

A09: Eutektisches Phasendiagramm

Gruppe
Betreuer:

20. April 2024

In diesem Versuch werden Mischungen verschiedener Zusammensetzung von $LiNO_3$ und $NaNO_3$ erhitzt, dabei und während des Abkühlens wird die Temperatur gemessen. Im weiteren wird das χ -T-Diagramm der Komponenten erstellt.

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Gleichgewichtsbedingungen

Zwischen zwei Phasen α und β müssen die Bedingungen für das thermische und mechanische Gleichgewicht erfüllt sein:

$$T(\alpha) = T(\beta) \quad (1)$$

$$p(\alpha) = p(\beta). \quad (2)$$

Außerdem gilt für beide Komponenten A und B die Bedingung des chemischen Gleichgewichtes in beiden Phasen:

$$\mu_A(\alpha) = \mu_A(\beta) \quad (3)$$

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta). \quad (4)$$

Das chemische Potential μ_i kann als partielle molare Freie Enthalpie dargestellt werden:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}. \quad (5)$$

Daraus erschließt sich bei konstanter Temperatur und Druck für ein zwei Phasensystem:

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} dn_B \\ &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \end{aligned} \quad (6)$$

Das chemische Potential μ_i kann über die Potentiale der Reinstoffe μ_i^* und der Aktivität a_i berechnet werden:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(a_i). \quad (7)$$

Die partiellen molaren Größen können nach der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\sum_{i=A,B} \chi_i d\mu_i = 0 \quad (8)$$

nicht unabhängig von einander variiert werden. Aus dem Integral der Gleichung (8) sind die Potentiale jeweils erhältlich:

$$G_m = \chi_A \mu_A + (1 - \chi_A) \cdot \mu_B. \quad (9)$$

1.2 eutektisches Phasendiagramm

Ein eutektisches Phasendiagramm zweier Komponenten zeigt in Abhängigkeit des Molenbruches χ die Liquiduskurven über die Mischverhältnisse an. Diese treffen sich am eutektischen Punkt, hier liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden festen Komponenten und der flüssigen Mischung vor.

Ein solches Phasendiagramm kann durch Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung erstellt werden. Bei einem Gleichgewicht eines Feststoffes A mit den flüssigen

Komponenten A und B bei konstanter Temperatur gilt:

$$\begin{aligned} \mu_A(s; T) &= \mu_A^*(s; T) \\ &= \mu_A(l; T) = \mu_A^*(l; T) + RT \cdot \ln(a_A(l; T)) \\ &\Rightarrow \frac{\mu_A^*(s)}{T} - \frac{\mu_A^*(l)}{T} = R \cdot \ln(a_A(l)). \end{aligned} \quad (10)$$

Wird die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right)_p dT \\ &= \left(\frac{\partial(G_m/T)}{\partial T}\right)_p dT = -\frac{H_m}{T^2} dT \end{aligned} \quad (11)$$

herangezogen, ergibt sich bei konstantem Druck

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu_A^*(s)}{T}\right) - d\left(\frac{\mu_A^*(l)}{T}\right) &= R \cdot d \cdot \ln(a_A(l)) \\ &= -\frac{H_{A,m}^*(s)}{T^2} dT + \frac{H_{A,m}^*(l)}{T^2} dT \end{aligned} \quad (12)$$

oder auch

$$\begin{aligned} d \ln(a_A(l)) &= \frac{H_{A,m}^*(l) - H_{A,m}^*(s)}{RT^2} dT \\ &= \frac{\Delta_{melt} H_{A,m}^*}{RT^2} dT. \end{aligned} \quad (13)$$

Die bisherigen Formeln galten unter der Annahme, dass die Löslichkeit der beiden Feststoffe ineinander vernachlässigbar ist. Nun wird außerdem angenommen, dass die Schmelzenthalpien der Reinstoffe unabhängig von der Temperatur seien und dass das Raoult'sche Gesetz gültig sei, wodurch die Aktivität durch den Molenbruch ersetzt werden kann:

$$\begin{aligned} \int_{a_A(l)}^{a_A(l)=1} d \cdot \ln(a_A(l)) &= \int_{T_{f,A}^*}^T \frac{\Delta_{melt} H_{A,m}^*}{RT^2} dT \\ &\approx \frac{\Delta H_{A,m}^*}{R} \int_{T_{f,A}^*}^T \frac{dT}{T^2} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\ln(\chi_A(l)) = \frac{\Delta H_{A,m}^*}{R} \left(\frac{1}{T_{f,A}^*} - \frac{1}{T(\chi_A)} \right). \quad (15)$$

T ist hier die Liquidustemperatur der der Zusammensetzung χ_A . Gleichung (15) kann nach T umgeformt werden, dadurch ergibt sich der Verlauf der Liquiduskurve im Phasendiagramm:

$$T(\chi_A) = \left(\frac{1}{T_{f,A}^*} - \frac{R \cdot \ln(\chi_A(l))}{\Delta_{melt} H_{A,m}^*} \right)^{-1} \quad (16)$$

Dies kann analog für Komponente B übernommen werden.

Aus experimentell bestimmten Abkühlkurven können nun die Gefrierpunktniedrigungskurven erstellt werden. Beim Auftragen dieser wird sich ein Schnittpunkt ergeben, der eutektischer Punkt, bei der eutektischen Konzentration ($\chi_{A,eut}$) und der eutektischen Temperatur (T_{eut}).

2 Durchführung

Es werden acht Reagenzgläser mit $LiNO_3$ und $NaNO_3$ gefüllt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 gegeben. Jede Probe wird mit einem Stativ fixiert und ein Thermometer wird in die Probe gehalten. Dann werden die Proben mit einem Bunsenbrenner auf etwa $400^\circ C$ erhitzt und daraufhin auf $130^\circ C$ (die reine $NaNO_3$ -Probe auf $60^\circ C$) abkühlen lassen. Dieser Vorgang wird für jede Probe drei mal wiederholt, dabei wird die Temperatur gemessen.

3 Ergebnisse

Im folgenden sind die Messergebnisse der 8 Proben als Graph und als Tabelle dargestellt.

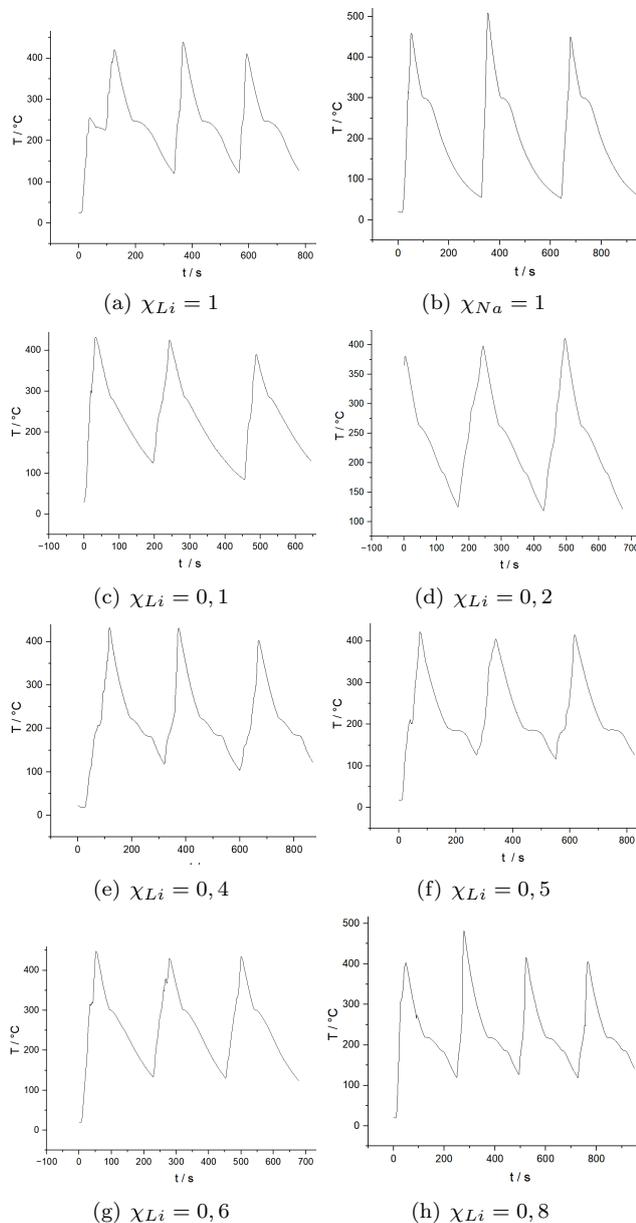


Abbildung 1: T-t-Diagramme der Messreihen

Tabelle 1: Massen und Stoffmengen der genutzten Substanzen

Graph	χ_{Li}	m_{Li} / g	m_{Na} / g
(a)	1	5,00	0,00
(b)	0	0,00	5,00
(c)	0,1	0,031	0,471
(d)	0,2	0,079	0,420
(e)	0,4	0,170	0,330
(f)	0,5	0,221	0,259
(g)	0,6	0,261	0,230
(h)	0,8	0,382	0,120

4 Auswertung

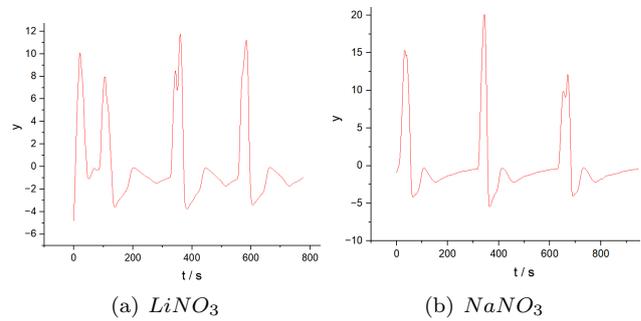


Abbildung 2: Ableitungen der T-t-Diagramme für reines $LiNO_3$ und $NaNO_3$.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte von $LiNO_3$ und $NaNO_3$ werden die Sattelpunkte der Graphen 1(a) und (b) betrachtet. Um den Sattelpunkt genauer bestimmen zu können, wurden die Ableitungen gebildet und die lokalen Maxima beim Wert $y = 0$ betrachtet. Aus dieser Vorgehensweise ergeben sich die Werte aus Tabelle 2 und 3.

Tabelle 2: Schmelztemperatur $LiNO_3$

	1	2	3	\emptyset	Literatur
T / °C	247,0	246,3	246,6	246,6	252

Tabelle 3: Schmelztemperatur $NaNO_3$

	1	2	3	\emptyset	Literatur
T / °C	298,8	299,8	300,0	299,5	307

Leider kann aus den hier gegebenen Messungen der fest-fest-Phasenübergang von $NaNO_3$ nicht erkannt werden.

Die experimentell erhaltenen Gefrierpunkte wurden mit dem selben Verfahren ermittelt wie die Schmelzpunkte der reinen Substanzen, die dafür benötigten Ableitungen sind in Abbildung 3 zusehen. Die daraus entstehenden Liquiduskurven sind in Abbildung 4 zu

betrachten.

Der eutektische Punkt (Gleichung (17) und (18)) wurde durch gleichsetzen von Gleichung (15) ermittelt und in Abbildung 4 eingefügt. Es wurden die experimentell gefundenen Schmelzpunkte dafür genutzt. Auf dem selben Weg wurde der eutektische Punkt (Gleichung (19) und (20)) für die Literaturdaten ermittelt. Auch diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

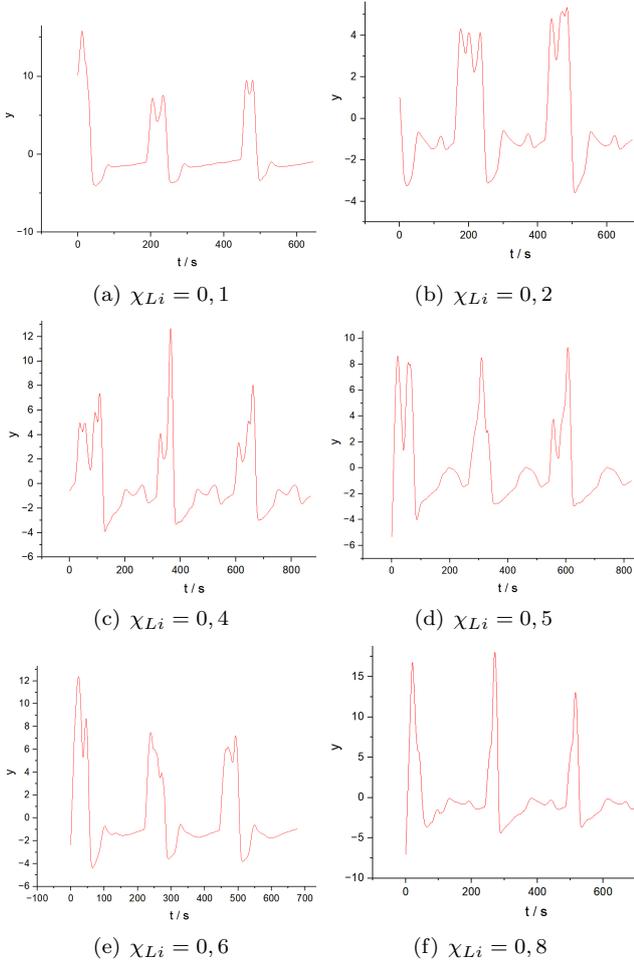


Abbildung 3: Ableitungen der T-t-Diagramme für die $LiNO_3$ - $NaNO_3$ -Gemische

Tabelle 4: Liquidustemperaturen in °C

χ_{Li}	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
1	278,1	259,5	220,7	185,4	298,2	218,5
2	280,18	259,6	221,4	185,7	299,6	217,7
3	283,3	258,7	220,3	186,7	299,7	216,6
∅	280,5	259,3	220,8	185,9	299,2	217,6

Da der Wert für $\chi_{LiNO_3} = 0,6$ stark von den anderen experimentellen Werten abweicht, wurde dieser im weiteren Verlauf nicht genutzt.

$$\begin{aligned} & \frac{25610 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol}} \left(\frac{1}{520} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right) \\ &= \frac{14730 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol}} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right) \\ & T(\chi_{LiNO_3}) = 462K \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \chi_{LiNO_3} \\ &= e^{\frac{25610 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol}} \left(\frac{1}{520} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right)} \\ &= 0,475. \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \frac{25610 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K}} \left(\frac{1}{525K} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right) \\ &= \frac{14730 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K}} \left(\frac{1}{580K} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right) \\ & T(\chi_{LiNO_3}) = 462,5K \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \chi_{LiNO_3} \\ &= e^{\frac{25610 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K}} \left(\frac{1}{520K} - \frac{1}{T(\chi_{LiNO_3})} \right)} \\ &= 0,479. \end{aligned} \quad (20)$$

Um die Fehler zu berechnen wurde der tatsächlich gemessene ausgerechnet und die Differenz zwischen dem theoretischen und tatsächlichen Molebruch als Fehler verwendet. Der Temperaturfehler wurde aus dem experimentell bestimmten und dem literaturwert abgeschätzt.

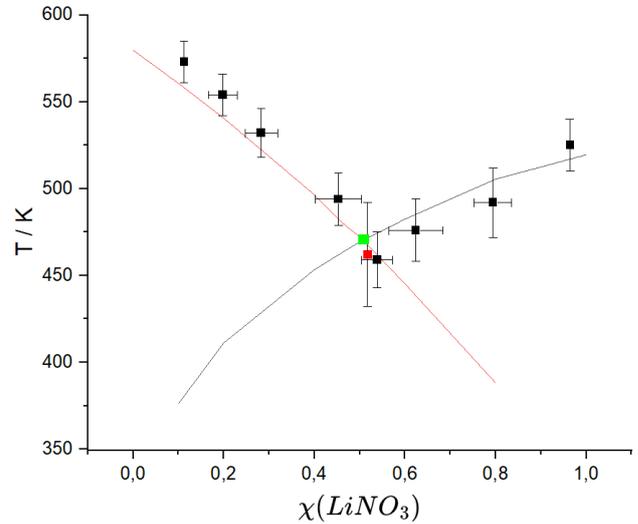


Abbildung 4:

Die schwarzen Punkte sind die experimentell erhaltenen Gefrierpunkte mit Fehler. Die rote und schwarze Linie sind die mit den gegebenen Literaturdaten errechneten Liquiduskurven für $NaNO_3$ und $LiNO_3$. In rot ist außerdem der aus den Messwerten berechnete Eutektische Punkt eingezeichnet. Und in grün ist der Eutektische Punkt der Literatur, in ihm schneiden sich die rote und schwarze Kurve.

Die in Abbildung 4 und Tabelle 5 zu sehenden roten und schwarzen Liquiduswerte wurden mit Gleichung

(16) ermittelt. Dazu wurden die selben Molenbrüche wie im Experiment genutzt.

Tabelle 5: Liquidustemperaturen der Literaturwerte

χ_{Li}	0,1	0,2	0,4	0,479	0,5	0,6	0,8
χ_{Na}	0,9	0,8	0,6	0,521	0,5	0,4	0,2
Li: T / K	377	412	454	462,5	470	483	506
Na: T / K	561	541	497	462,5	473	446	389

5 Fehlerdiskussion

In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass die berechneten Werte wie auch der eutektische Punkt in dem Bereich der Fehlerbalken liegt.

Der experimentell gefundene eutektische Punkt wurde mit den experimentell erhaltenen Schmelzpunkten berechnet, sodass die Abweichung des eutektischen Punktes abhängig von den Abweichungen der Schmelzpunkte ist.

Die großen Abweichungen der Schmelzpunkte sind durch die Verunreinigung der Chemikalien mit Wasser zu erklären. Der Ausreißer bei einem Molenbruch von 0,6 kann durch Verwechslung der Chemikalien beim

Einwiegen stammen, da der Wert ähnlich dem des Schmelzpunktes von $NaNO_3$ ist.

Da die meisten experimentellen Werte in einem Abstand von bis zu 10 K unter den Literaturwerten liegen, ist ein systematischer Fehler für diese Werte annehmbar. Die Verschiebung nach unten ist durch die Verzögerung des Thermometers zu erklären.

6 Gute wissenschaftliche Praxis

Wissenschaftliche Integrität ist die Basis für das Vertrauen der Öffentlichkeit in die Forschung. Am KIT verpflichtet die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis alle Mitglieder zur Einhaltung der Grundprinzipien guter wissenschaftlicher Praxis. Hierzu zählt die Angabe aller verwendeten Hilfsmittel. Für die Erstellung dieses Protokolls wurden neben den im Literaturverzeichnis genannten Quellen folgende Hilfsmittel verwendet (Bitte ankreuzen, sofern verwendet.):

- Keine Verwendung weiterer Hilfsmittel
- Chatgpt oder äquivalente Programme:
- Altprotokolle: Gruppe 6 WS23/24
- (Vorlesungs-)Skripte:
- Nicht wissenschaftlich zitierfähige Internetquellen, z. B. Wikipedia:
- Korrektur- und sonstige Hilfen: