

Zurückgeführt: 25/6/10

Constantin Kohl

abgegeben: 2/7/10

Tom Kühn

2. Abgabe: 5.7.10

2-12

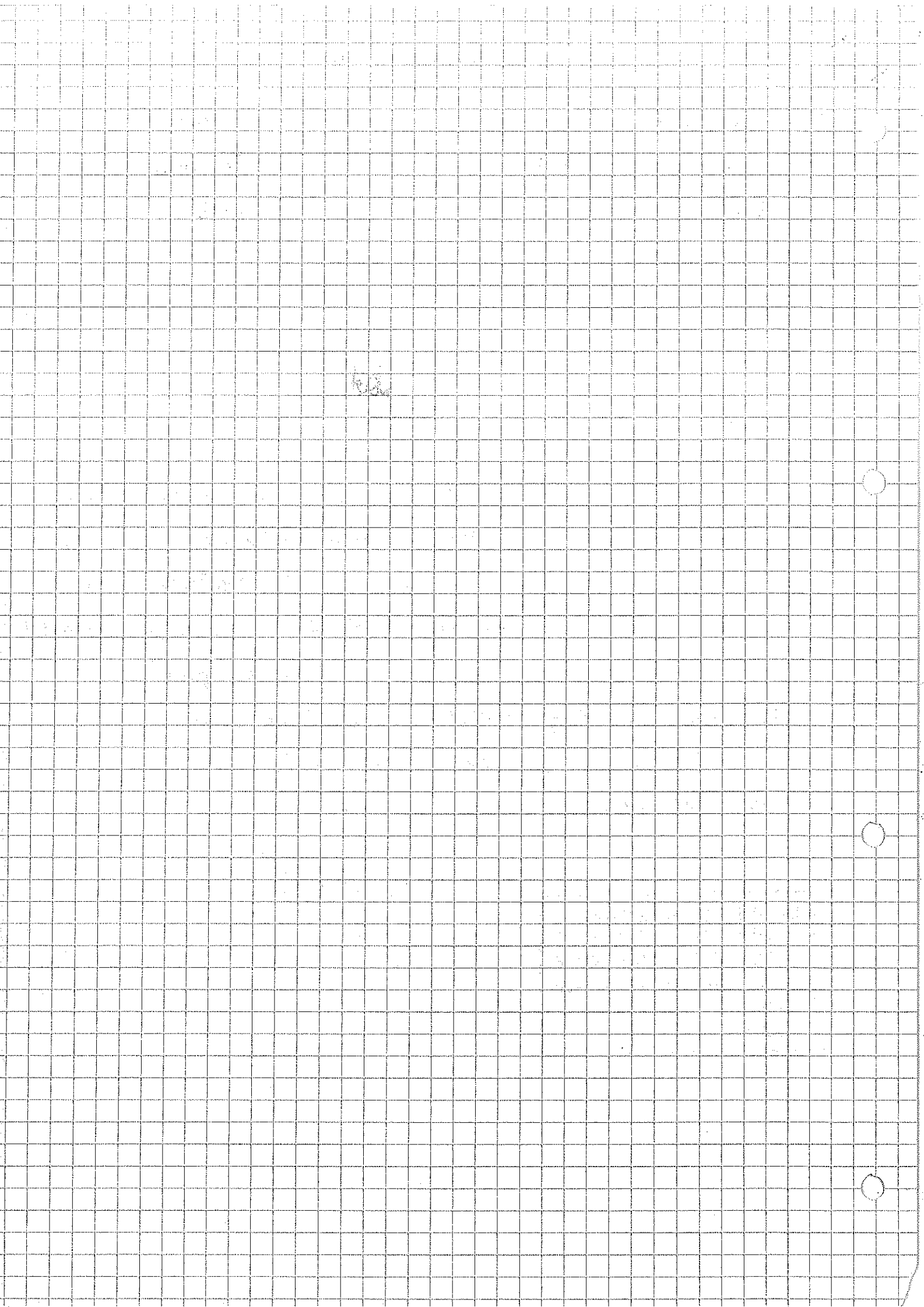
bzw. Matthias 2.7.10

- bestimmen Sie im Diagramm Abkühlkurven die entkalkulierende Temperatur. Zeichnen Sie die entkalkulierende Horizontalen ein
- Wie groß ist d , was bedeutet das "maximale Offset"?

Es werden eine kurze Erläuterung, was in der zweiten Aufzeichnung anders gemacht wurde, sowie eine Messwerttafel inkl. neuer Plot angehängt.

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE
CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE
DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE
PRAKTIKUM FÜR ANFÄNGER
TESTIERT AM:
ASSISTENT.

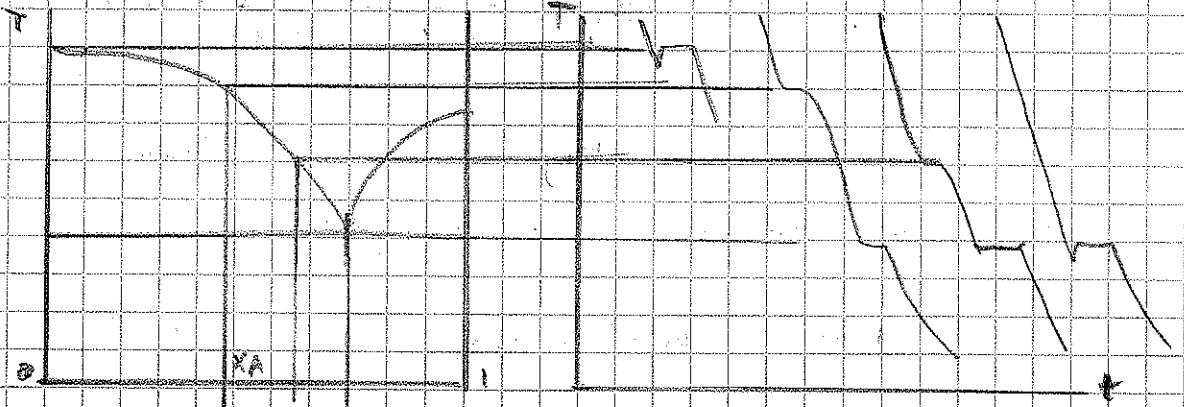
O.K. Matthias
5.7.10



Grundlagen:

Ein Phasengleichgewicht, bei dem sich die FHK nur in einem kleinen Bereich ändern lassen¹, heißt Eutektikum. Wir betrachten dabei in einem $x-T$ -Phasendiagramm die Schmelzverhalten der beteiligten Stoffe. Im Eutektischen Punkt sind $P=3$ Phasen im Gleichgewicht.

Die zugehörigen Ableitungen zum Phasendiagramm sehen wie folgt aus:



Wir Bilanzieren das chemische Potential

$$\mu_A^s(T) = \mu_A^{*s}(T) = \mu_A^{*l}(T) + RT \ln(a_A^s(T)) \quad *, \text{ Reine Komponente}$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_A^{*s}}{T} - \frac{\mu_A^{*l}}{T} = R \ln a_A^s$$

Es folgt mit der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left(\frac{\partial(\frac{\mu}{T})}{\partial T}\right)_P dT = -\frac{H_m}{T^2} dT \quad ; \quad H_m \equiv \mu$$

$$\Rightarrow d\frac{\mu_A^{*s}}{T} - d\frac{\mu_A^{*l}}{T} = -\frac{H_{A,m}^{*s}}{T^2} dT + \frac{H_{A,m}^{*l}}{T^2} dT$$

$$\Leftrightarrow d \ln a_A^s = -\frac{H_{A,m}^{*s} - H_{A,m}^{*l}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{A,m}^*}{RT} dT$$

¹ Es gilt die Phasenregel von Gibbs: $f = C - P + 2$
für flüssige

Ist kein B in A^S gelöst, ergibt sich:

$$\int_{\ln a_A^L = 0}^{\ln a_A^L} d \ln a_A^L = \int_{T_A^*}^T \frac{\Delta_{\text{melt}} H_{A,m}^*}{RT^2} dT$$

weite Näherung: $\Delta_{\text{melt}} H_{A,m}^*$ ist unabhängig von T

$$\Rightarrow \ln a_A^L = \frac{\Delta_{\text{melt}} H_{A,m}^*}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

Wir gehen von einer Idealmischung aus, was eine Näherung nach Raoult impliziert und verwenden $a = yx$ mit $y \equiv 1$.

$$(1) \Rightarrow \ln a_A^L = \ln x_A^L$$

$$\Rightarrow T(x_A) = \left[\frac{1}{T_A^*} - \frac{R \ln x_A^L}{\Delta_{\text{melt}} H_{A,m}^*} \right]^{-1} \quad (2)$$

Aufbau und Durchführung:

Es werden 8 Proben einer Salze (LiNO_3 , NaNO_3) mit Molenbrüchen

von $x_{\text{NaNO}_3} = 0$ bis $x_{\text{NaNO}_3} = 1$ hergestellt (s. Tab. 1). Dabei verändern wir

den Mischverhältnis immer um ca. $\frac{1}{7}$. Die Proben werden bis zur Schmelze erhitzt² und die Probe darf auskühlen.

² Anmerkung: Das in den Salzproben eingeschlossene Wasser ^{siehet} bildet unter Barombildung. Dabei werden beide Salze Wassergas verflüchtigt. Die Erweiterung ist genau abzurechnen.

Auswertung:

Die Fehler der Molbruchwerte wurde durch Kräftefehlerabschätzung und einem angenommenen Wiegefehler von $\Delta m_i = 0.05 \text{ g}$ nach folgender Formel bestimmt:

$$\Delta x_i = \left| \frac{\partial x_i}{\partial m_1} \right| \Delta m_1 + \left| \frac{\partial x_i}{\partial m_2} \right| \Delta m_2$$

$$\text{mit } x_i = \frac{m_i}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad \text{und } \Delta m_1 = \Delta m_2$$

Die Temperaturen der Abkühlkurven wurden folgendermaßen bestimmt:

In den Abkühlkurven (s. Anhang) waren jeweils die oben erklärten Wiegekurven erkennbar. In Excel wurden diese Plateaus in den Messpunkten gesucht und arithmetisch gemittelt. So erhalten wir die jeweilige Temperatur des Phasenübergangs. Durch Vergleich der Messwerte der Schmelztemperaturen der Reinstoffe mit Literatur erkennt man einen systematischen Fehler und erhält über:

$$\frac{1}{2} \left(|a_m - a_L| + |b_m - b_L| \right) = d \quad \text{wie groß ist } d$$

einen Offset, der im Nachhinein auf die verbleibenden Messwerte addiert wird, um den systematischen Fehler entgegen zu wirken.

Als Temperaturfehler wurde dann die Standardabweichung der verschiedenen wirklichen Temperaturen ^{an} genommen.

Nach (2) wurden die theoretischen PGLn zusammen mit den fehlerbehafteten Messwerten geplotet. (s. Plot 1). Man erkennt immer noch eine einseitige Abweichung zur Theorie. Deshalb wird ein maximaler Offset gewählt, sodass bei gegebenem Temperaturfehler die Literaturfehler der Reinstoffe noch im Fehlerbereich liegen. (s. Plot 2).

Auf einem Ast erkennt man nun, dass der theoretische Verlauf (fest) im Fehlerfenster der Messwerte liegt. Die Abweichung des zweiten Astes ist wohl auf Verfälschungen durch Näherungen in der Theorie zurückzuführen.

In der Herleitung wird angenommen, dass $a = x$, wobei $a \equiv$ Aktivität, $x \equiv$ Molbruch

Dies stellt eine Vereinfachung gegenüber $a = y \cdot x$ dar, da i.A. der Aktivitätskoeffizient $y \neq 1$ ist.

Der theoretische eutektische Punkt liegt bei: $(0.492, 195.217^\circ\text{C})$

Die gemessene eutektische Temperatur liegt nach arithmetischem Mittelwert ~~bei~~ und Offset bei:

$$(190.7856 + 7.2784 \pm 3.5185)^\circ\text{C}$$

\downarrow Offset \downarrow Standardabweichung

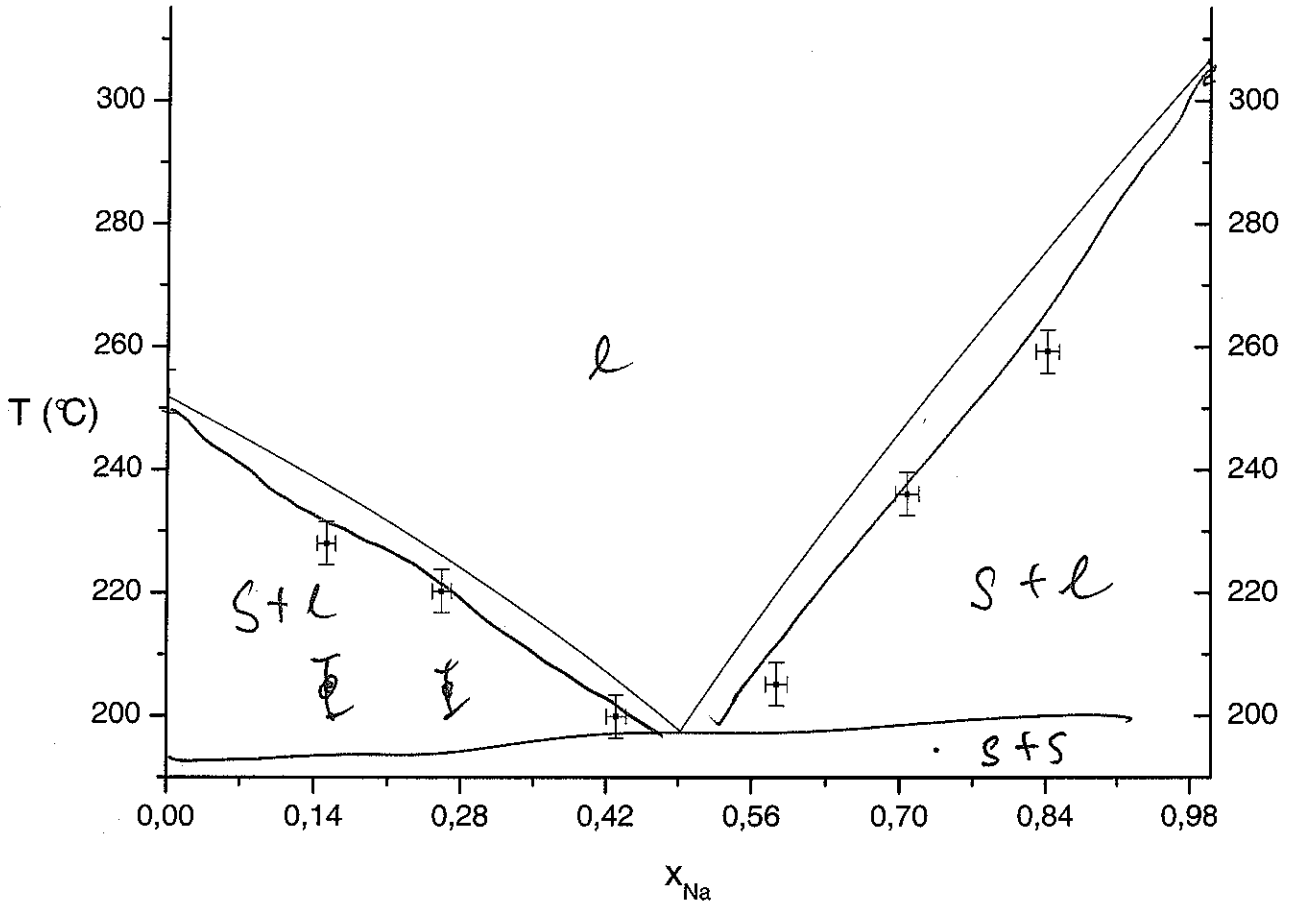
Das Fehlerfenster unserer gemessenen eutektischen Temperatur beinhaltet also die theoretische.

Tabelle 1: Mischungen

Mischung:	Na [g]:	Li [g]:	x_Na:	Fehler:
1.	0,92	4,18	0,15149038	$\pm 0,0085235$
2.	1,52	3,48	0,26161559	$\pm 0,00912984$
3.	2,41	2,59	0,4301357	$\pm 0,00981748$
4.	3,23	1,87	0,58352899	$\pm 0,0102599$
5.	3,72	1,25	0,70709438	$\pm 0,01106824$
6.	4,39	0,67	0,84164786	$\pm 0,01146398$

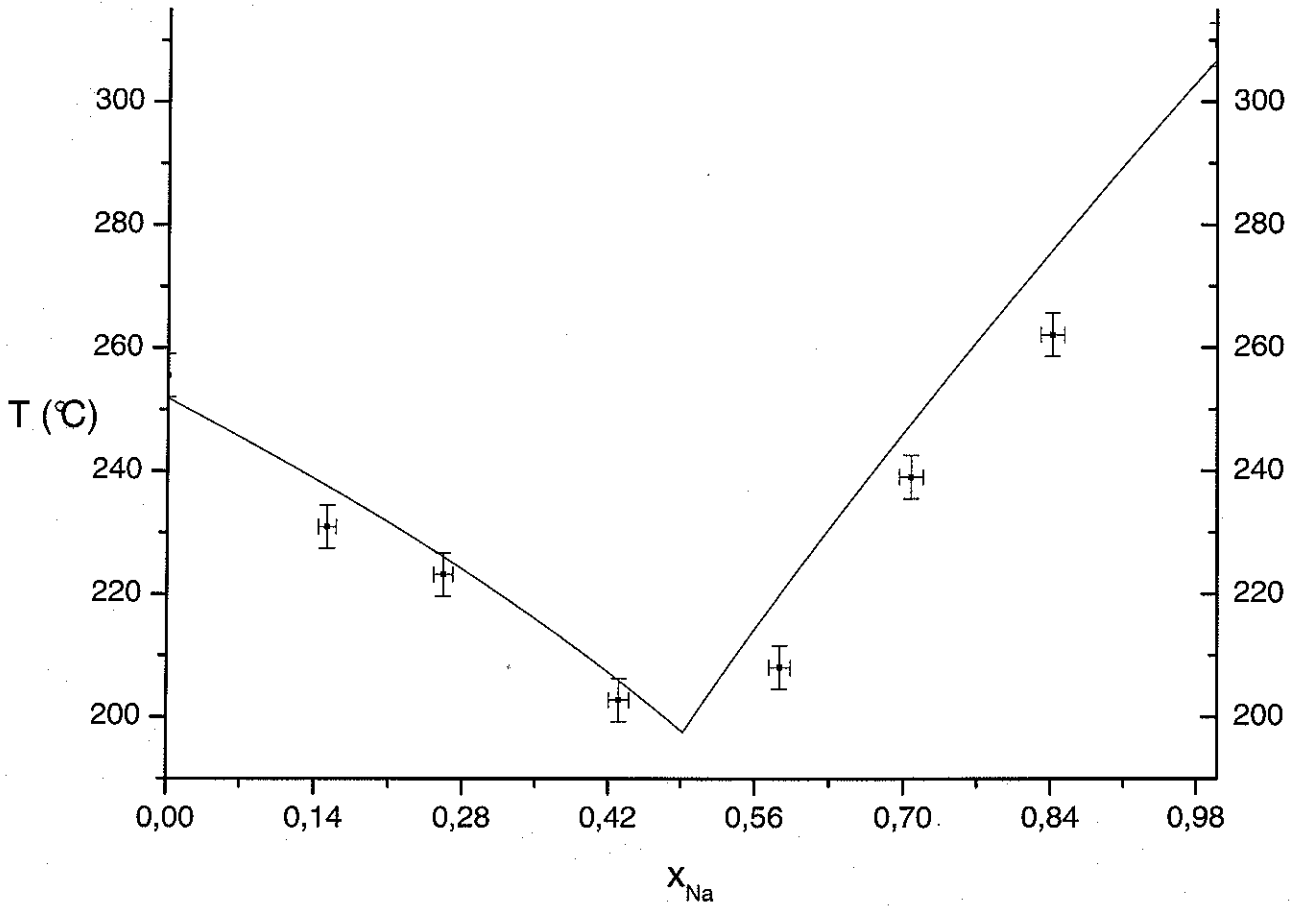
Plot 1.

Offset: 4,34 K = d

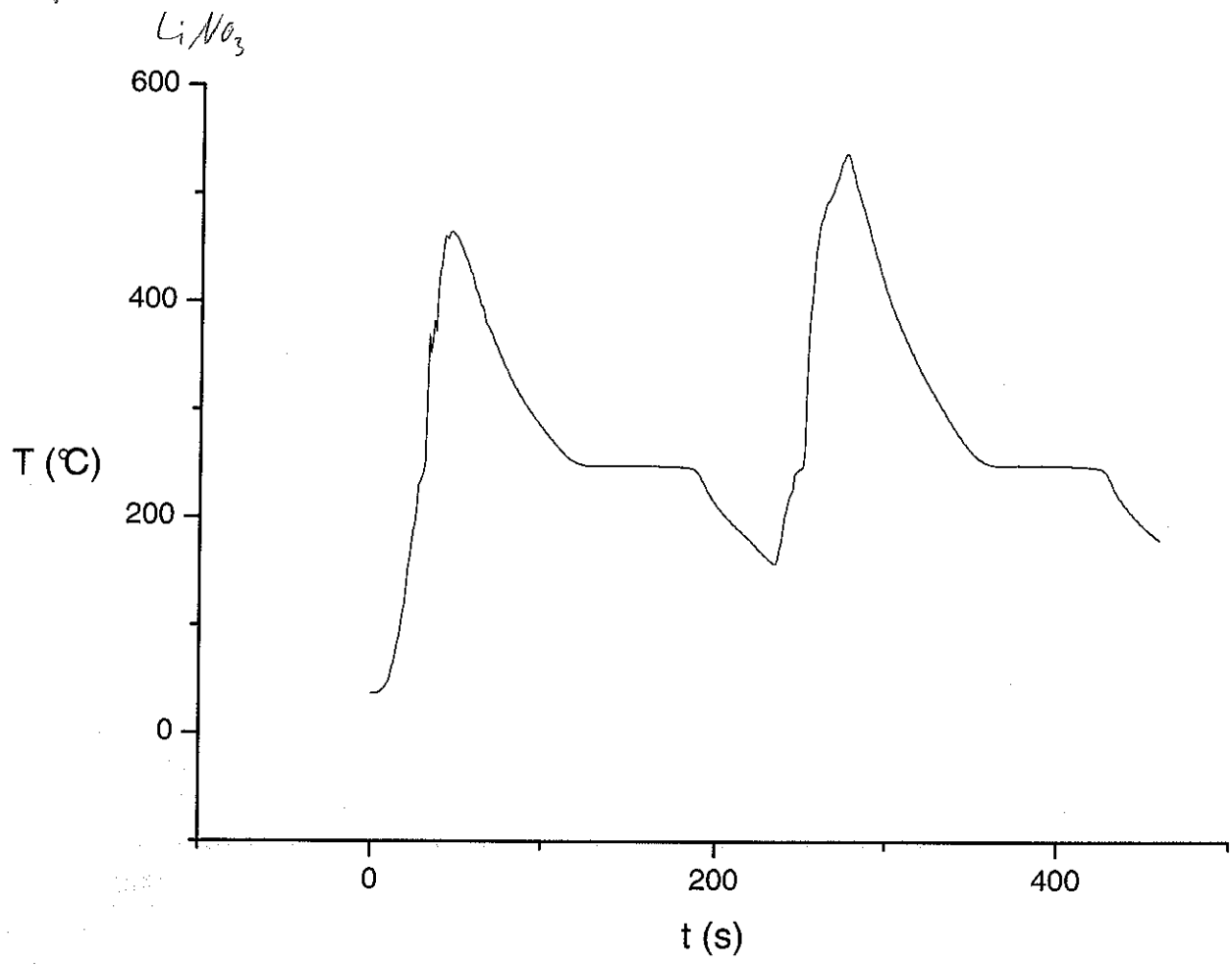


Plot 2.

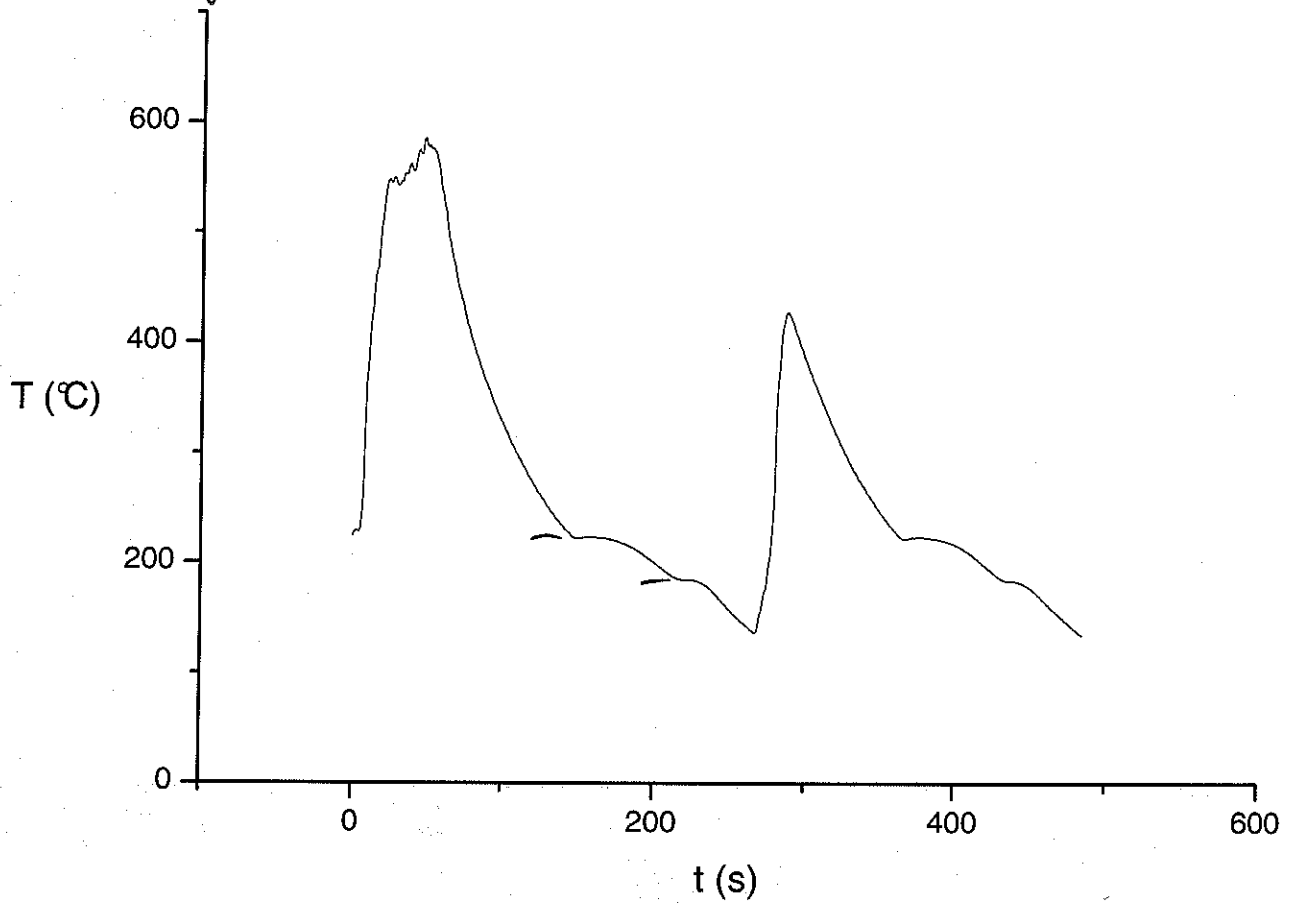
Offset: 7,28 K



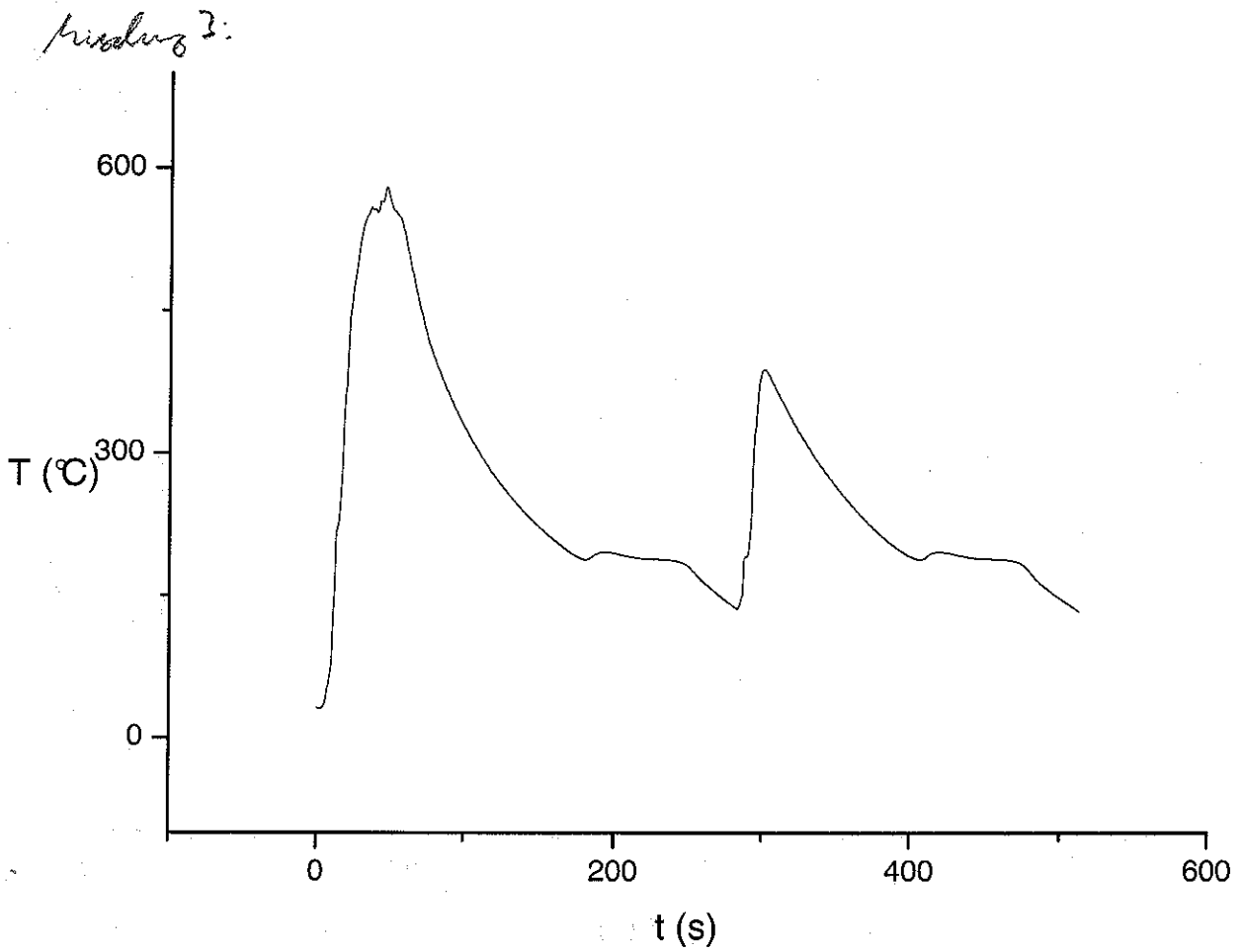
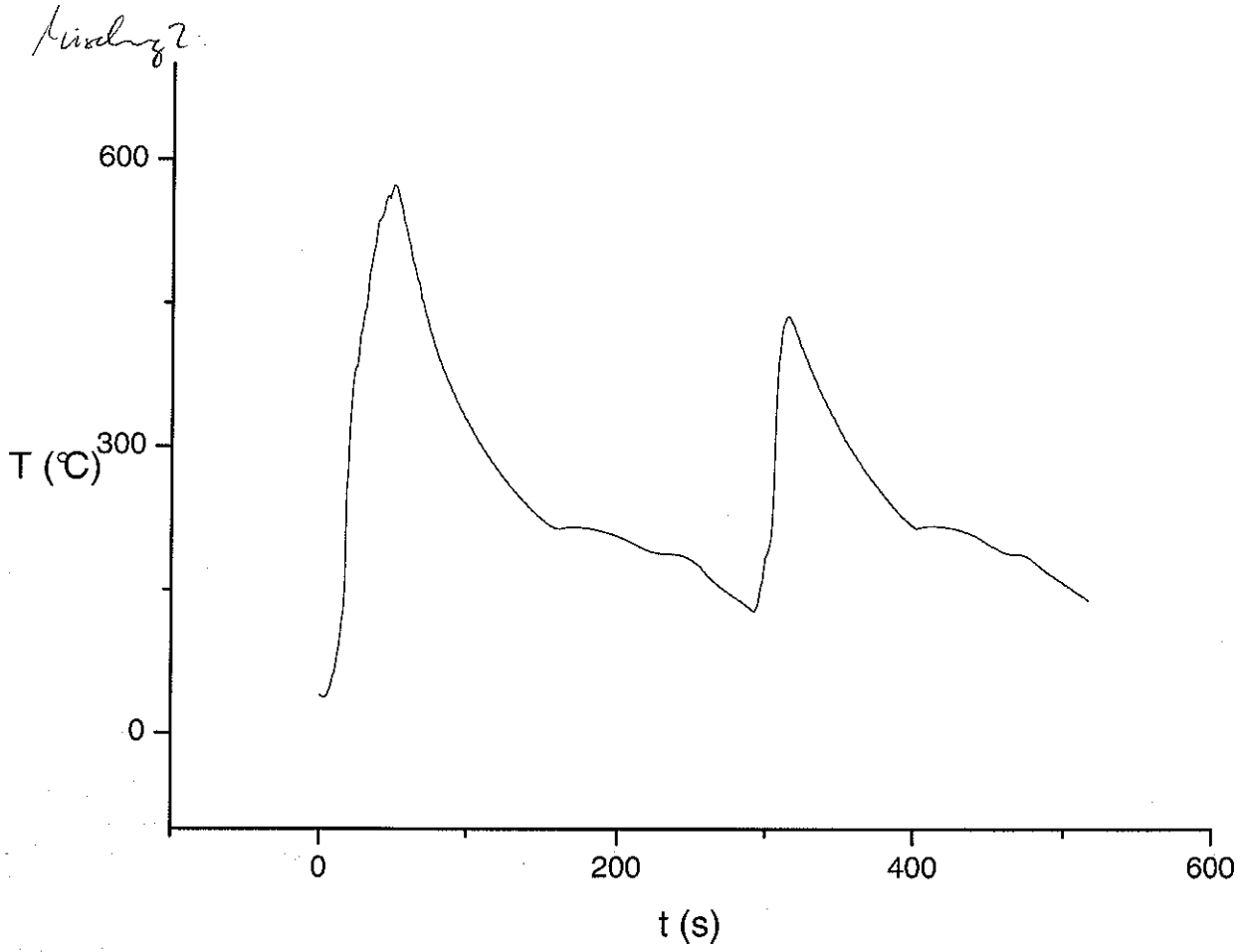
Abkühlkurve 1/4:



Mischung 1:

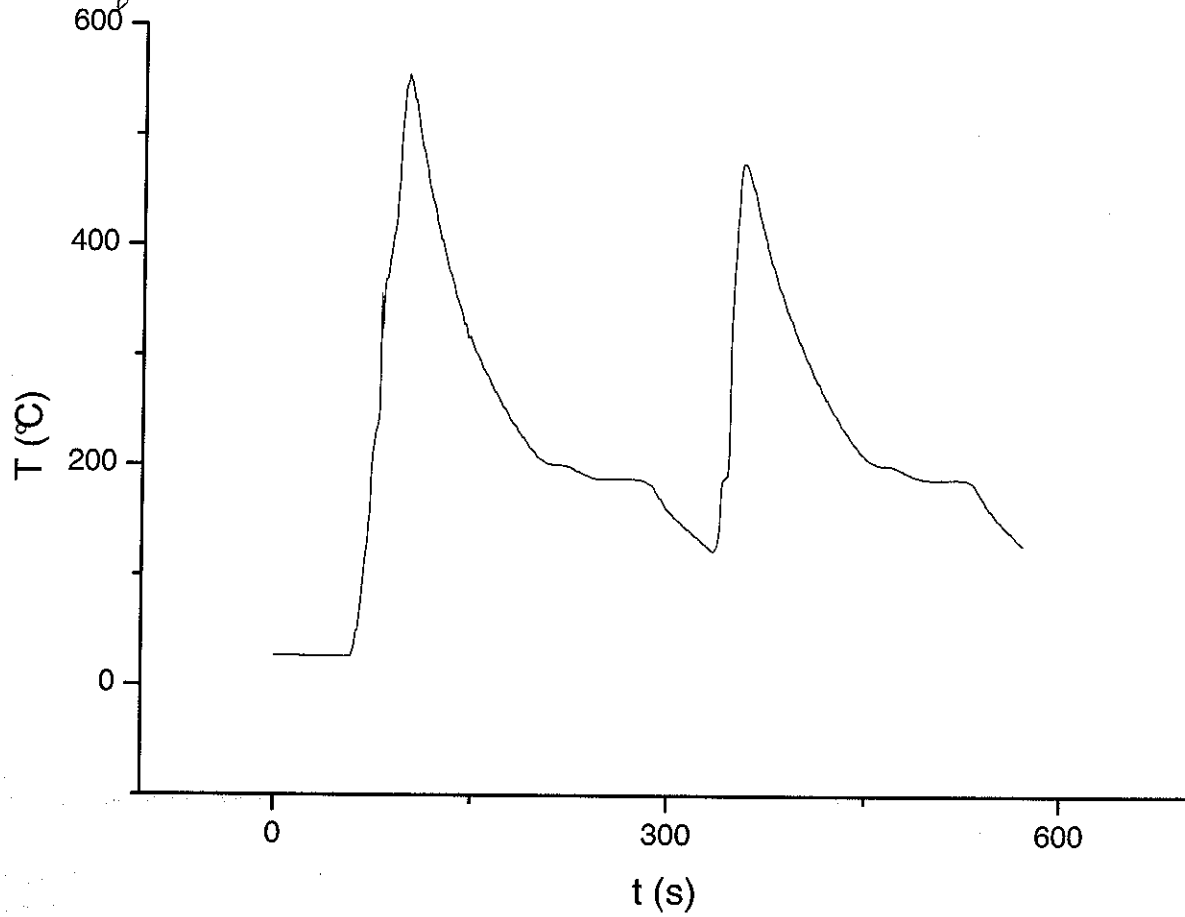


Abkühlkurve 2/4:

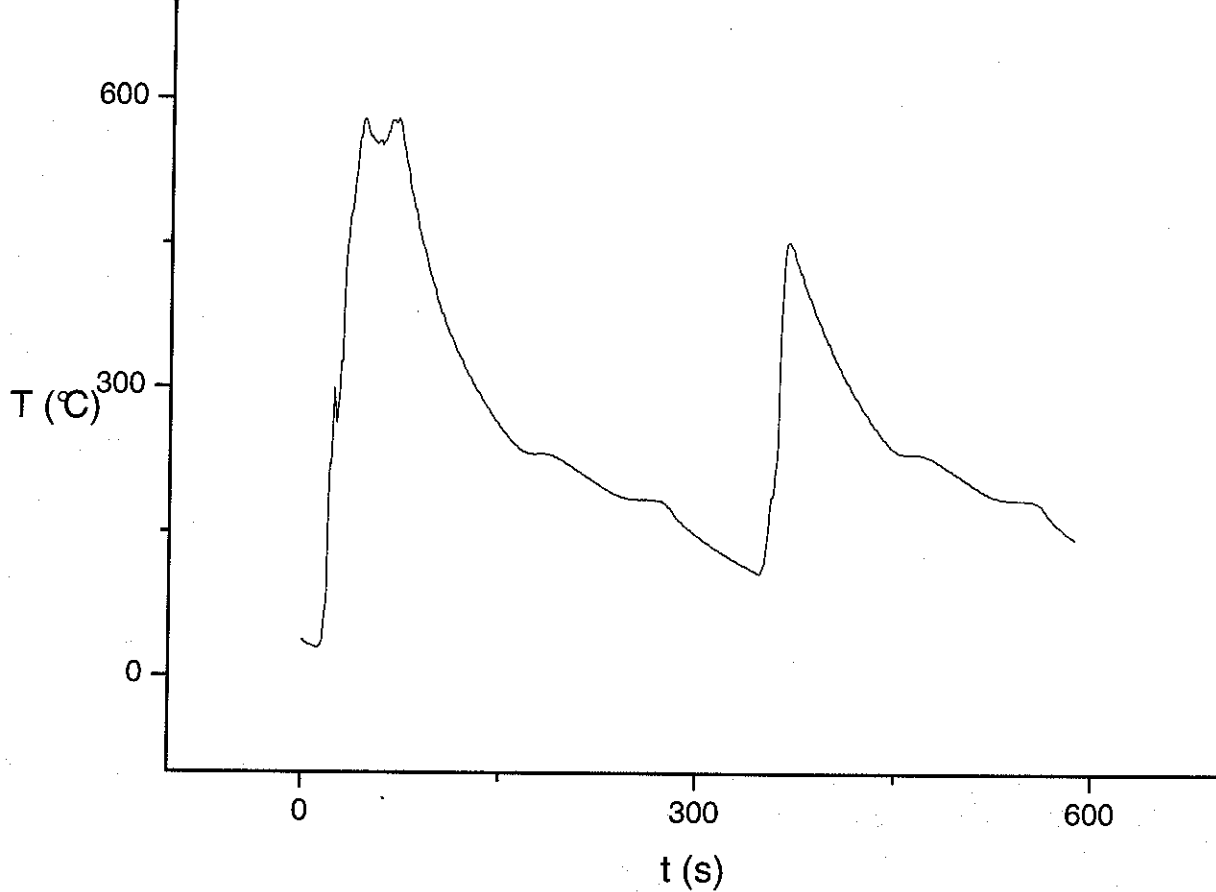


Alkoholwasser 3/4:

Mischung 4:

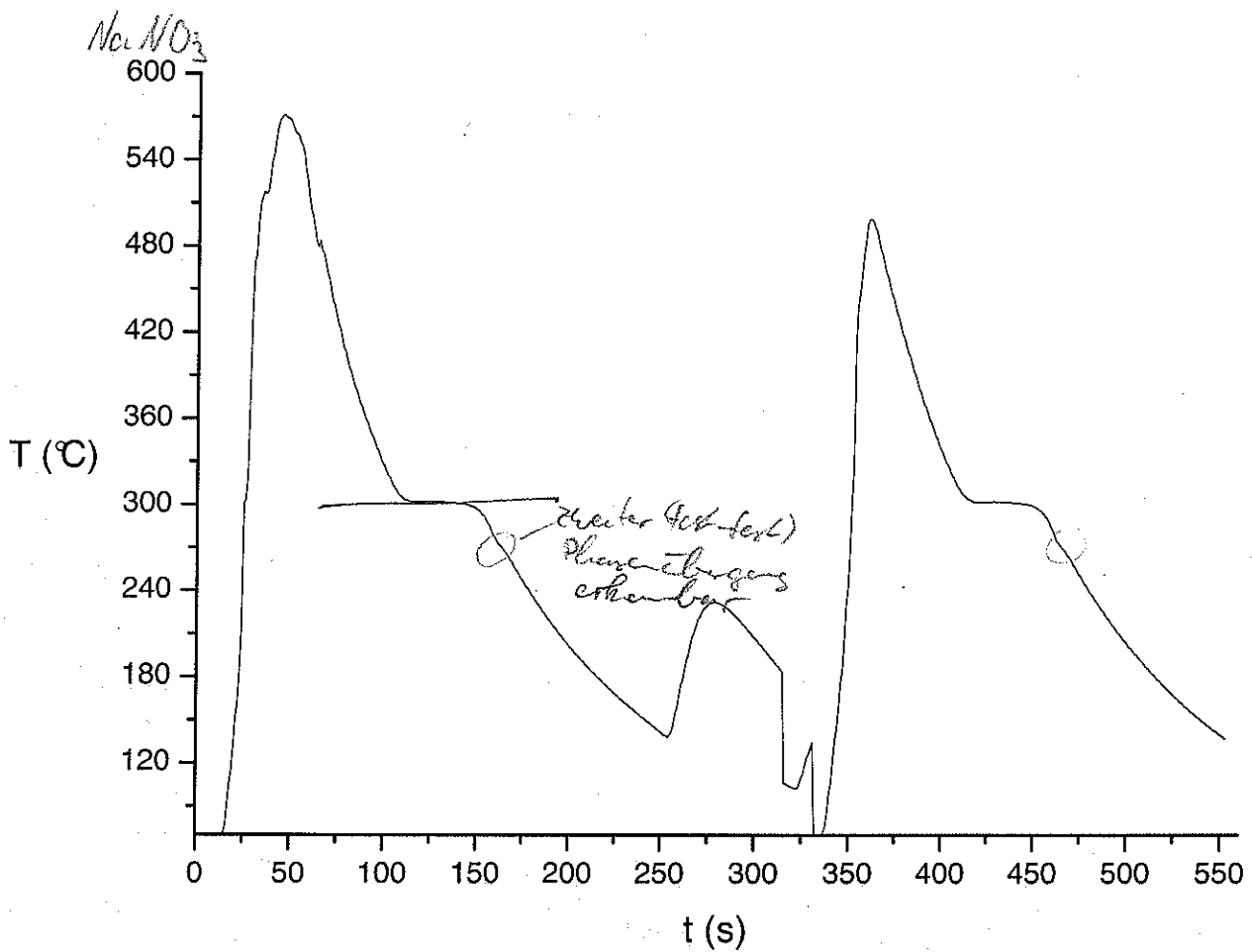
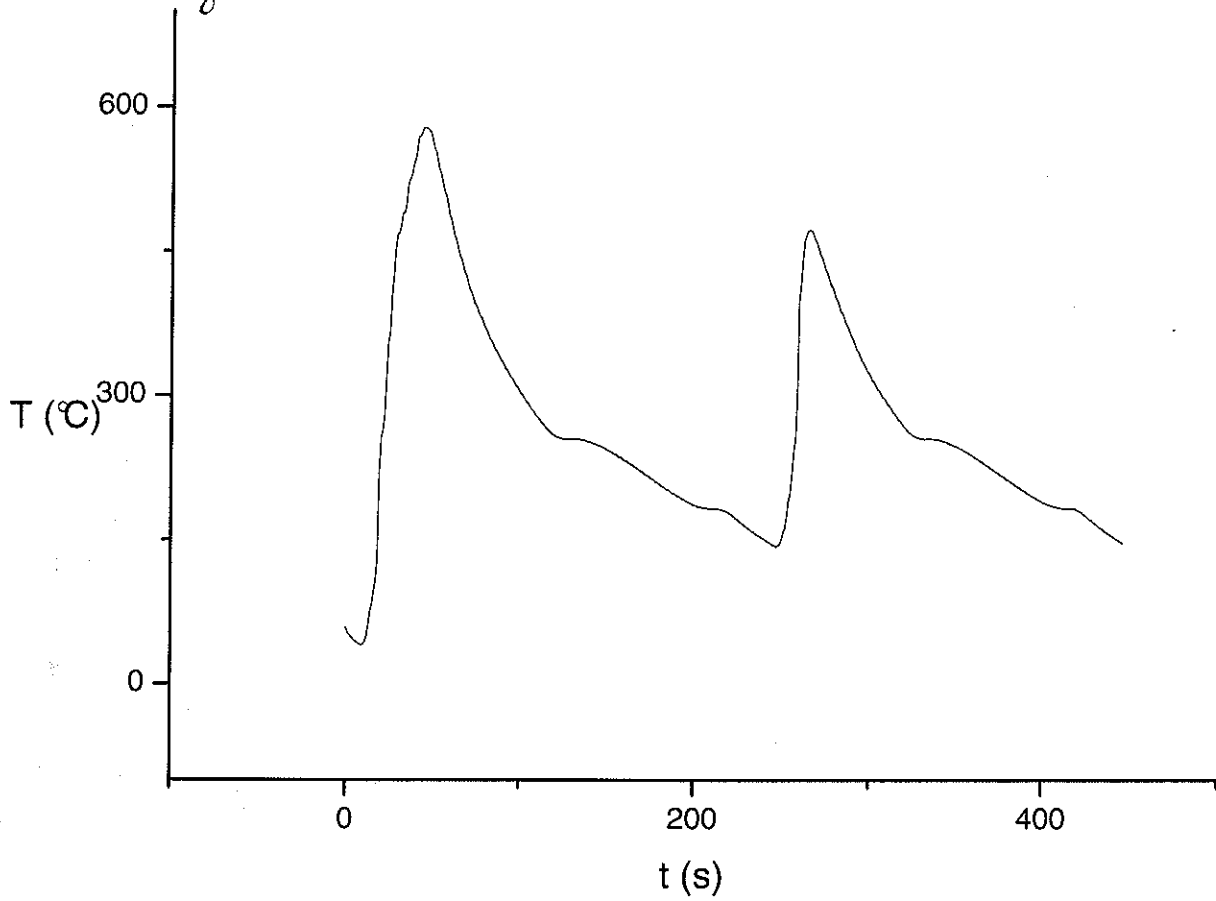


Mischung 5:



Alkoholthermometer 4/4:

Abbildung 6:



Neue Auswertung:

Wie schon zuvor wurde dem systematischen Fehler der Temperaturmessung entgegen gewirkt, indem die mittlere Abweichung von gemessener Schmelztemperatur der Reinstoffe und Literaturwert auf die Messwerte aufaddiert wurde.

Dieser Offset beträgt $4,34 \text{ K}$.

Als Temperaturfehler ΔT wurde jetzt die Differenz von gemessener Schmelztemperatur der Reinstoffe plus Offset und Literaturwert angenommen. Es ergab sich:

$$\Delta T = 0,62 \text{ K}$$

In Tabelle 2 und 3 finden sich die aus den Plotkurven wie in der alten Auswertung beschriebenen bestimmten Temperaturren der Liquiduslinie, sowie die eutectische Temperatur. Diese Werte wurden dann in Plot 3 über X_{Pu} (s. Tabelle 1) aufgetragen. Der Plot ~~erweist~~ enthält außer dem theoretischen Verlauf des Phasendiagramms.

Man erkennt also einen Unterschied der Messung zur Theorie, welcher aber sicher nicht auf Messfehler, sondern Vereinfachungen in der Theorie zurückzuführen ist.

Am signifikantesten ist hier sicherlich die Nebenmessung $\alpha = X$, also Plutivität ist gleich Molbruch zu nehmen, es gilt sonst $\alpha = X \cdot \gamma$ mit $\gamma \neq 1$ im Allgemeinen.

Auch das offensichtlich nicht konstante Verhalten der bestimmten eutectischen Temperatur der einzelnen Mischungen lässt darauf schließen, dass man in der Theorie Prozesse auf molekularer Ebene vernachlässigt.

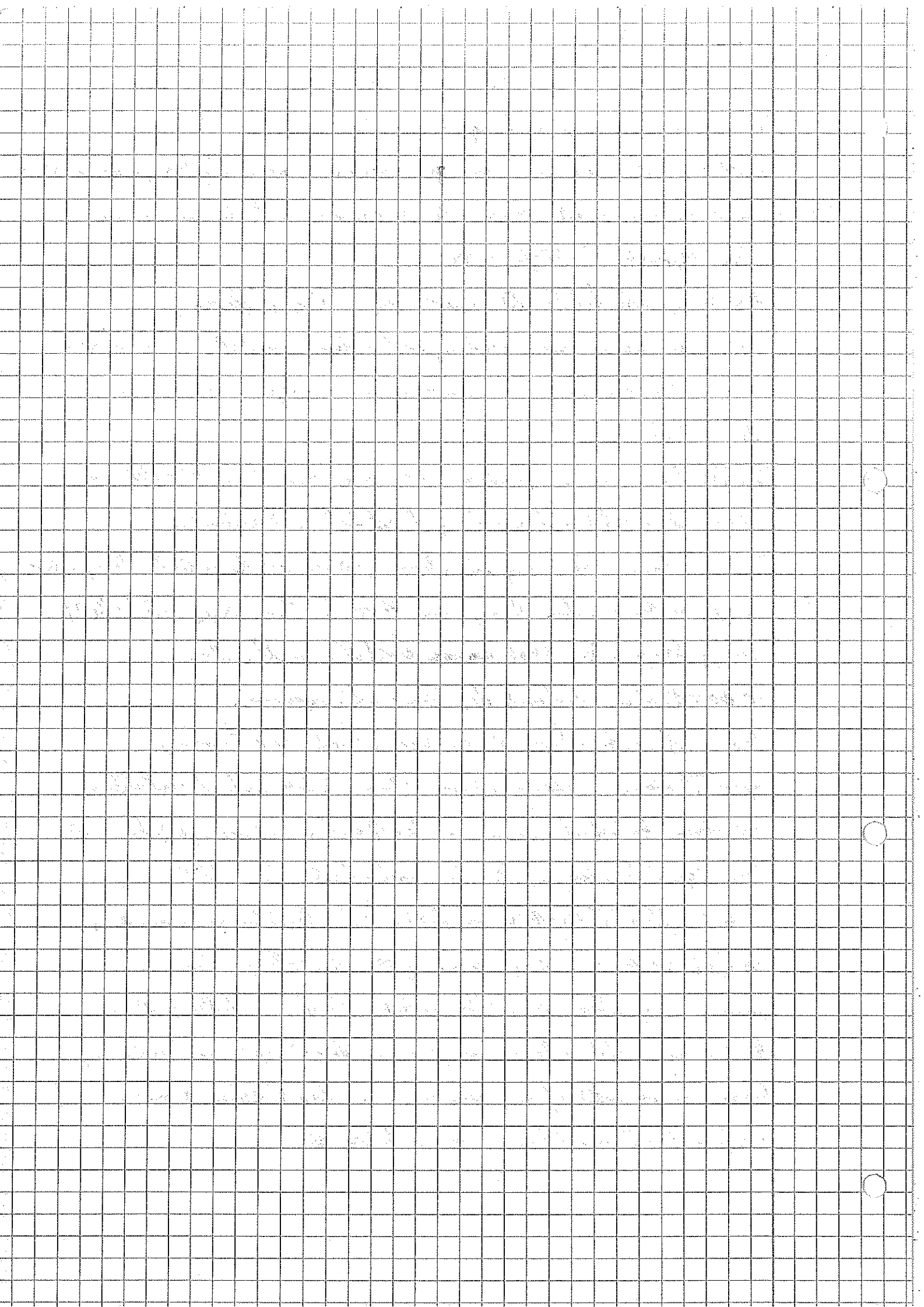


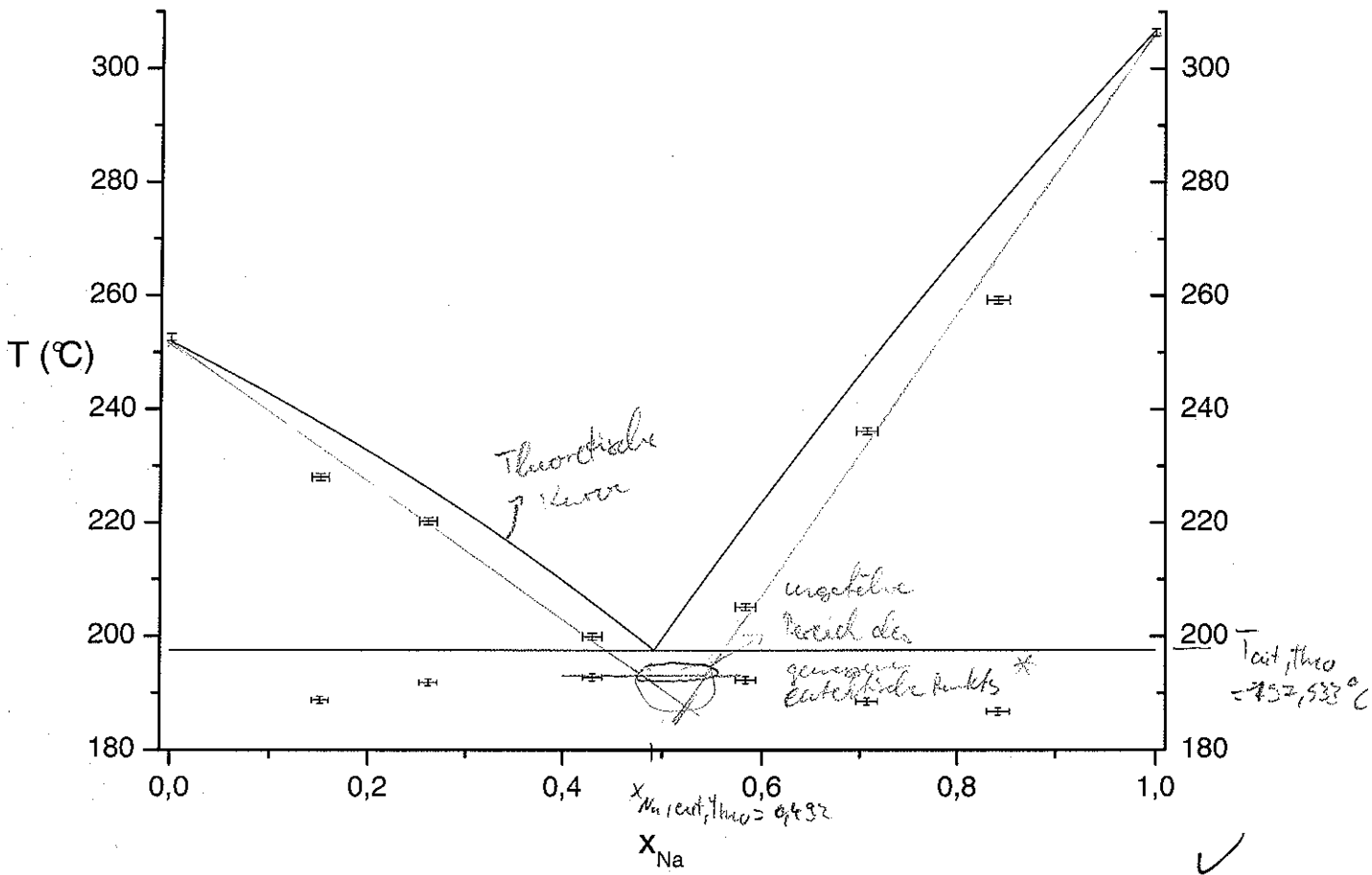
Tabelle 2: Temperaturen der Liquiduskurve

Stoff:	Werte 1 [°C]:	Werte 2 [°C]:	Mittelwert [°C]:	Offset [°C]:
LiNO ₃ :	248,069565	248,410526	248,240046	252,618746
Mischung 1:	223,516667	223,74	223,628333	228,007033
Mischung 2:	215,325	216,385714	215,855357	220,234057
Mischung 3:	195,5	195,625	195,5625	199,9412
Mischung 4:	201,3	200,266667	200,783333	205,162033
Mischung 5:	231,7	231,8	231,75	236,1287
Mischung 6:	254,875	254,88	254,8775	259,2562
NaNO ₃ :	301,990909	302,014286	302,002597	306,381297

Tabelle 3: Eutektische Temperatur

Stoff:	Werte 1 [°C]:	Werte 2 [°C]:	Mittelwert [°C]:	Offset [°C]:
Mischung 1:	184,757143	184	184,378571	188,757271
Mischung 2:	187,65	187,3	187,475	191,8537
Mischung 3:	188,683333	188,1	188,391667	192,770367
Mischung 4:	188,116667	187,7125	187,914583	192,293283
Mischung 5:	184,2	184,066667	184,133333	188,512033
Mischung 6:	182,271429	182,5	182,385714	186,764414

Plot 3.



* Roggenaus Bestimmung des Eutektischen Punktes durch
 Messung, wobei in dem Bereich des ungetriggerten Bereichs des Eutektischen Punktes
 die Temperatur nicht abgelesen werden kann.