

Versuch 4: Differential-Thermoanalyse durchgeführt am 02.06.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, das Schmelzdiagramm des binären Systems Sn/Bi mit Hilfe einer DSC-Apparatur aufzunehmen sowie die Entropieänderung beim Ordnungs-/Unordnungsübergang in festem KSCN bei 140 °C zu bestimmen und mit dem statistischen Wert zu vergleichen.

Theoretischer Hintergrund:

Ein Zweikomponenten-Schmelzdiagramm ist eine Auftragung der Zusammensetzung eines Festkörpers als Funktion seiner Temperatur. Die Grenzlinien der Phasenübergänge ergeben Gebiete verschiedener Zusammensetzung des Stoffes; so befindet sich oberhalb der Kurve die Schmelze. Man bezeichnet die oberste Kurve als **Liquiduskurve**, unterhalb welcher sich eine feste Phase abzuscheiden beginnt. Die unterste Kurve heißt **Soliduskurve**, da es unter ihr nur eine feste Phase gibt. Das Gebiet zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve beschreibt ein gleichzeitiges Vorliegen von flüssiger und fester Phase. Analog zu Siedediagrammen kann die Zusammensetzung eines Stoffes bei einer bestimmten Temperatur mit Hilfe horizontaler Linien abgelesen werden. Das Pendant zum Azeotrop im Siedediagramm stellt das *Eutektikum* im Schmelzdiagramm dar, es ist dieses der Schnittpunkt von Liquidus- und Soliduskurve. An diesem Punkt scheiden sich beim Abkühlen Kristallite von beiden Komponenten ab, und es kommt **nicht** zur Bildung von Mischkristallen.

Im beschriebenen Versuch bedient man sich der sogenannten Differential-Thermoanalyse, deren Wirkprinzip darauf beruht, dass beim Erhitzen einer Probe mit einer inerten Referenzprobe im Falle des Schmelzens die Temperatur der Probe verglichen zur Referenz zurückbleibt, da ja Schmelzwärme verbraucht wird. Anhand des Temperaturunterschiedes beim Erhitzen kann das Schmelzdiagramm erstellt werden; hierzu verwendet man einen vom Computer erstellten Plot der Ofentemperatur und des Temperaturunterschiedes der Probe. Sofern in diesem Plot ein Peak auftritt, ist die Soliduskurve erreicht, und sollte ein weiterer folgen, befindet sich man an der Liquiduskurve.

Zu Ordnungs-/Unordnungsübergängen:

In diesem Versuch wird festes Kaliumrhodanid KSCN betrachtet; es soll die Übergangsentropie für die lineare Ausrichtungsinversion des SCN⁻-Ions bestimmt werden, welche sich nach der statistischen Definition der Entropie wie folgt erwarten ließe:

$$\Delta S = R \cdot \ln(2)$$

Man würde also eine Übergangsentropie von 5,76 J / (K*^{mol}) erwarten .
(R = 8,3145 J / (K*^{mol}))

Durchführung:

Gemäß der Anweisung im Praktikumsskript werden die jeweiligen Proben aus den verschiedenen Sn-Bi-Legierungen erhitzt und wieder abgekühlt. Die graphische Auswertung erfolgt mit Hilfe eines an den Ofen angeschlossenen Computers (Ausdrucke siehe Anhang). Ferner wurde eine KSCN-Probe von 40 auf 160 °C erhitzt und wieder abgekühlt.

Auswertung:

Um die Atomprozent Bismut aus den gewichtsprozentualen Angaben zu errechnen, verwendet man den Zusammenhang

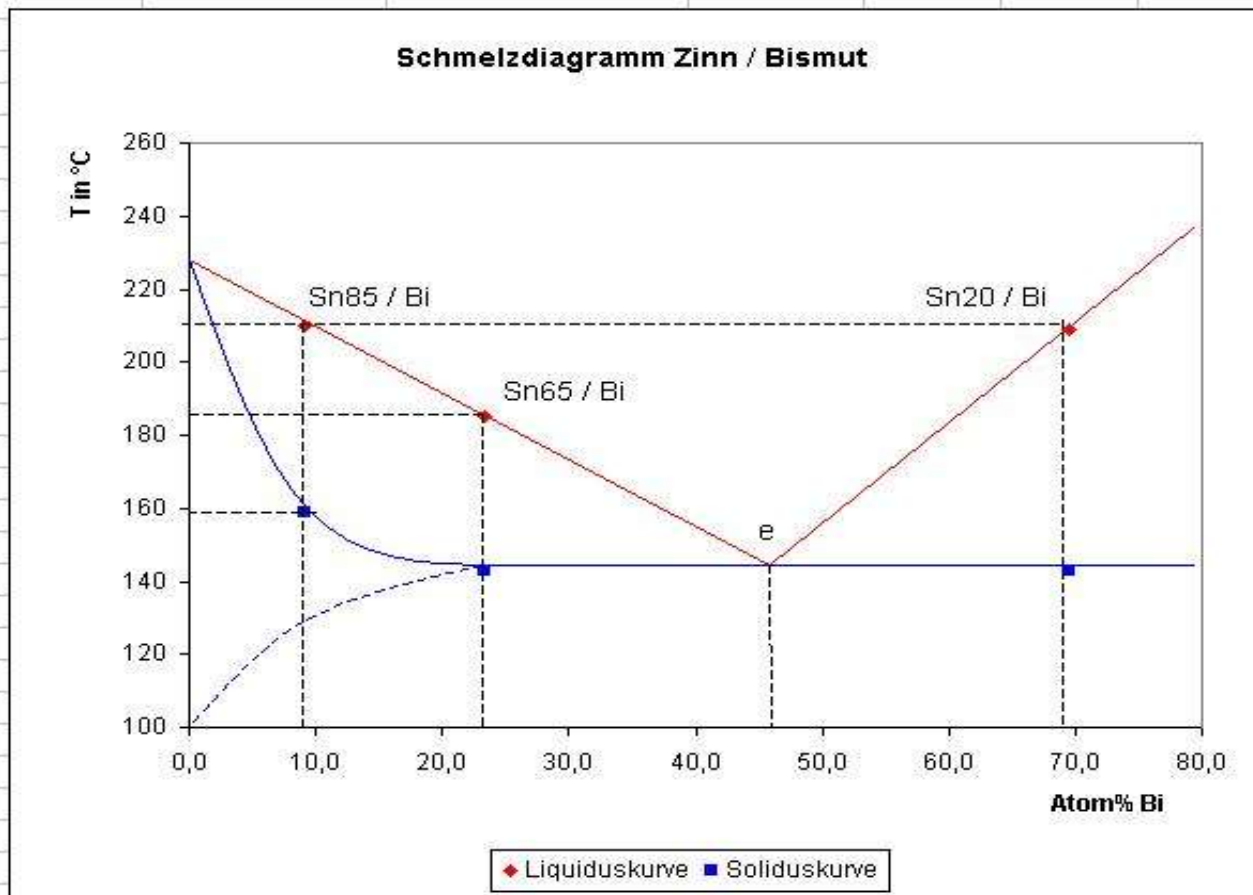
$$\text{atom \% Bi} = 100/1 + \frac{A_{\text{Bi}}}{A_{\text{Sn}}} \cdot \left(\frac{100}{\text{mass \% Bi}} - 1 \right)$$

mit A als den Atomgewichten der Nuklide.

Nach Fahren aller Meßreihen und Erhalten der gesamten Computerausdrucke werden die Temperaturen der Phasenübergänge und die entsprechenden Atomprozent Bismut in einen Graphen eingetragen und somit das Schmelzdiagramm für Sn/Bi erstellt. Der Punkt **e** stellt das **Eutektikum** dar, welches durch den Computer extrapoliert wurde.

Messdaten aus dem DSC

Ligierung	Festpunkt in °C	Schmelzpunkt in °C	Atom % Bi
Sn 20 / Bi	143	209	69,4
Sn 65 / Bi	143	185	23,4
Sn 85 / Bi	159	210	9,1



Um nun die molare Schmelzenthalpie von Sn und Bi zu bestimmen, vergleicht man das Gewicht des Papiers unter den Kurven mit dem der Indium-Referenzkurve (die molare Schmelzenthalpie von In ist bekannt, sie beträgt 28,43 J/g), **indem man das Papiergewicht pro Gramm Substanz errechnet und durch das Papiergewicht pro Gramm Indium dividiert.**

Da beim KSCN der Übergangsbereich sehr breit ist, wurde er in mehrere Abschnitte unterteilt. Man berechnet die Entropieänderung beim Übergang Ordnung/Unordnung über die Formel

$$\Delta S = \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

und erhält so einen Wert für die Entropieänderung $dS = 5,907 \text{ J/Kmol}$, woraus sich eine Verteilung der Ionen im ungeordneten Zustand relativ zum geordneten von

$$\frac{W_1}{W_2} = 2,035$$

ergibt. Dies deckt sich gut mit dem theoretischen Wert von 2! (Grund: In der geordneten Phase gibt es nur eine Ausrichtungsmöglichkeit für das Rhodanid-Ion, in der ungeordneten jedoch 2, woraus sich das Verhältnis Ungeordnet : Geordnet von 2 erwarten lässt.)

Hier die Tabelle mit den Meßergebnissen:

<u>Schmelzenthalpie Zinn</u>						
M (Papier Indium) [g]	M (Indium)	M (Zinn)	M (Papier Zinn)	J / g Papier	Schmelzenthalpie [J/g]	
0,0213	0,0109	0,0055	0,0245	14,549	64,808	
<u>Schmelzenthalpie Bismut</u>						
M (Papier Indium) [g]	M (Indium)	M (Bismut)	M (Papier Bismut)	J / g Papier	Schmelzenthalpie [J/g]	
Bismut-20						
0,0125	0,0109	0,0131	0,0360	24,791	68,128	
Bismut-65						
0,0159	0,0109	0,0131	0,0453	19,490	67,396	
<u>Ordnungs / Unordnungsübergang KSCN</u>						
M (Papier Indium) [g]	M (Indium)	M (KSCN)	Temp [K]	M (Papier KSCN)	H/T	
0,0646	0,0109	0,0126	375,2	0,0043	0,4240	
0,0646	0,0109	0,0126	393	0,0040	0,3766	
0,0646	0,0109	0,0126	400,2	0,0086	0,7950	
0,0646	0,0109	0,0126	408,5	0,0476	4,3110	
					Summe=dS [J/K mol]	
					5,9065	
W1/W2 =		2,0347834				

v.d.Hoff
Wagner