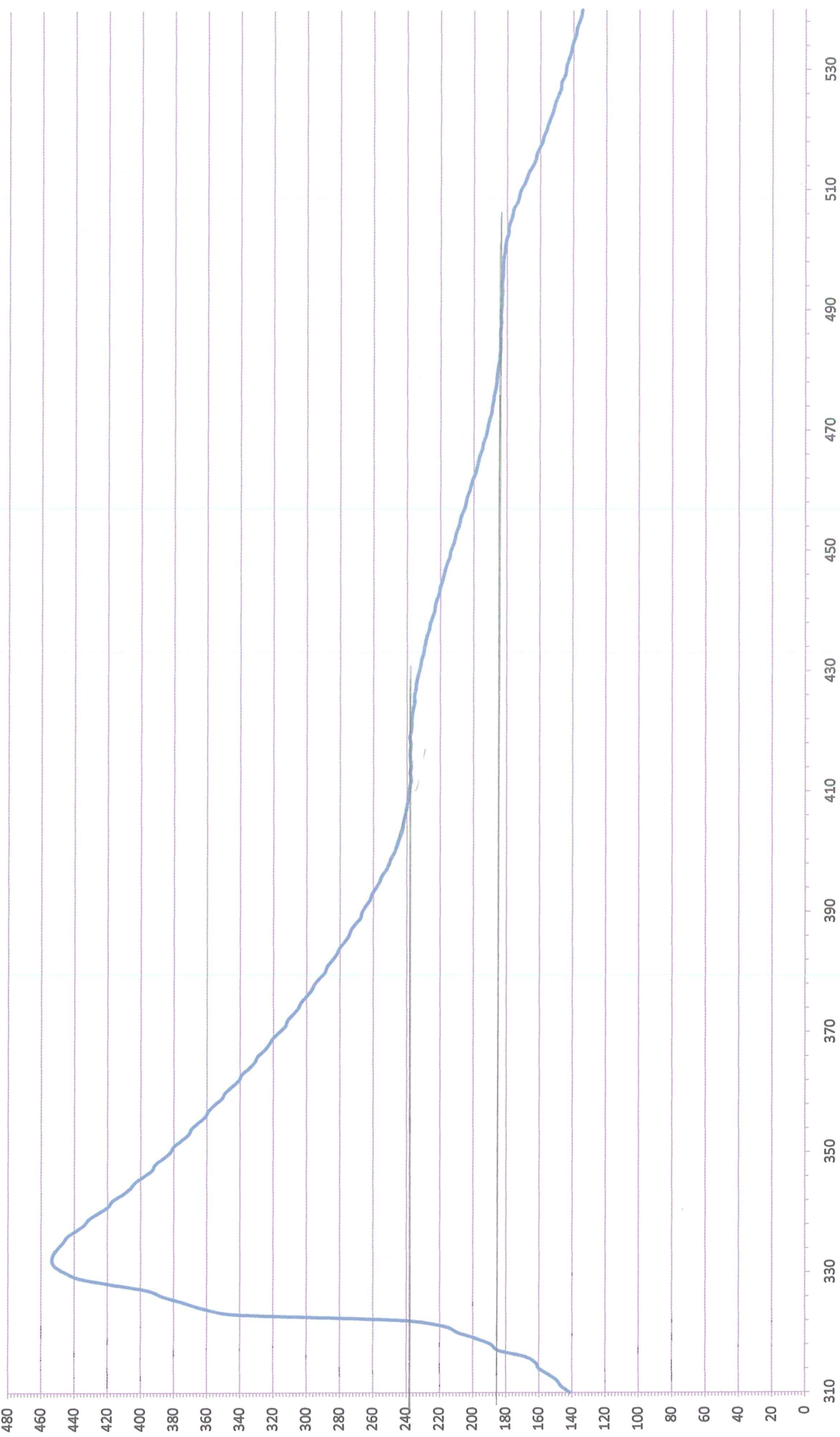


220  
188

t/s

Probe 6

T/°C



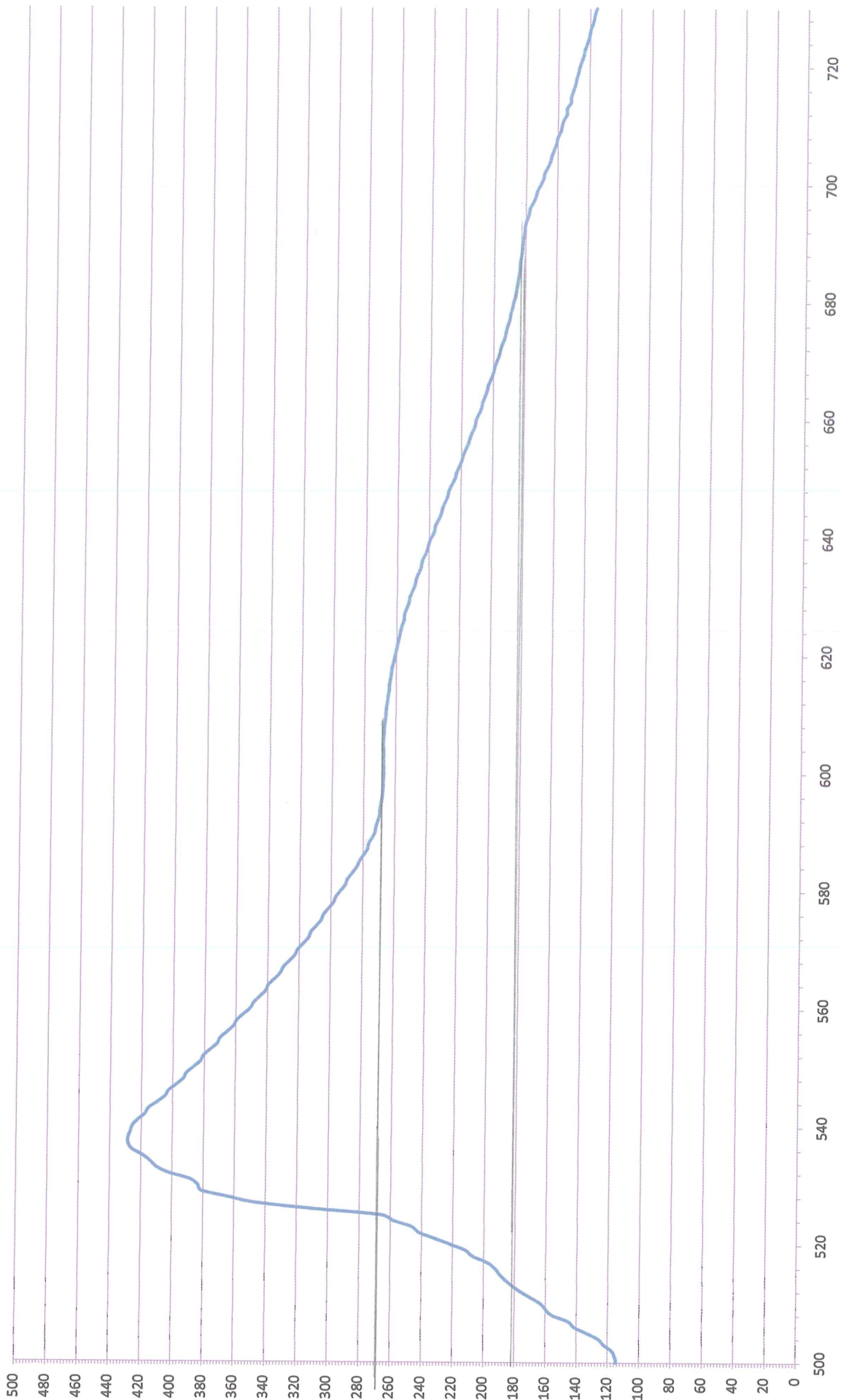
238

186

t/s

Probe 7

T/°C



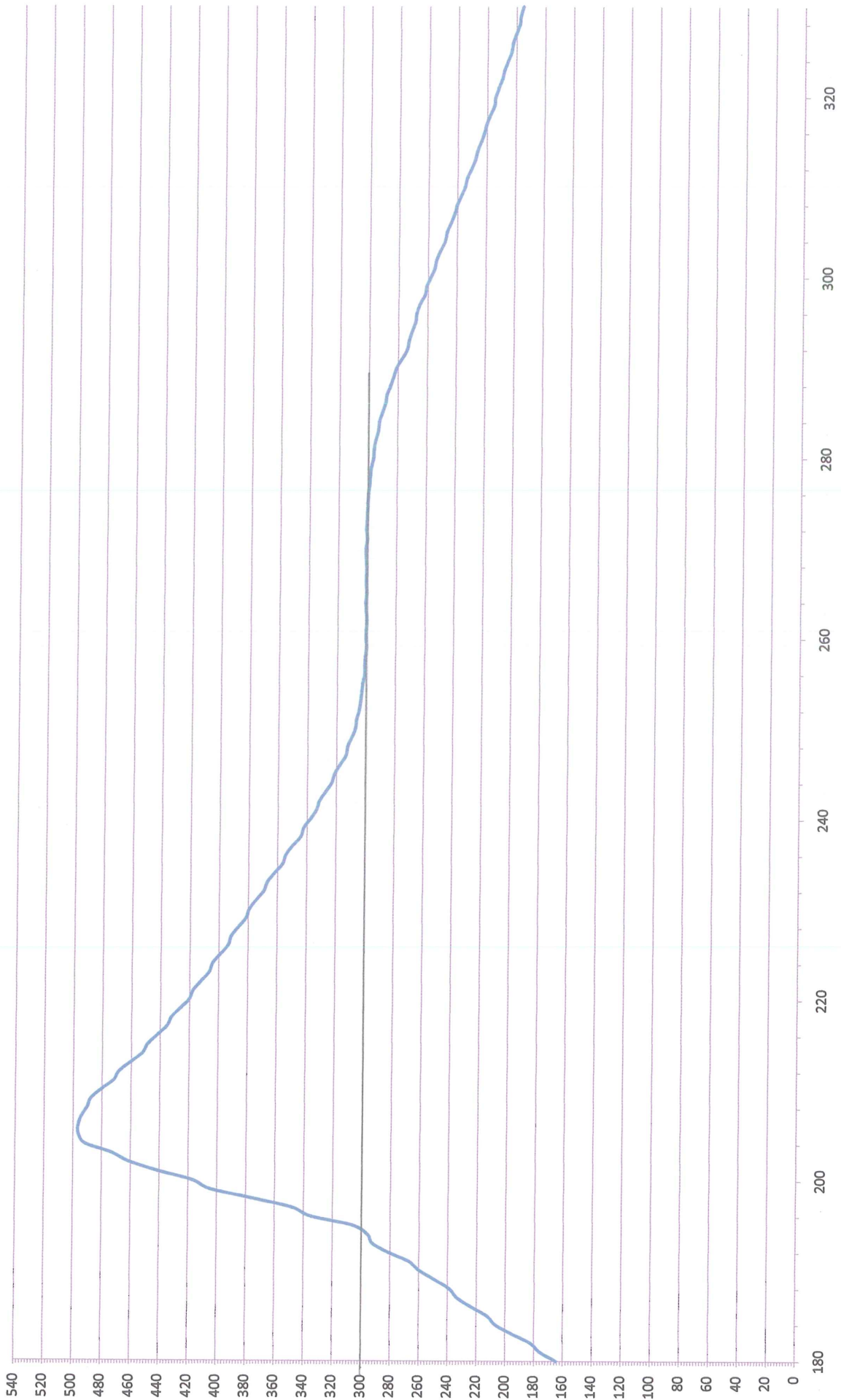
265

182

4/5

Probe 8

T/°C



t/s

Probe:

17 mE

	m(Li)	m(Na)
1	0,5173g	0
2	0,4286	0,07g
3	0,3381	0,15g
4	0,2546	0,23g
5	0,1664	0,32g
6	0,1286	0,38g
7	0,0615	0,42g
8	0	0,50g