

Protokoll zu

Versuch 4: Schmelzdiagramme**1. Versuchsziel**

Es soll das Schmelzdiagramm des binären Systems Zinn/Bismut mit einer DSC-Apparatur bestimmt werden, des weiteren soll der in festem KSCN bei 140°C auftretende Ordnungs-/Unordnungsübergang bestimmt und mit dem literarischen Wert verglichen werden.

2. Theoretische Grundlagen**a) zu Schmelzdiagrammen**

Bei einem einfachen Schmelzdiagramm wird die Schmelztemperatur eines bestimmten festen Mehrkomponentensystems (Mischkristalle) sowie die Gefrieretemperatur der hierbei entstehenden flüssigen Phase gegen die Zusammensetzungen der jeweiligen Phasen aufgetragen. Der Druck wird hierbei als konstant angenommen.

Es wird ein Diagramm erhalten, welches eine linsenförmige Gestalt aufweist.

Die obere Linsenkurve bezeichnet man als Liquiduskurve, die untere als Soliduskurve.

Zeichnet man nun an einem beliebigen Punkt auf der Molenbruch-Achse eine senkrecht zu dieser liegende Gerade **a**, so gibt der Schnittpunkt dieser Gerade mit der Soliduskurve die Temperatur an (= der auf entsprechender Höhe liegende Ordinatenabschnitt), ab welcher die binäre Lösung mit dem hier vorliegenden Mischungsverhältnis schmilzt. Verbindet man diesen Schnittpunkt auf der Soliduskurve mit dem auf derselben Ordinaten-Höhe liegenden Punkt der Liquiduskurve (= parallele Gerade zur Molenbruch-Achse = Konode), und geht von dort aus wieder senkrecht nach unten bis zum Schnittpunkt **a'** mit der Molenbruch-Achse, so erhält man die entsprechende Zusammensetzung des entstandenen flüssigen Phase.

Verlängert man die Gerade **a** bis zum Schnittpunkt **e'**, so gibt dieser die Temperatur an, ab welcher die feste Mischphase vollständig geschmolzen ist und deren flüssige Phase wieder dieselbe Zusammensetzung wie die feste Phase besitzt.

Zeichnet man durch **e'** wieder eine Konode, so würde das Lot, ausgehend von deren Schnittpunkt **e** mit der Soliduskurve, auf die Molenbruch-Achse die Zusammensetzung der festen Phase angeben, insofern sie noch existieren würde.

Betrachtet man wieder die Zusammensetzung **a** der Mischkristalle und bewegt sich von diesem Punkt ausgehend bis zum Punkt **b**, so zerfallen die bei dieser Temperatur vorliegenden Mischkristalle in Flüssigkeit der Zusammensetzung **c** und Mischkristalle der Zusammensetzung **d**. Das Verhältnis **bc/bd** entspricht dann dem Verhältnis fest/flüssig für diese Mischung. Der Unterschied zwischen Siedediagrammen und Schmelzdiagrammen besteht darin, dass bei Schmelzdiagrammen noch wesentlich kompliziertere Formen vorliegen können, vgl. Abb.1-12 in der Versuchsvorschrift.

b) Ordnungs-/Unordnungsübergänge

Bei Temperaturerhöhung eines Stoffes kann es durch Änderungen der Modifikation zu Ordnungs-/Unordnungsübergängen kommen (z.B. Curiepunkt des Eisens, β -Messing, Silberjodid, KSCN).

Beim KSCN können durch Temperaturerhöhung die SCN-Ionen ständig ihre Orientierung um 180° ändern. Die Entropie kann dann nach der Formel

$$S = k \ln W$$

berechnet werden.

k ist hierbei die Stefan-Boltzmannkonstante

Daraus folgt eine molare Umwandlungsentropie von

$$\Delta S = R \ln 2 - R \ln 1 = R \ln 2$$

R ist die ideale Gaskonstante, die man aus $k N_A$ erhält.

3. Theoretische Grundlagen zum Experiment

Um ein Schmelzdiagramm aufnehmen zu können, verwendet man heute die sogenannte Differential – Thermoanalyse DTA bzw. die verbesserte Version des DSC (Differential Scanning Calorimetry). Die Bestimmung beruht darauf, dass die zu analysierende Probe mit einer Referenzprobe, welche einen höheren Schmelzpunkt haben muss, als die zu untersuchende Probe, in einem Heizgerät zusammen gegeben werden. Wird nun die Temperatur erhöht, erhitzen sich beide Proben solange gleichmäßig, bis die Analyseprobe schmilzt. Durch den hierbei auftretenden endothermen Effekt wird Energie aus der Umgebung aufgenommen und somit die Temperatur der Probe erniedrigt. Die Referenzprobe jedoch besitzt nach wie vor dieselbe Temperatur, wodurch sich eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben bestimmen lässt. Zeichnet man die Temperaturdifferenz über den ganzen Heizvorgang hinweg in einem Diagramm auf, so gibt es mehrere Möglichkeiten, wie der Verlauf der aufgezeichneten Kurve aussehen kann:

im Falle eines Eutektikums ergibt sich ein mit einer Reinsubstanz identischer Verlauf, d.h. man erkennt einen deutlichen „Aus Schlag“ im Diagramm, welcher dadurch zustande kommt, dass ab der Schmelztemperatur mit einem Mal alle Substanz in den flüssigen Zustand übergeht.

Geht die Probe in ein Zweiphasensystem von eutektischer Schmelze und Mischkristallen über, so ergibt sich zunächst ein intensiver Zacken für diese starke Umsetzung, und anschließend eine langsam ansteigende Kurve, welche erst dann abfällt, wenn der verbliebene Anteil der Mischkristalle vollständig in Schmelze übergegangen ist.

Schmilzt die Probe auf ganz „normale Weise“, so geht ab einer bestimmten Temperatur eine kleine Menge Mischkristalle in Schmelze über (erreichen der Soliduskurve), und die restliche Menge an Mischkristallen schmilzt mit weiterem Temperaturanstieg bis zum Erreichen der Liquiduskurve, bei welcher nun keine festen Mischkristalle mehr vorhanden sind.

Deshalb ergibt sich in einem solchen Fall auch wieder eine langsam ansteigende Kurve, die dann relativ plötzlich abfällt.

4. Auswertung, Ergebnisse

Folgende Proben wurden durchgemessen:

Probe	Sn85/Bi	Sn65/Bi	Sn20/Bi	KSCN/leer	ln/leer	ln/leer
Start T. °C	80	80	80	40	140	140
End T °C	350	350	350	160	170	170
°C / min.	15	15	15	10	10	15

Der Wert links vom Schrägstrich bei der Probenbezeichnung gibt die Zusammensetzung der Probe an, z. B. Sn85: 85 % Sn, 15 % Bi, rechts vom Schrägstrich steht die Referenzprobe. Fälschlicherweise wurde im Versuch bei Sn65 als Referenz Bi, und nicht Sn, hergenommen. Folglich kann die 2. Aufgabe (Bestimmung der Schmelzenthalpie von Sn und Bi nur für Bi ausgeführt werden, siehe unten!).

Es soll zunächst das Schmelzdiagramm von Zinn / Bismut erstellt werden. Hierzu werden auf der Ordinate die jeweiligen Schmelztemperaturen gegen die Atomprozent Bismut auf der Abszisse aufgetragen.

Die Atomprozent berechnen sich nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} \text{Atom \% Bi} &= 100 / (1 + A_{\text{Bi}} / A_{\text{Sn}} (100 / \text{Gew.\% Bi} - 1)) = \\ &= 100 / (1 + 208,98 / 118,71) (100 / n \% \text{ Bi} - 1)) = \dots \end{aligned}$$

für Sn85: für Sn65: für Sn20:
9,1 % Bi 23,8 % Bi 69,4 % Bi

Ergebnisse der Messungen:

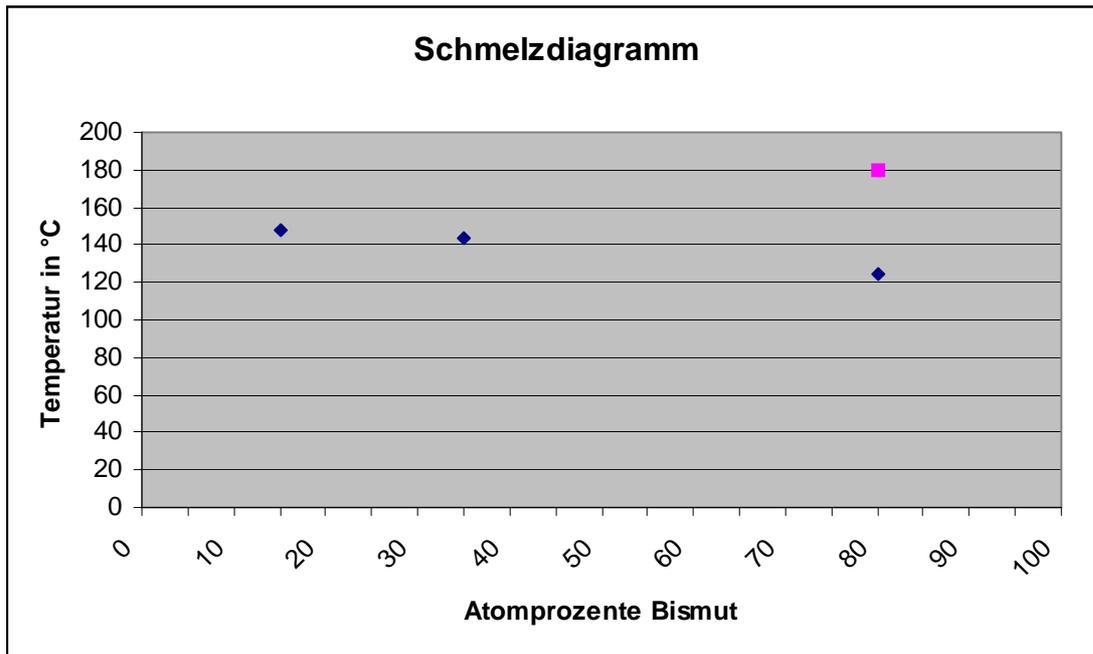
Sn85:
Ein Ausschlag bei 148 °C ⇒ Eutektikum

Sn65:
Erster, kleiner Ausschlag bei 120 °C, zweiter großer Ausschlag bei 144 °C.
Der erste Ausschlag kann nicht erklärt werden (und wird deshalb bei der Erstellung des Diagramms nicht berücksichtigt), der zweite Piek könnte ein zweites Eutektikum markieren.

Sn20:
Erster Ausschlag bei 120 °C, dann eine langsam ansteigende Kurve mit plötzlichem Abfall
⇒ Zweiphasenumwandlung

Siehe nächste Seite für Schmelzdiagramm!

Schmelzdiagramm (bei drei Messwerten mehr raten als wissen....):



Des weiteren soll die Schmelzenthalpie von Sn und Bi berechnet werden (nur für Bi möglich, da Fehler beim Versuch, siehe oben!):

Die Schmelzenthalpie für Indium ist bekannt und beträgt 28,43 J/g.

Durch Ausschneiden der Fläche unter der Indiumkurve und abwiegen erhält man somit eine geeichte Größe, an Hand derer man die Schmelzenthalpie von Bi berechnen kann, indem man auch hier die Fläche unter der Kurve ausschneidet, abwägt und in Referenz zur Indiumkurve setzt.

Masse Indium-Fläche: 0,340 g
 Masse Bi-Fläche : 0,025 g

$$\Rightarrow \text{Schmelzenthalpie Bi} = 28,43 \cdot (0,025/0,340) \text{ J/g} = 2,09 \text{ J/g} = 436,77 \text{ J/mol}$$

Siehe auch Diagramm mit Eichgerade auf der nächsten Seite!

Vorsicht: nicht maßstabsgetreu, da sonst Diagramm viel zu groß wäre!

Als letztes soll die molare Entropieänderung beim Ordnungs-/Unordnungsübergang im KSCN bestimmt werden. Das Signal wurde hierzu in zwei Bereiche unterteilt.

Das Verfahren zur Bestimmung der zugehörigen Enthalpieänderungen verläuft analog obiger Berechnung, so dass folgt:

$$\begin{aligned} \text{Bereich 1: } \Delta H &= 32,6 \text{ J/g} = 97,188 \cdot 32,6 \text{ J/mol} = 3168,33 \text{ J/mol} \quad (\text{entspricht } 0,39 \text{ g Fläche}) \\ \text{Bereich 2: } \Delta H &= 7,52 \text{ J/g} = 97,188 \cdot 7,52 \text{ J/mol} = 730,85 \text{ J/mol} \quad (\text{entspricht } 0,09 \text{ g}) \end{aligned}$$

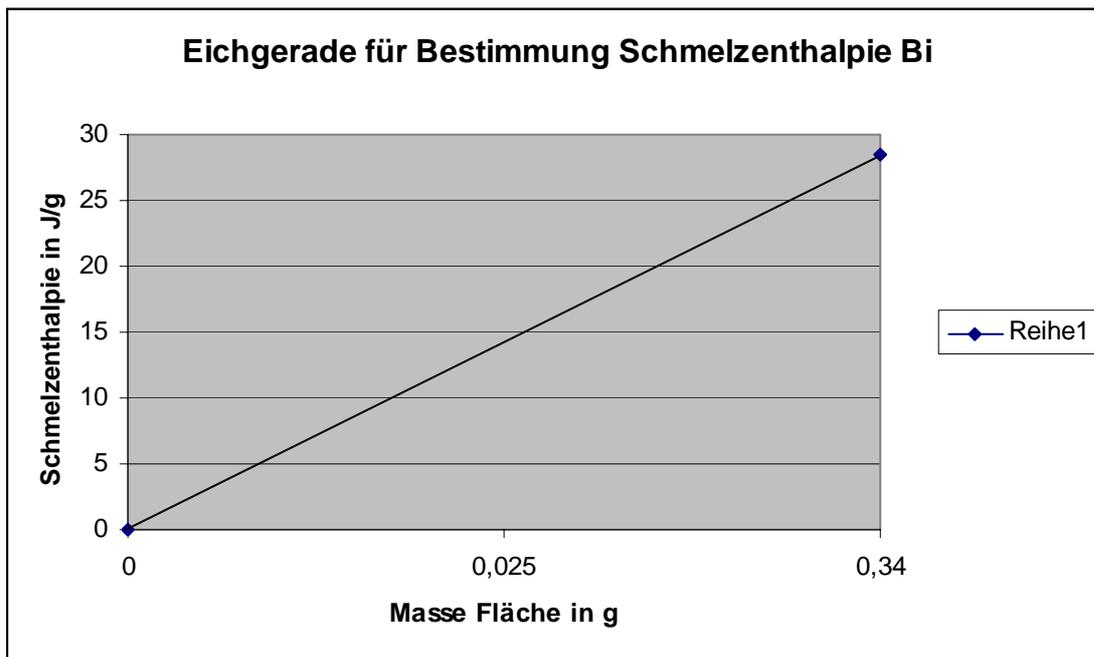
$$\Delta S = \sum_i \Delta H_i / T_i = (3168,33 \text{ J/mol}) / 315 \text{ K} + (730,85 \text{ J/mol}) / 393 \text{ K} = 11,92 \text{ J / mol K}$$

Hieraus lässt sich das Verhältnis der thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten berechnen:

$$\Delta S = R \ln x - R \ln y = R \ln x/y$$

$$\Rightarrow \ln x/y = \Delta S / R = 1,43 \Rightarrow x/y = 4,19$$

Um den tatsächlichen Wert von 2 zu erhalten, müsste $\Delta S = \text{ca. } 5,82 \text{ J / mol K}$ betragen!



München, den 25.04.2004

Meyer Daniel

Atamer Abdullah