

Fortgeschrittenenpraktikum der Physik  
Universität Ulm

---

## Versuch 23 : Kalorimetrie

Versuchsbetreuer: Wolfgang von Soden  
Versuchsdurchführung: 25.4 und 2.5.2002

Dominik Fritz  
dominik.fritz@wirtschaftsphysik.de

Stefan Fischer  
stefan.fischer@wirtschaftsphysik.de

Gruppennummer: 529

17. Mai 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Definitionen und Begriffe</b>	<b>3</b>
1.1	Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	5
1.1.1	Erster Hauptsatz . . . . .	5
1.1.2	Zweiter Hauptsatz . . . . .	5
1.1.3	Dritter Hauptsatz . . . . .	5
1.2	Zustandsgrößen . . . . .	5
1.3	Thermodynamische Potentiale . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Was ist Kalorimetrie?</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Prinzipielle Wirkungsweise eines Kalorimeters</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Verschiedene Kalorimeter</b>	<b>7</b>
4.1	Kompensation durch Phasenumwandlung . . . . .	7
4.2	Kompensation durch elektrische Effekte . . . . .	8
4.3	Kompensation durch chemische Reaktionswärme . . . . .	8
4.4	Mischungskalorimeter . . . . .	8
<b>5</b>	<b>Messung von Temperaturen</b>	<b>8</b>
5.1	Thermometer . . . . .	9
5.2	Thermoelemente . . . . .	9
<b>6</b>	<b>DTSC-Kalorimeter</b>	<b>9</b>
<b>7</b>	<b>Phasenumwandlungen</b>	<b>11</b>
7.1	Phasenumwandlungen 1. Ordnung . . . . .	11
7.2	Phasenumwandlungen höherer Ordnung . . . . .	12
7.3	Phasendiagramm eines Einkomponentensystems . . . . .	12
7.4	Phasendiagramm binärer Systeme . . . . .	13
7.4.1	Ideale Lösungen ( $E_S = 0$ ) . . . . .	15
7.4.2	Eutektische und Peritekische Zustandsdiagramme . . . . .	16
<b>II</b>	<b>Versuchsbeschreibung</b>	<b>18</b>
<b>8</b>	<b>Kalibrierung des Kalorimeters</b>	<b>18</b>
<b>9</b>	<b>Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes und der Schmelzwärmen von Blei und Zinn</b>	<b>19</b>

	2
<b>10 Ermittlung des Phasendiagramms von Zinn-Blei Legierungen</b>	<b>19</b>
<b>III Versuchsauswertung</b>	<b>20</b>
<b>11 Kalibrierung des Kalorimeters</b>	<b>20</b>
11.1 Kalibrierung der Wärmestrommessung . . . . .	20
11.2 Temperaturkalibrierung . . . . .	20
<b>12 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von Blei</b>	<b>21</b>
<b>13 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von Zinn</b>	<b>22</b>
<b>14 Phasendiagramms der Blei-Zinn Legierung</b>	<b>23</b>
<b>IV Fehlerdiskussion</b>	<b>27</b>

## Teil I

# Theoretische Grundlagen

## 1 Definitionen und Begriffe

Unter einem System versteht man einen bestimmten räumlichen Bereich, der vom Rest des Universums durch, eventuell nur gedachte Grenzen, getrennt ist. Ist mit der Umgebung weder Austausch von Energie in irgendeiner Form noch von Materie möglich, spricht man von einem abgeschlossenen System. Ist nur Energieaustausch möglich, bezeichnet man dieses System als geschlossen. Beim sogenannten offenen System ist sowohl der Austausch von Materie als auch von Energie mit der Umgebung möglich. Die ungeordnete kinetische Energie der Moleküle eines Systems

$$\langle W \rangle_t = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_t = \frac{3}{2} kT \quad (1)$$

bezeichnet man als Wärmeenergie. Der letzte Teil der Gleichung folgt aus längeren statistischen Überlegungen.  $k$  ist die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Diese ist ein Maß für die Wärmeenergie. Betrachtet man ein makroskopisches System von zwei Körpern verschiedener Temperatur, so stellt man fest, dass sich die Temperaturen angleichen, wenn sich die beiden Körper berühren. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die Energiemenge, die der wärmere Körper abgibt, gleich derjenigen sein muss, die der kältere aufnimmt. Daraus ergibt sich

$$\Delta Q = cm\Delta T$$

wobei  $\Delta Q$  die übertragene Wärmeenergie,  $c$  die spezifische Wärmekapazität,  $m$  die Masse des betrachteten Körpers und  $\Delta T$  seine Temperaturdifferenz ist. Ein Teilchen kann sich in drei Raumrichtungen bewegen. Außerdem hat es die Möglichkeit zu rotieren und Moleküle können zusätzlich Eigenschwingungen entlang der Bindungsachse aufweisen. Diese Möglichkeiten Energie zu speichern nennt man Freiheitsgrade. Aus quantenmechanischen Überlegungen ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur die Schwingungsfreiheitsgrade und zum Teil auch die der Rotation "eingefroren" sind. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist also temperaturabhängig und somit auch die Fähigkeit eines Moleküls Energie aufzunehmen. Makroskopisch betrachtet ist dies der Anstieg der Wärmekapazität mit der Temperatur. Für Festkörper gilt über der Debye-Temperatur  $\theta_D$  das Gesetz von Dulong-Petit, wenn man annimmt, dass jedes Teilchen in einem Festkörper sechs Schwingungsmoden hat.  $C_{Mol}$  ist dabei die molare Wärmekapazität.

$$C_{Mol} \approx 3R = 25 \frac{J}{Kmol}$$

Für Temperaturen unter  $\theta_D$  zeigt Abbildung 1 grob den Verlauf der molaren Wärmekapazität.

Da alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt sind, wird sich die Energie aus 1 gleichmäßig auf die drei Freiheitsgrade der Translation verteilen. Es ergibt sich weiter, dass auch auf alle

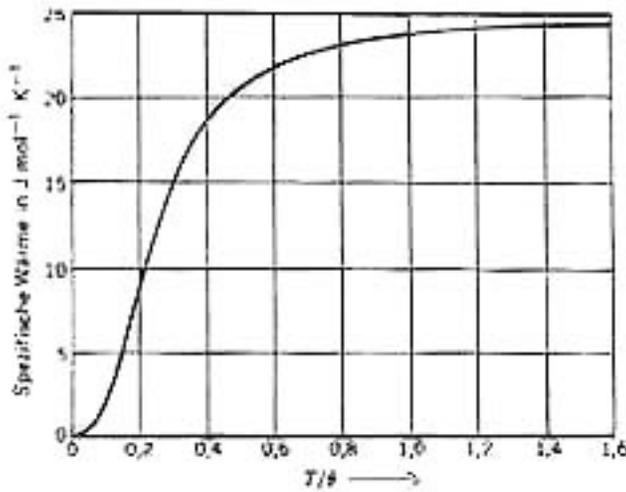


Abbildung 1: Molare Wärmekapazität [5]

weiteren Freiheitsgrade jeweils der gleiche Energiebetrag

$$E = \frac{1}{2}kT \quad (2)$$

entfällt. Dies nennt man Äquipartitionsprinzip. Hieraus folgt für die Energie eines einzigen Teilchens

$$E_{\text{Teilchen}} = \frac{f}{2}kT$$

$$\Delta E_{\text{Teilchen}} = \frac{f}{2}k\Delta T$$

Sei jetzt weiter  $m$  die Masse eines Teilchens und  $M$  die Masse eines Körpers, so enthält dieser  $n = \frac{M}{m}$  Teilchen.

$$E_{\text{Körper}} = n \frac{f}{2}kT$$

$$\Delta E_{\text{Körper}} = \frac{Mf}{2m}k\Delta T$$

$$\frac{Mf}{2m}k := C_v$$

$$c_v := \frac{C_v}{M}$$

$C_v$  ist die Wärmekapazität eines Körpers bei konstant gehaltenem Volumen. Sie besagt, welche Wärme  $\Delta Q$  nötig ist, um diesen Körper um  $\Delta T$  zu erwärmen.  $c_v$  heißt spezifische Wärmekapazität eines Stoffes. Davon zu unterscheiden ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$ . Es gilt  $c_p > c_v$ , da sich die zugeführte Wärme auf Volumenarbeit und Temperaturerhöhung aufteilt.

## 1.1 Hauptsätze der Thermodynamik

### 1.1.1 Erster Hauptsatz

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Dies bedeutet, dass keine Energie erzeugt oder vernichtet werden kann, und somit auch kein perpetuum mobile erster Art existieren kann.

### 1.1.2 Zweiter Hauptsatz

ES kann keine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine geben, die ausschließlich Wärme aus einem Reservoir entnimmt und eine äquivalente Menge an Arbeit verrichtet. Oder anders ausgedrückt: Die Entropie, die ein Maß für die Unordnung in einem System darstellt, strebt immer ihrem Maximum zu. Die Änderung der Entropie beträgt für einen reversiblen Prozess

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

### 1.1.3 Dritter Hauptsatz

Strebt die Temperatur eines Systems gegen den absoluten Nullpunkt  $T_0$ , so strebt seine Entropie gegen einen festen Wert  $S_0$ . Bei einem ideal geordneten Kristall gilt:  $S_0 = 0$ . Der dritte Hauptsatz besagt aber auch, dass der absolute Temperaturnullpunkt niemals erreicht werden kann.

## 1.2 Zustandsgrößen

Eine Zustandsgröße beschreibt den Zustand einer Stoffmenge wegunabhängig. Man unterscheidet extensive und intensive Größen. Letztere zeichnen sich dadurch aus, dass, wenn man zwei absolut identische Stoffmengen zusammenfügt, sie vorher für die beiden Stoffmengen genau denselben Wert hat wie nach dem Zusammenfügen (z.B. Druck  $p$ , Temperatur  $T$ ). Gilt jedoch, dass der sich ergebende Wert die Summe der beiden Werte ist, spricht man von einer extensiven Größe (z.B. Volumen  $V$ , Teilchenzahl  $n$ ).

## 1.3 Thermodynamische Potentiale

Der Zustand eines Systems kann durch verschiedene, gleichwertige thermodynamische Potential beschrieben werden, die sich in den Zustandsgrößen unterscheiden, von denen sie abhängen. Je nach Art des betrachteten Vorgangs erweisen sich die einzelnen Potentiale als mehr oder weniger geeignet. So bietet es sich bei einer isobaren Zustandsänderung an, die Änderung der Enthalpie  $dH = TdS + VdP$  zu betrachten, da der Ausdruck  $VdP$  gleich Null ist.

Tabellarische Zusammenstellung der thermodynamischen Potentiale für konstante Teilchenzahlen:

Enthalpie	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$
Innere Energie	$U = \frac{f}{2}RT$	$dU = TdS - pdV$
Freie Energie	$F = U - TS$	$dF = -pdV - SdT$
Freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp$

## 2 Was ist Kalorimetrie?

Unter dem Begriff Kalorimetrie fasst man alle experimentellen Methoden zusammen, die die Messung eines Wärmeaustausches gestatten, der mit einer beliebigen Zustandsänderung eines thermodynamischen Systems verbunden ist. Kurz: Kalorimetrie bedeutet die Messung von Wärme. Da es verschiedenen Möglichkeiten einer Zustandsänderung gibt, wurden auch verschiedene Messmethoden entwickelt. Allerdings beruhen alle kalorimetrischen Untersuchungen auf der kalorimetrischen Grundgleichung

$$dQ = C \cdot dT. \quad (3)$$

Das Ziel kalorimetrischen Messungen ist entweder die Ermittlung des auftretenden Wärmeaustausches oder einer Wärmekapazität. In jedem Fall steht experimentell die Messung einer Temperaturdifferenz im Vordergrund. Man unterscheidet Tieftemperatur- ( $T < 273 \text{ K}$ ), Normaltemperatur- ( $273 \leq T \leq 373 \text{ K}$ ) und Hochtemperaturkalorimetrie ( $T > 373 \text{ K}$ ), da je nach der Temperatur unterschiedliche Thermometer und verschiedenen Materialien für die Kalorimeterkonstruktion geeignet sind.

Mit Hilfe von Kalorimetern können molare Wärmekapazitäten, chemische Reaktionen, Phasenumwandlungen oder auch die Wärmeproduktion von Lebewesen untersucht werden.

## 3 Prinzipielle Wirkungsweise eines Kalorimeters

Die Grundgleichung der Kalorimetrie 3 erlaubt in der integrierten Form  $\Delta Q = C \cdot \Delta T$  die Bestimmung einer ausgetauschten Wärme  $Q$  bzw. der Wärmekapazität  $C$  eines Systems bei der Kenntnis der jeweils anderen Größe und der Messung von  $\Delta T$ . Dabei muss erfüllt sein, dass die Temperaturänderung  $\Delta T$  des Systems klein ist (ca. 1 K), um die Voraussetzung für die Integration der Grundgleichung hinreichend zu erfüllen. Die Wärme  $Q$  muss vollständig mit dem Messsystem ausgetauscht werden. Ein Wärmefluss zwischen Messsystem und Umgebung führt zu einem zu kleinen  $\Delta T$ -Wert und damit zu einem fehlerhaften Ergebnis. Die Wärmekapazität eines Kalorimeters  $C_{Kal}$  setzt sich additiv aus den Wärmekapazitäten  $C_i$  aller Kalorimeterteile zusammen:

$$C_{Kal} = \sum C_i = \sum m_i \cdot c_i$$

$m_i$  Masse des i-ten Einzelteils

$c_i$  spezifische Wärmekapazität des i-ten Einzelteils.

Nur in einfachen Fällen wird eine Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters aus diesen Daten hinreichend genau sein. Man bestimmt deshalb  $C_{Kal}$  experimentell, indem unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen wie beim eigentlichen Experiment eine Wärme  $Q_{Kal}$

im Kalorimeter ausgetauscht und die dadurch erfolgte Temperaturerhöhung  $\Delta T_{Kal}$  gemessen wird:

$$C_{Kal} = \frac{Q_{Kal}}{\Delta T_{Kal}}$$

Diese zusätzliche Messung der Wärmekapazität des Kalorimeters  $C_{Kal}$  wird als Kalibrierung bezeichnet. Die Wärme  $Q_{Kal}$  wird durch eine Zustandsänderung mit bekanntem Wärmeaustausch, meist jedoch elektrisch erzeugt. Jede in diesem kalorimetrischen System ausgetauschte Wärme  $Q_{Kal}$  kann dann aus dem messbaren  $\Delta T_x$ -Wert und  $C_{Kal}$  berechnet werden

$$Q_x = C_{Kal} \cdot \Delta T_x.$$

Eine unbekannte Wärmekapazität  $C_x$  eines anderen Systems kann bestimmt werden, indem dieses mit dem Kalorimeter vereinigt wird und bei erneuter Wärmezufuhr  $Q$  die Temperaturänderung  $\Delta T$  des Gesamtsystems gemessen wird. Aus  $C = C_{Kal} + C_x$  erhält man  $C_x = \frac{Q}{\Delta T} - C_{Kal}$ .

## 4 Verschiedene Kalorimeter

Man unterscheidet verschiedene Kalorimeter, abhängig von der Methode, mit der die Änderung der Wärme  $\Delta Q$  kompensiert wird. Das bedeutet, dass man eine Erwärmung der zu untersuchenden Probe verhindert und die zu diesem Zweck zugeführte Wärme  $\Delta Q$  misst.

### 4.1 Kompensation durch Phasenumwandlung

Entstanden ist diese Methode um 1760. Black entdeckte damals, dass die Wärme, die man benötigt um Eis zu schmelzen dazu dient eine Phasenumwandlung von fester zu flüssiger Phase bei konstanter Temperatur durchzuführen. Das Prinzip dieser Methode ist also, dass die in der Probe enthaltene oder umgesetzte Wärme  $\Delta Q$  zur Phasenumwandlung einer geeigneten Substanz (Kalorimetersubstanz) verwendet wird. Bei bekannter spezifischer Umwandlungswärme  $c_U$  kann die Wärme bestimmt werden, denn sie ist proportional zur umgewandelten Stoffmenge  $\Delta m$

$$\Delta Q = c_U \cdot \Delta m$$

Die umgewandelte Stoffmenge kann direkt durch wiegen oder indirekt (z.B. durch die Bestimmung der Dichtedifferenz der zwei Phasen) bestimmt werden. Ein Nachteil aller Phasenumwandlungs-Kalorimeter ist, dass die Versuchstemperatur durch die Umwandlungstemperatur festgelegt ist. Folglich können verschiedene Versuchstemperaturen nur dadurch erreicht werden, dass man andere Substanzen als Wasser verwendet. Vorteile der Kompensation durch Phasenumwandlung liegen beim relativ einfachen Aufbau der Anordnung, der großen Genauigkeit und der Möglichkeit, das Kalorimeter in ein Gefäß einzuschließen, in dem eine identische Phasenumwandlung wie im Kalorimeter stattfindet. Dadurch werden Störungen durch die Umgebung kompensiert und "adiabatische" Bedingungen geschaffen.

## 4.2 Kompensation durch elektrische Effekte

Mit dieser Methode kann z.B. die Lösungswärme eines Salzes bestimmt werden. Löst sich das Salz endotherm im Lösungsmittel, so muss Wärme von außen zugeführt werden. Wird diese Wärme über eine elektrische Heizung zugeführt, so kann sie nach folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta Q = \int U(t)I(t)dt$$

Die Kompensation einer exothermen Reaktion kann z.B. durch die Anwendung des Peltier-Effekts erreicht werden. Das ist gerade die Umkehrung eines Thermoelements (s.u.). Kalorimeter die die Kompensation durch elektrische Effekte realisieren haben den Vorteil, dass sie nicht kalibriert werden müssen und dass elektrische Ströme mit großer Genauigkeit gemessen werden können.

## 4.3 Kompensation durch chemische Reaktionswärme

Diese Methode bietet keine Vorteile gegenüber den anderen bequemeren Methoden und wird deshalb nur in Einzelfällen verwendet. Durch eine chemische Reaktion wird die zu messende Wärme kompensiert. Dadurch kann dann die Wärme bestimmt werden.

## 4.4 Mischungskalorimeter

Die älteste Methode der indirekten Bestimmung einer Wärme beruht auf der Messung der Temperaturänderung einer bestimmten Menge von Wasser nach dem Einbringen einer Probe. Hier muss die Wärmekapazität konstant sein oder der experimentelle Temperaturbereich sehr klein, da man voraussetzt, dass eine bestimmte Wärmemenge die Temperatur des Wassers immer um den selben Betrag ändert.

$$\Delta Q = C_K \cdot \Delta T$$

Dabei ist  $C_K$  die Wärmekapazität des Kalorimeters, die sich aus der Wärmekapazitäten der Kalorimetersubstanz und der Bestandteile der Messeinrichtung (Rührer, Thermometer, Wandung) zusammensetzt. Der letztere Teil wird Wasserwert genannt und muss bestimmt werden.

# 5 Messung von Temperaturen

Die Wärme lässt sich nicht direkt messen, allerdings kann sie oft durch Temperaturmessungen bestimmt werden. Diese können aber auch nur indirekt erfolgen. Hier wollen wir einige Möglichkeiten zur Temperaturmessung vorstellen:

## 5.1 Thermometer

Die ältesten Temperaturmessgeräte beruhen auf der Änderung des Volumens oder des Druckes eines Körpers bei Temperaturänderung.

Das **Flüssigkeits-Thermometer** zeigt in einer Kapillare die Volumenänderung einer Flüssigkeit (meist Alkohol oder Quecksilber) an. Solche Thermometer werden heute kaum noch für Präzisionsmessungen verwendet.

**Gas-Thermometer** werden dagegen auch heute noch für genaue Messungen benutzt. Hier ist die Thermometersubstanz ein möglichst ideales Gas, dessen Ausdehnungskoeffizient bekannt ist und nicht von der Temperatur abhängt. Über das Gasgesetz  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  ist eine Temperaturmessung entweder als Druckmessung bei konstantem Volumen oder als Volumenmessung bei konstantem Druck möglich.

Als **Widerstands-Thermometer** verwendet man Metalle und Halbleiter, die ihre elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur verändern. Aus der Messung des elektrischen Widerstandes lässt sich mit Hilfe von Eich Tabellen die Temperatur ermitteln. Platin ist ein besonders geeignetes Metall, da es einen hohen Schmelzpunkt hat und chemisch weitgehend resistent ist. Platin-Thermometer werden üblicherweise mit einem Eichwiderstand von 100 *Ohm* bei 273 K hergestellt (Pt-100-Thermometer).

**Halbleiter** haben wesentlich größere Temperaturkoeffizienten des Widerstandes als Metalle. Außerdem nimmt ihr Widerstand mit der Temperatur exponentiell ab. Halbleiterwiderstände können also auch als Thermometer verwendet werden.

## 5.2 Thermoelemente

Stoßen zwei verschiedene Metalle elektrisch leitend aneinander, so bildet sich ein Kontaktpotential aus, dessen Höhe temperaturabhängig ist. Im geschlossenen Leiterkreis ist die Summe der Kontaktpotentiale gleich Null, wenn alle Übergangsstellen die gleiche Temperatur aufweisen. Falls die Kontaktstellen verschiedene Temperaturen haben, ergibt sich im Kreis eine von Null verschiedene Gesamtspannung. Diese Tatsache lässt sich für Temperaturmessungen ausnutzen. Man bringt Kontaktstelle 1 auf konstante bekannte Temperatur. Der Temperaturunterschied zur Kontaktstelle 2 bewirkt eine Thermospannung, die gemessen werden kann.

## 6 DTSC-Kalorimeter

DTSC heißt Differenz-Temperatur-Scanning-Kalorimeter. Dabei handelt es sich um ein nach dem Zwillingsprinzip arbeitendes Kalorimeter. Es besteht aus einem Ofen, dessen Temperatur elektronisch linear, also mit konstanter Heizrate geregelt werden kann. Im inneren des Ofens befindet sich eine Wärmeleitstrecke, auf der symmetrisch zwei Behälter für die zu untersuchende Proben substanz und die Referenzprobe angebracht sind. Unterhalb der Behälter befinden sich die Kontakte eines Thermoelements, mit dessen Hilfe sich die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmen lässt und deren Zeitabhängigkeit dargestellt werden kann. Die Zwillingskonstruktion (Probe und Referenz) bringt gegenüber einfachen Kalorimetern zwei wesentliche Vorteile:

Schema der Messzelle

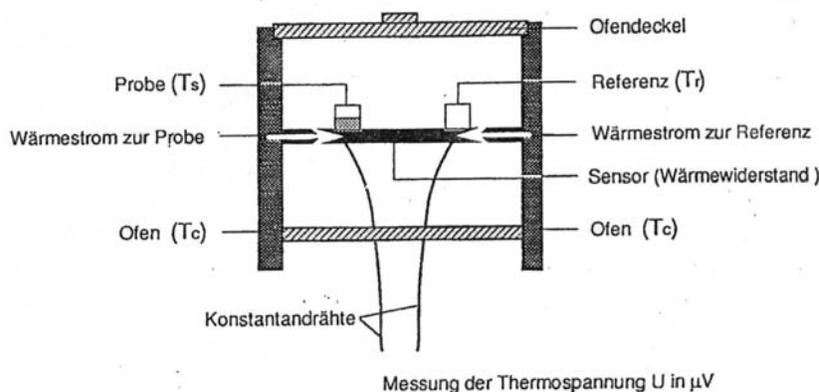
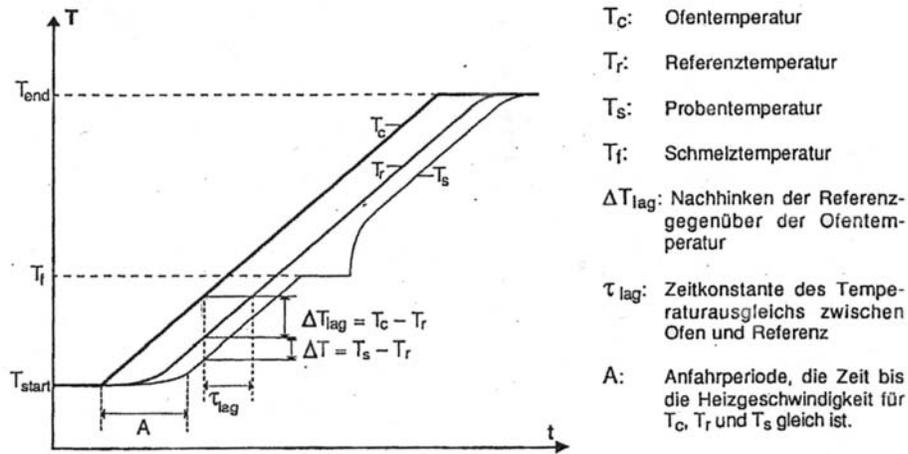


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Messzelle des DSC [6]

- Die auftretenden Wärmeströme in Kalorimetern, die durch Wärmelecks, wie nicht perfekte Isolierungen, Wärmestrahlung, Wärmekonvektion, etc. entstehen, werden hier nicht erfasst. Die symmetrische Anordnung von Referenz und Probe bei einem Zwillingskalorimeter bewirkt, dass die Wärmelecks für Probe und Referenz etwa gleich ausfallen, und da nur Temperaturdifferenzen bestimmt werden, kompensieren sich die Fehler. Völlige Symmetrie von Probe und Referenz, so wie es ideal gefordert ist, kann natürlich aufgrund des Phasensprungs der Probe bei ihrer Umwandlungstemperatur nicht gegeben sein. Die Verletzung des Symmetrieprinzips äußert sich bei der Messung in einem Grundliniensprung. Man ist bemüht diese Verletzung durch geringe Probenmengen zu minimieren.
- Bei einem einfachen Kalorimeter erhält man bei Phasenumwandlungen in der Probe Abweichungen der Proben temperatur vom linearen Temperaturanstieg. Diese sind, verglichen mit der Proben temperatur, sehr gering und kaum erfassbar. Beim Zwillingskalorimeter wird dagegen nur die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz erfasst, die, obwohl sie sehr gering ist, mit den Thermo elementen sehr genau bestimmt werden kann. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Zwillingskalorimeters können demnach wesentlich geringere Probenmengen verwendet werden, so dass man einen kleineren Temperaturgradienten innerhalb der Probe erhält.

Mit dem DTSC lassen sich Umwandlungstemperaturen und Schmelzenthalpien bestimmen. Weiterhin eignet sich die Differentialthermoanalyse zur Untersuchung des Wärmeumsatzes bei chemischen Reaktionen in fester und in flüssiger Phase. Vor dem Start einer Messung befinden sich Ofen (Temperatur  $T_C$ ), Probe ( $T_S$ ) und Referenz ( $T_R$ ) auf gleicher Temperatur. Nach der Startphase wird die Temperatur des Ofens elektronisch geregelt, linear erhöht. Die Heizrate  $\beta = \frac{dT_C}{dt}$  kann im Bereich 1-20 °/min gewählt werden. Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitstrecke auf der sich Probe und Referenz befinden, hinkt die Temperatur von Probe und Referenz der Ofentemperatur hinterher. Die Zeit, um welche die Referenztemperatur

Temperatur-Zeit-Profil eines einfachen Temperaturprogramms beim DSC12E



$$T_s = T_c - (\Delta T_{lag}) + (\Delta T)$$

$\Delta T_{lag}$  gibt die Gradzahl an, die die Referenztemperatur der Ofentemperatur nachhinkt.

$$\Delta T_{lag} = (T_c - T_r) = \tau_{lag} \cdot \beta$$

$\beta$  = Heizrate

$$\Delta T = (T_s - T_r)$$

wird aus dem durch die Thermoelemente gemessenen Signal  $U$  in  $\mu V$  mit der Thermoelement-Empfindlichkeit berechnet:  $\Delta T = U/S$

Abbildung 3: Temperatur-Zeit-Profil eines einfachen Temperaturprogramms beim verwendeten Mettler DSC12E [6]

der Ofentemperatur hinterher hinkt, wird als  $\tau_{lag}$  bezeichnet. Sie ist gerätespezifisch, und hängt von der Beschaffenheit der Wärmeleitstrecke ab. Zwischen Ofen und Probe, Ofen und Referenz, sowie Probe und Referenz entstehen Wärmeströme. Solange in der Probe keine Umwandlungsprozesse ablaufen, und die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz etwa konstant bleiben, sind die Wärmeströme stationär, und die im zeitlichen Verlauf gezeichnete Temperaturdifferenz  $T$  zwischen Probe und Referenz bleibt konstant.

## 7 Phasenumwandlungen

Ändert sich ein homogenes Teilsystem, genannt Phase, eines Systems, so spricht man von einer Phasenumwandlung. Diese sind nach ihren thermodynamischen Eigenschaften eingeteilt.

### 7.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung

Hier verläuft die freie Enthalpie  $G$  während der Umwandlung stetig, ihre erste Ableitung dagegen macht einen Sprung. Anders ausgedrückt, die Enthalpie  $H$  ist nicht stetig. Dies bedeutet, dass sich die Entropie  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  ändert. Beispiele hierfür sind die bekannten Schmelz- und Siedevorgänge.

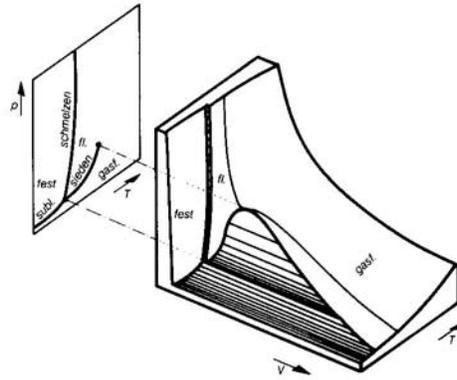


Abbildung 4: Phasendiagramm eines Einkomponentensystems [4]

## 7.2 Phasenumwandlungen höherer Ordnung

Hier verlaufen  $G$  und die erste Ableitung von  $G$  stetig, während die zweite Ableitung einen Sprung macht. Oder  $H$  ist stetig, die erste Ableitung von  $H$  jedoch nicht. Dies bedeutet, dass auch die Entropie stetig verläuft. Bei solchen Phasenumwandlungen ändern sich Eigenschaften wie die Wärmekapazität. Beispiele sind der Übergang von normal leitendem zu supraleitendem Kristall oder die Umordnung des Kristallgitters.

## 7.3 Phasendiagramm eines Einkomponentensystems

Unter Phasendiagrammen versteht man Diagramme, in denen die Existenzbereiche bestimmter Phasen und damit bestimmter Zustände als Funktion der Zustandsvariablen dargestellt sind. Bei einem Einkomponentensystem trennen die drei Zweige des Druck - Temperatur - Phasendiagrammes drei Gebiete voneinander, in denen jeweils nur eine Phase existieren kann. In diesen Gebieten sind Druck und Temperatur bis zu einem gewissen Grad beliebig wählbar. Man sagt, das System besitzt zwei Freiheitsgrade (siehe Gibbsche Phasenregel). Für die Koexistenz von zwei Phasen nebeneinander muss man sich auf einem Zweig des  $p$ - $T$ -Diagramms bewegen. Dadurch ist nur noch eine Zustandsgröße frei wählbar, das System hat somit nur noch einen Freiheitsgrad. Der Schnittpunkt der Grenzlinie flüssig - gasförmig (Dampfdruckkurve) mit der Grenzlinie fest - flüssig (Schmelzdruckkurve) heißt Tripelpunkt. Nur an diesem Punkt können alle drei Phasen koexistieren und alle Zustandsvariablen haben einen bestimmten Wert.

Abbildung 4 zeigt das Zustandsdiagramm der drei Phasen mit Koexistenzbereichen und Tripellinie.

In Abbildung 5 ist die Freie Enthalpie bei konstantem Druck bei einem Phasenübergang dargestellt.

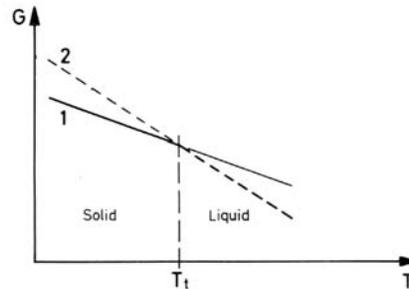
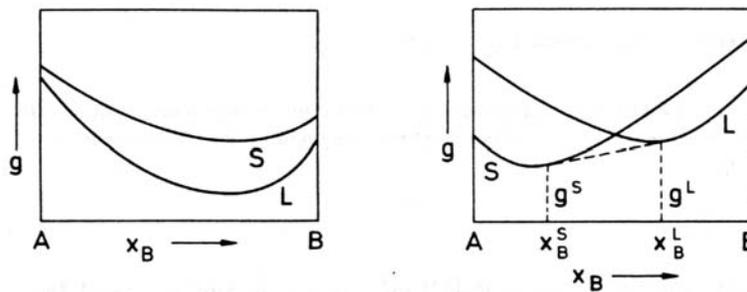


Abbildung 5: Freie Enthalpie bei einem Phasenübergang [2]

Abbildung 6: Molare freie Enthalpie  $g$  der flüssigen (L) und festen (S) Phase eines binären Systems in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x_B$ . (Siehe Text) [3]

## 7.4 Phasendiagramm binärer Systeme

Der Zustand eines Zweistoffsystems mit den beiden Komponenten A und B ist durch den Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und den Stoffmengenanteil  $x_B$  der Komponente B bestimmt. Hierbei ist  $x_B = \frac{n_B}{n}$  wenn  $n_B$  die Stoffmenge der Komponente B und  $n$  die gesamte Stoffmenge sind. Analog ist  $x_A$  der Stoffmengenanteil der Komponente A.

Man kann den Zustand eines Systems einem sogenannten Zustandsdiagramm entnehmen. Dieses ist bei Legierungen, mit denen wir uns hier in erster Linie beschäftigen wollen, für den Normaldruck von 1013 hPa dargestellt. Folglich sind bei einem Zweistoffsystem nur noch  $T$  und  $x_B$  die Variablen.

Meist wird das Zustandsdiagramm einer Legierung experimentell bestimmt. Wir können es aber auch für verschiedenen Temperaturen über den Verlauf der molaren freien Enthalpie  $g$  der festen und flüssigen Phasen in Abhängigkeit von  $x_B$  bestimmen. In Abbildung 6 hat bei einer vorgegebenen Temperatur die freie Enthalpie einer flüssigen Phase L für sämtliche Werte von  $x_B$  einen niedrigeren Wert als die freie Enthalpie einer festen Phase S. Da ein System bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur im Gleichgewicht ist, wenn seine freie Enthalpie einen Minimalwert hat, ist bei der betreffenden Temperatur für jeden Wert von  $x_B$  der flüssige Zustand der stabile Zustand. Anders ist es hingegen, wenn die durch L und S gekennzeichneten Kurven sich schneiden. Ein solcher Fall ist im rechten Bild von Abbildung 6 dargestellt. Hier

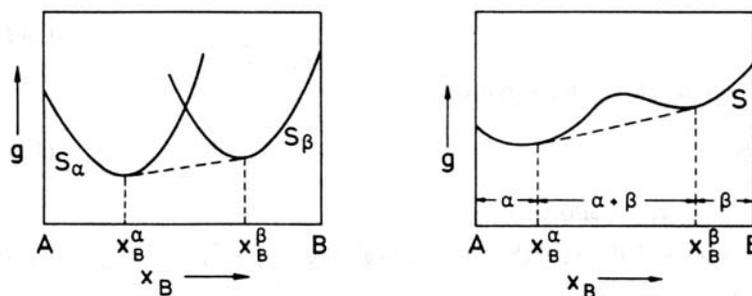


Abbildung 7: Molare freie Enthalpie  $g$  der beiden festen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  eines binären Systems (Siehe Text) [3]

treten zwischen den eingezeichneten Werten  $x_B^S$  und  $x_B^L$  die feste und flüssige Komponente nebeneinander auf.

Haben die beiden Komponenten einer Legierung eine unterschiedliche Kristallstruktur, so gibt es im  $g - x_B$ -Diagramm nicht nur eine einzige S-Kurve sondern es treten zwei S-Kurven wie im linken Bild von Abbildung 7 auf. Auch hier erhält man einen Zweiphasenbereich, in dem die festen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  nebeneinander auftreten.

Schließlich kann die molare freie Enthalpie einer festen Phase als Funktion von  $x_B$  in einem bestimmten Temperaturbereich auch einen Verlauf wie rechts in Abbildung 7 haben. Im Bereich der Doppeltangente zwischen  $x_B^\alpha$  und  $x_B^\beta$  treten im thermodynamischen Gleichgewicht die beiden festen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  nebeneinander auf.

Im folgenden werden wir feststellen, dass der Verlauf der freien Enthalpie einer Phase bei einem binären System mit den Komponenten A und B in entscheidendem Maße von der Energie beeinflusst wird, die aufgewendet werden muss, um ein Atom des Elementgitters A mit einem Atom des Elementgitters B zu vertauschen. Sind  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  und  $E_{AB}$  die Dissoziationsenergien eines nächst benachbarten AA-, BB- und AB- Paares und  $z$  die Koordinationszahl der für beide Elementgitter als einheitlich angenommenen Kristallstruktur, so muss die Energie  $z \cdot E_{AA}$  aufgebracht werden, um ein A-Atom aus dem Elementgitter A, und die Energie  $z \cdot E_{BB}$ , um ein B-Atom aus dem Elementgitter B zu entfernen. Bringt man anschließend das A-Atom in die Leerstelle des Elementgitters B und das B-Atom in die Leerstelle des Elementgitters A, so wird insgesamt die Energie  $2 \cdot z \cdot E_{AB}$  frei. Die Energie  $E_S$  die bei der Bildung eines einzelnen AB-Paares umgesetzt wird beträgt dann:

$$E_S = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB} - 2 \cdot E_{AB}) \quad (4)$$

Ist der Energieparameter  $E_S > 0$ , so muss Energie zur Bildung eines AB-Paares aufgewandt werden, und die Löslichkeit des einen Elements in dem anderen ist u.U. beschränkt. Ist  $E_S = 0$ , so wird man eine vollständige Mischbarkeit der beiden Komponenten erwarten. Ist schließlich  $E_S < 0$ , so wird bei einer Mischung der beiden Komponenten Energie frei. Haben die beiden Elementgitter A und B unterschiedliche Koordinationszahlen, so ist der Ausdruck in Gleichung 4 entsprechend abzuändern.

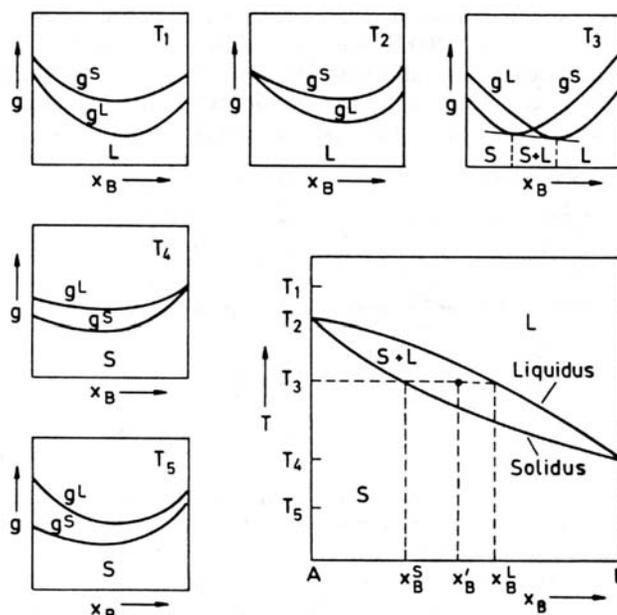


Abbildung 8: Zur Herleitung des Zustandsdiagramms einer idealen Lösung und des Hebelgesetzes [3]

#### 7.4.1 Ideale Lösungen ( $E_S = 0$ )

Als ideale Lösung bezeichnet man eine reguläre Lösung, bei der der Energieparameter  $E_S = 0$  ist. Man erhält für die freie Enthalpie in Abhängigkeit von  $x_B$  sowohl für den festen als auch für den flüssigen Zustand nach oben geöffnete "Parabeln", deren gegenseitige Lage sich bei einer Temperaturänderung verschiebt. Dies ist in der Abbildung 8 dargestellt. Aus diesen Überlegungen erhält man weiterhin das ebenfalls gezeigte Zustandsdiagramm. Bei einer idealen Lösung sind beide Komponenten im festen wie im flüssigen Zustand beliebig mischbar. Zwischen dem Einphasenraum des festen Zustandes und dem Einphasenraum L des flüssigen Zustandes liegt der Zweiphasenraum (S + L), in dem die feste und die flüssige Phase nebeneinander vorkommen. Den Stoffmengenanteil  $x^S$  der festen Phase und den Stoffmengenanteil  $x^L$  der flüssigen Phase im Zweiphasenraum bei vorgegebener Temperatur  $T$  und vorgegebenem Stoffmengenanteil  $x'_B$  finden wir folgendermaßen: Wegen  $x^S + x^L = 1$  ist  $x'_B = x'_B \cdot x^S + x'_B \cdot x^L$ . Zusammen mit dem Ausdruck  $x'_B = x_B^S \cdot x^S + x_B^L \cdot x^L$  ergibt sich hieraus die als Hebelgesetz bekannte Beziehung

$$\frac{x^S}{x^L} = \frac{x_B^L - x'_B}{x'_B - x_B^S} \quad (5)$$

Im Gegensatz zu den Gesetzmäßigkeiten des Einkomponentensystems existiert bei einem Zweistoffsystem für die Umwandlung der festen in die flüssige Phase im allgemeinen kein definierter Schmelzpunkt, sondern man erhält einen Temperaturbereich, den sogenannten Schmelzbereich.

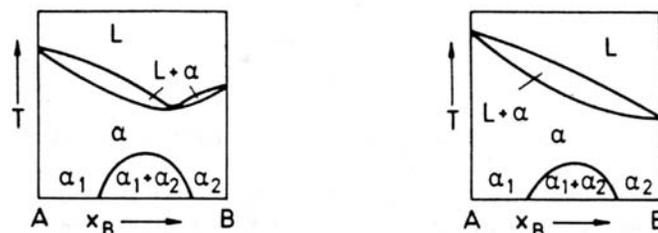


Abbildung 9: Zustandsdiagramme einer regulären Lösung bei kleinem positiven Wert von  $E_S$ . Links: die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten unterscheiden sich nicht sehr. Rechts: Starker Unterschied bei den Schmelztemperaturen. [3]

### 7.4.2 Eutektische und Peritektische Zustandsdiagramme

Für Systeme mit  $E_S > 0$  erhalten wir bei hohen Temperaturen für  $g(x_B)$  eine nach oben geöffnete "Parabel". Bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich hingegen für  $g(x_B)$  einen Funktionsverlauf wie in Abbildung 7 (rechts) mit einem Zweiphasenbereich zwischen  $x_B^\alpha$  und  $x_B^\beta$ . Für relativ kleine positive Werte von  $E_S$  tritt im Zustandsdiagramm neben dem uns von den idealen Lösungen her bekannten Schmelzbereich als weiterer Zweiphasenbereich eine Mischungslücke im Gebiet des festen Zustands auf. Dieses zeigen die Abbildungen 9. Hierbei werden im linken Diagramm sowohl bei der reinen A-Komponente als auch bei der reinen B-Komponente durch einen Zusatz der anderen Komponente die Temperaturen des Schmelzbereichs herabgesetzt. Das führt dazu, dass sich im  $g - x_B$ -Diagramm die  $L$ - und  $S$ -Kurve bei einer bestimmten Temperatur für einen bestimmten Stoffmengengehalt berühren anstatt schneiden. Man beobachtet dann bei dem betreffenden Wert  $x_B$  einen scharfen Schmelzpunkt. Für größere Werte von  $E_S$  erhalten wir entweder ein eutektisches oder ein peritektisches Zustandsdiagramm.

In Abbildung 10 ist die Konstruktion eines eutektischen Zustandsdiagramms aus einer Folge von freien Enthalpiekurven  $g^L(x_B)$  und  $g^S(x_B)$  dargestellt. Bei der sogenannten eutektischen Temperatur  $T_E$  fallen die Doppeltangenten der Zweiphasengebiete  $(\alpha + L)$  und  $(L + \beta)$  zusammen. Hier existiert der zu einer waagerechten Linie entartete Dreiphasenraum  $(L + \alpha + \beta)$ . Dem Zustandsdiagramm in Abbildung 10 können wir entnehmen, wie sich bei einem eutektischen System der Zustand der Legierung ändert, wenn wir für einen vorgegebenen Stoffmengengehalt  $x_B'$  von hohen zu niedrigen Temperaturen übergehen. Bis zu Temperatur  $T_3$  ist die Legierung flüssig. Unterhalb  $T_3$  wird die Schmelze instabil und es läuft die Zweiphasenreaktion  $L \rightarrow \alpha$  ab. Beim Erreichen der eutektischen Temperatur  $T_E$  zerfällt die Restschmelze in eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase; es läuft die Dreiphasenreaktion  $L \rightarrow \alpha + \beta$  ab, die man als eutektische Reaktion bezeichnet. Erst nachdem die Schmelze vollständig zerfallen ist, kann die Temperatur weiter absinken. In Bereichen in denen verschiedene Phasen nebeneinander existieren berechnet sich deren Verhältnis nach dem Hebelgesetz.

Ein peritektisches Zustandsdiagramm erhalten wir, wenn für  $E_S > 0$  die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten des binären Systems sehr unterschiedlich sind. In Abbildung 11 ist die Konstruktion eines solchen Zustandsdiagramms dargestellt. Bei der sogenannten peritektischen

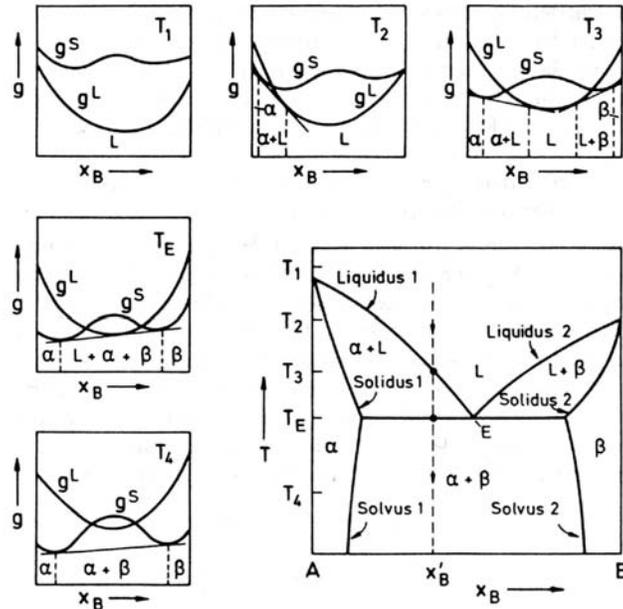


Abbildung 10: Zur Herleitung eines eutektischen Zustandsdiagramms. E Eutektischer Punkt [3]

Temperatur  $T_P$  fallen diesmal die Doppeltangenten der Zweiphasengebiete  $(\alpha + \beta)$  und  $(\beta + L)$  zusammen. Hier liegt der Dreiphasenraum  $(L + \alpha + \beta)$ .

Anhand des Zustandsdiagramms in Abbildung 11 können wir verfolgen, wie sich bei einem peritektischen System der Zustand ändert, wenn wir für einen vorgegebenen Stoffmengengehalt  $x'_B$  von hohen zu niedrigen Temperaturen übergehen. Bis zu der Temperatur  $T_2$  ist die Legierung flüssig. Unterhalb von  $T_2$  läuft die Zweiphasenreaktion  $L \rightarrow \alpha$  ab, und es treten eine feste und flüssige Phase nebeneinander auf. Beim Erreichen der peritektischen Temperatur  $T_P$  setzt die Dreiphasenreaktion  $L + \alpha \rightarrow \beta$  ein. Erst wenn die gesamte Schmelze verbraucht ist, kann die Temperatur weiter absinken. Unterhalb von  $T_P$  sind im Gleichgewicht zwei feste Phasen nebeneinander vorhanden.

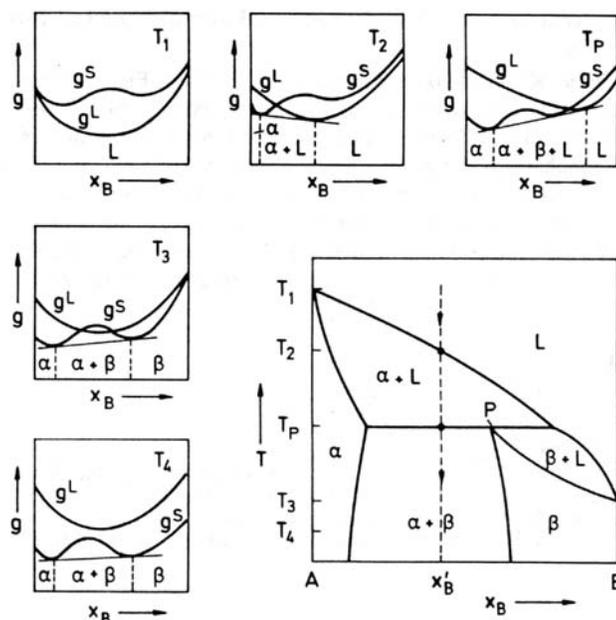


Abbildung 11: Zur Herleitung eines peritektischen Zustandsdiagramms. P Peritektischer Punkt [3]

## Teil II

# Versuchsbeschreibung

## 8 Kalibrierung des Kalorimeters

Die Steuerung des Kalorimeters geschieht über einen Computer. Zunächst müssen die kalorimetrische Empfindlichkeit  $E(T)$  und  $\tau_{lag}$  bestimmt werden. Hierzu wird eine Probe mit nicht mehr als 10 mg Indium präpariert. In der Anleitung wird ein Gewicht von 6 mg für die Indiumprobe empfohlen. Das Indium wird gegen einen leeren Tiegel als Referenzprobe über den Phasenübergang untersucht. Indium wird vor allem deswegen verwendet, weil sein Schmelzpunkt im Temperaturbereich des Kalorimeterofens liegt und es nur zwei stabile natürlich vorkommende Isotope davon gibt, so dass sein Schmelzpunkt ziemlich genau definiert ist. Man muss beachten, dass bei den "Cell Parameters" als Wert für  $\tau_{lag}$  0 eingestellt ist, da der Computer den vorhandenen Wert schon in die Berechnung der Messkurven einfließen lässt, was natürlich das Ergebnis verfälscht. Die kalorimetrische Empfindlichkeit ermittelt das Programm im Modus "Calibrate" eigenständig, wenn man die Masse des präparierten Indiums vorgibt. Es heizt dann selbständig von  $130^{\circ}\text{C}$  auf  $180^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate  $\beta = 10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . Für  $\tau_{lag}$  werden bei zwei verschiedenen Heizraten  $\beta$  die Temperaturen  $T_{C-onset}$  bestimmt. Erst dann wird der durch diese Kalibrierungsmessung ermittelte Wert für  $\tau_{lag}$  bei den Cell Parameters eingetragen.

## 9 Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes und der Schmelzwärmen von Blei und Zinn

Um die Schmelzpunkte und -wärmen von Blei und Zinn zu bestimmen, wird zunächst jeweils eine Probe vorbereitet und genau gewogen. Die Masse der Probe, die Start- und die Endtemperatur sowie die Heizrate werden bei "Edit" in das Messprogramm eingegeben. Nachdem das Programm gestartet ist, heizt das Kalorimeter zunächst zur Anfangstemperatur und stabilisiert diese, dann beginnt der eigentliche Messvorgang. Nach der Messung kann in dem Menüpunkt "Evaluate" die Schmelztemperatur und die Schmelzwärme bestimmt werden. Für die Schmelztemperatur wählt man "Set  $T_{Onset}$ ", legt nach Aufforderung des Programms eine Tangente an den Kurvenverlauf wie er ohne Phasenübergang wäre und an den Peak der Kurve an und liest anschließend den Wert ab, denn das Programm als Schnittpunkt der Tangenten ermittelt hat. Die Schmelzenthalpie bestimmt man indem man einen Zeitbereich markiert und mit dem Programm "Evaluate Peakarea (auto)" dann die Fläche unter der Kurve bestimmen lässt. Durch geregeltes Herunterkühlen der Proben von einem Punkt über dem Schmelzpunkt auf einen darunter werden außerdem die Erstarrungspunkte und die Erstarrungswärmen bestimmt und wie beim Schmelzen durch das Computerprogramm ausgewertet. Bei geeigneten Proben die sehr rein sind kann man dabei eine starke Unterkühlung der Flüssigkeit feststellen. Zinn ist bei geeigneten Bedingungen sogar noch bei Zimmertemperatur flüssig.

## 10 Ermittlung des Phasendiagramms von Zinn-Blei Legierungen

Mit selbst hergestellten Blei-Zinn Legierungen wird das Phasendiagramm dieses Zweikomponentensystems bestimmt. Zur Herstellung werden entsprechende Mengen von Zinn und Blei gemeinsam in einem Behälter über der Flamme eines Bunsenbrenners zum Schmelzen gebracht. Es ist darauf zu achten, dass die Stoffe langsam erhitzt werden, da sonst die Gefahr besteht, dass sie oxidieren und dadurch unbrauchbar werden. Durch leichtes Schwenken des Behälters wird erreicht, dass sich Blei und Zinn vermischen. Teilweise haben wir auch noch ein Metallstäbchen benutzt um die Legierung kurz umzurühren. Da ein zu langsames Abkühlen auch zu der Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche führt haben wir vorsichtig die noch flüssige Legierung auf eine Metallplatte ausgegossen. Wir haben allerdings festgestellt, dass sich eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche nicht vermeiden lässt. Um den daraus entstehenden Fehler möglichst gering zu halten haben wir den fertigen Legierungen die zu messenden Proben mittig und nicht an der Oberfläche entnommen. Die entstandenen Legierungen werden wie schon beschrieben mit dem Kalorimeter erhitzt, um Beginn und Ende des Schmelzprozesses zu ermitteln.

## Teil III

# Versuchsauswertung

## 11 Kalibrierung des Kalorimeters

### 11.1 Kalibrierung der Wärmestrommessung

Die Kalibrierung wird mit einer Indiumprobe durchgeführt. Die Schmelztemperatur und die spezifische Schmelzenthalpie von Indium sind bekannt:

$$T_{Schm} = 156,6^{\circ}C$$

$$dH = -28,43 \frac{J}{g}$$

Wir haben zuerst eine Indiumprobe von 7,6 mg hergestellt. Nachdem diese uns aber nach wiederholter Messung immer noch völlig unmögliche Werte für die Schmelztemperatur von Indium lieferte, stellten wir nochmals eine Probe mit jetzt 8,2 mg her. Wir führen die falschen Werte auf die Verwendung einer wahrscheinlich stark verschmutzten Probe zurück. Die Probe wird im fest verschlossenen Aluminiumtiegel in das Kalorimeter gestellt. Als Referenzprobe diente uns ein leerer Tiegel. Mit dem Programm "Calibrate" haben wir dann den  $E(T)$ -Wert bestimmt. Dazu haben wir die Messparameter

$$T_{Start} = 130^{\circ}C$$

$$T_{End} = 180^{\circ}C$$

$$\beta = 10 \frac{^{\circ}C}{min}$$

eingetragen. Die Bestimmung von  $E(T)$  erfolgte automatisch.

$$E_{ln} = 290,98 \frac{units}{mW}$$

Diesen Wert übernimmt das Computerprogramm nun und verwendet ihn für alle folgenden Messungen.

### 11.2 Temperaturkalibrierung

Mit der selben Indiumprobe haben wir für die Heizraten  $\beta = 1 \frac{^{\circ}C}{min}$  und  $20 \frac{^{\circ}C}{min}$  jeweils einen Phasenübergang beobachtet. Die Zeitdifferenz  $\tau_{lag}$  wird über folgende Gleichung bestimmt

$$T_{Onset} = T_{C-Onset} - \tau_{lag} \cdot \beta$$

$T_{C-Onset}$  ist dabei die Ofentemperatur beim Einsetzen des Phasenübergangs.

$\beta / \frac{^{\circ}C}{min}$	$T_{Onset} / ^{\circ}C$
1	156,6
20	160,4

Mit der Formel

$$\tau_{lag} = \frac{T_{Onset,20} - T_{Onset,1}}{19}$$

kann mit diesen Werten  $\tau_{lag} = 0,2min = 12s$  bestimmt werden. Diesen Werte gaben wir unter "Cellparameters" in das Programm ein.

## 12 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von Blei

Wir haben eine Bleiprobe von 8,7 mg präpariert. Diese haben wir wieder (wie auch alle folgenden Proben) über ihren Schmelzpunkt, der bei 327,502 °C liegt, erhitzt. (Auch alle folgenden Werte für Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien haben wir, soweit nicht anders angegeben, Literatur [7] entnommen.) Danach haben wir die Probe mit folgenden Parametern erhitzt:

$$\begin{aligned} T_{Start} &= 290^{\circ}C \\ T_{End} &= 370^{\circ}C \\ \beta &= 10 \frac{^{\circ}C}{min} \end{aligned}$$

Mit der Funktion "Evaluate -  $T_{Onset} = T_{Endset}$ " des Computerprogramms lässt sich die Schmelztemperatur bestimmen. Dazu legt man an die Grundlinie und an den Peak jeweils eine Tangente. Das Programm ermittelt den Schnittpunkt und berechnet die Probertemperatur. Wir erhalten:

$$T_{Schm} = 327,0^{\circ}C$$

Dieser Werte entspricht bis auf 0,502 dem Literaturwert. Das ist ein zufriedenstellendes Ergebnis. Auf die Gründe für die Abweichung gehen wir in der Fehlerdiskussion ein. Die spezifische Schmelzenthalpie wird mit der Funktion "Evaluate - Peakarea (auto)" bestimmt. Dazu muss ein Bereich auf der x-Achse ausgewählt werden. Es ergibt sich:

$$dH = 26,4 \frac{J}{g}$$

Der Literaturwert [7] ist in diesem Fall  $dH = 23,0 \frac{J}{g}$ . Für die doch recht starke Abweichung ist vor allem die Willkür bei der Festlegung des Bereiches, in dem die Fläche berechnet wird,

verantwortlich. Die Probe wurde nun geregelt abgekühlt, und zwar unter Verwendung folgender Parameter:

$$\begin{aligned}T_{Start} &= 370^{\circ}C \\T_{End} &= 290^{\circ}C \\ \beta &= -10 \frac{^{\circ}C}{min}\end{aligned}$$

Hier liegt die Erstarrungstemperatur bei

$$T_{Erst} = 325,6^{\circ}C$$

Dieser Wert liegt etwas unter der Schmelztemperatur. Das ist darauf zurückzuführen, dass eine unterkühlte Flüssigkeit entstand. Das bedeutet, dass aufgrund von fehlenden Kristallisationskeimen die Flüssigkeit zwar erst nach dem eigentlichen Erstarrungspunkt fest wird, dafür aber sehr plötzlich. Man erkennt das auch auf Blatt 6 bzw. 7: der Peak ist schmaler, da die Fläche jedoch in etwa dieselbe bleiben sollte, ist der Maximalausschlag größer. Hier ergibt sich für die Erstarrungsenthalpie  $dH = -27,1 \frac{J}{g}$ . Sie weicht vom obigen Werte ab, was an den bereits erwähnten Freiheiten bei der Auswahl des Kurvenbereichs liegt.

### 13 Schmelztemperatur und spezifische Schmelzenthalpie von Zinn

Wir sind ebenso wie bei Blei vorgegangen. Leider hatten wir wieder Probleme mit unserer ersten Probe. Es ergab sich kein klarer Kurvenverlauf und auch die Auswertung der Diagramme ergab Werte die die Literaturwerte bei weitem verfehlte. Die Masse der zweiten Probe betrug 7,6 mg die Messparameter waren:

$$\begin{aligned}T_{Start} &= 210^{\circ}C \\T_{End} &= 260^{\circ}C \\ \beta &= 10 \frac{^{\circ}C}{min}\end{aligned}$$

Beim Schmelzen des Zinns ergab sich

$$\begin{aligned}T_{Schm} &= 232,0^{\circ}C \\T_{Schm,Lit.} &= 231,9681^{\circ}C \\ dH &= 59,0 \frac{J}{g} \\ dH_{Lit.} &= 59,6 \frac{J}{g}\end{aligned}$$

Hier stimmen die ermittelten Werte erfreulich gut mit den Literaturwerten [7] überein.. Beim Abkühlen des Zinns erhielten wir mit

$$T_{Start} = 240^{\circ}C$$

$$T_{End} = 170^{\circ}C$$

$$\beta = -10 \frac{^{\circ}C}{min}$$

$$T_{Erst} = 189,6^{\circ}C$$

$$dH = -58,2 \frac{J}{g}$$

Die Erstarrungstemperatur liegt sehr weit unter der Schmelztemperatur. Das Phänomen der unterkühlten Flüssigkeit tritt hier viel stärker auf als bei Blei. Es ist bekannt, dass Zinn ein Material ist, das in sehr sauberen Gefäßen sogar bei Zimmertemperatur noch flüssig sein kann.

## 14 Phasendiagramms der Blei-Zinn Legierung

Nach der Bestimmung der Schmelztemperaturen und -enthalpien der reinen Substanzen haben wir Legierungen aus Blei und Zinn mit verschiedenem Mischungsverhältnis hergestellt. Diese haben wir über den Schmelzbereich erhitzt den wir aus einem Referenzdiagramm entnommen haben. Bei einer Legierung haben wir auch das Abkühlverhalten untersucht. Wir stellten fest, dass wie bei den reinen Stoffen zuerst eine unterkühlte Flüssigkeit vorlag, die dann aber schnell in den festen Zustand überging. Da aber hier in erster Linie das Phasendiagramm der verschiedenen Legierungen bestimmt werden sollte sind diese Daten auch nicht weiter von besonderer Bedeutung. Auf den Schmelzkurven erkennt man einen scharfen Peak beim Einsetzten des Schmelzvorgangs der annähernd wieder bis zur ursprünglichen Linie zurück geht. Dann steigt die Linie bis zum Ende des Schmelzprozesses an und fällt am Ende wieder auf die Ursprungslinie zurück. Der Peak entsteht dadurch, dass beim Einsetzten des Schmelzvorgangs sofort ein vom Mischungsverhältnis abhängiger Teil flüssig wird (Hebelgesetz). Wir haben bei den Diagrammen den Beginn des ersten Peaks als Starttemperatur der Phasenumwandlung bestimmt. Das Ende des zweiten "Peaks" haben wir als Endtemperatur der Phasenumwandlung angesehen. Insbesondere hier kann ein größerer Fehler aufgetreten sein. Leider haben wir für unsere Messungen keine Literaturwerte zum Vergleich gefunden. Um deshalb unsere gemessenen Werte überprüfen zu können haben wir einen linearen Verlauf zwischen der Temperatur bei der die Phasenumwandlung der reinen Substanz auftritt und dem eutektischen Punkt angenommen. Dies erschien uns noch die geeignetste Methode. Alternativ hätten wir aus im Internet gefundenen Diagrammen den Verlauf ablesen können. Hier wäre aber mit Sicherheit der Fehler noch größer. Auch weichen die Diagramme je nach Quelle in ihrem Verlauf stark voneinander ab. Es war uns deshalb nicht klar ob es sich bei diesen Diagrammen um rein qualitative Skizzen handelt oder um die Ergebnisse real durchgeführter Experimente. Das Ergebnis unserer Messungen ist:

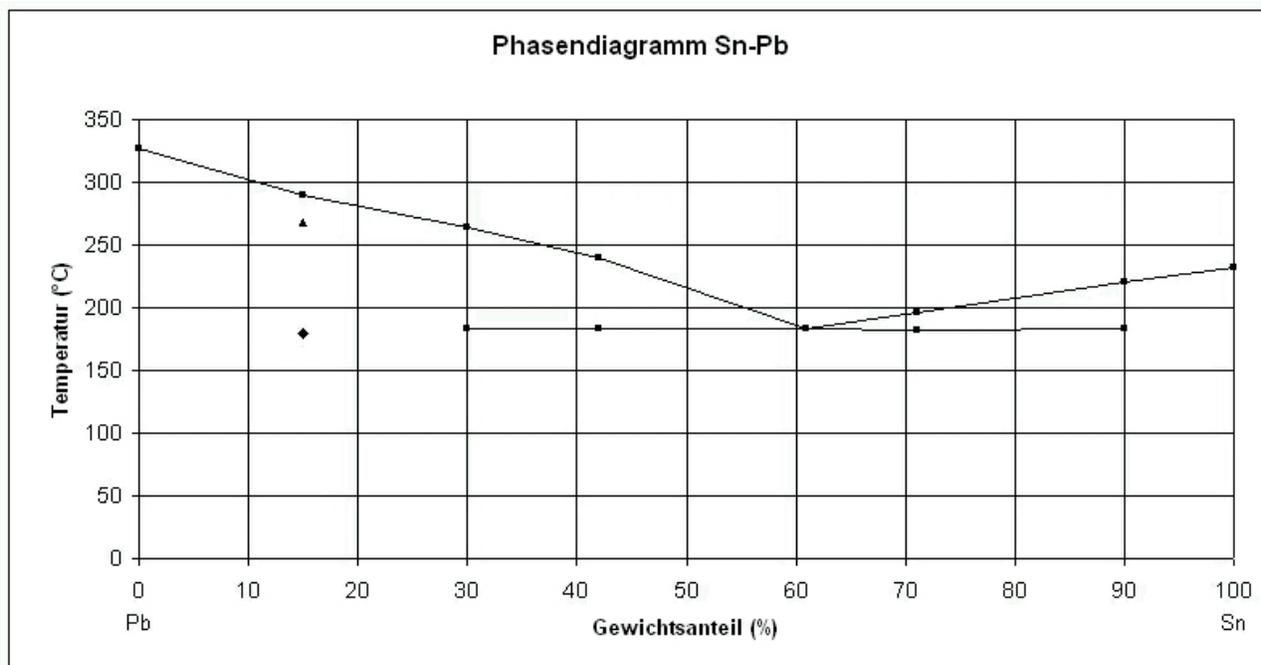


Abbildung 12: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des Zweikomponentensystems Zinn-Blei

Anteil Sn (%)	$T^1/^\circ C$	$T^2/^\circ C$	$T_{theo}^2/^\circ C$	$T_{eut}/^\circ C$	$T^3/^\circ C$	$T_{theo}^3/^\circ C$
15	179,1	268,6	216,6	—	290,0	292,5
30				183,4	264,4	257,6
42				182,8	240,2	229,6
61				183,4	183,4	183,3
71				182,0	196,0	194,9
90				183,1	220,2	192,2

Daraus ergibt sich das Phasendiagramm aus Abbildung 12.

Qualitativ ähnelt das Phasendiagramm stark einem eutektischen Zweikomponentensystem.

Bei der Legierung mit 15 % Zinnanteil erkennt man noch einen weiteren Phasenübergang bei  $T = 179,1^\circ C$ . Hier findet ein Phasenübergang zwischen zwei festen Phasen statt. Über die Richtigkeit dieses Wertes kann leider keine genaue Aussage gemacht werden. Vergleicht man ihn aber mit der Diagramm 13 so scheint er doch ziemlich genau zu sein. Der Temperaturwert für das Einsetzen des Übergangs von fester zu flüssiger Phase liegt aber mit  $T = 268,6^\circ C$  viel zu hoch. Dafür kann es verschiedenen Ursachen geben. Einerseits ist unser theoretisch angenommener Wert natürlich sehr ungenau. Zur Erinnerung: wir gehen von einem linearen Verlauf aus. Dies widerspricht natürlich stark dem Linienvorlauf in Abbildung 13. Desweiteren ist hier auch auf dem gemessenen Kurvenverlauf vor dem Einsetzen des zweiten Peak keine gerade Line, so dass die Bestimmung des Startpunktes für die Phasenumwandlung fest-flüssig nur sehr ungenau ist. Man darf aber nicht annehmen, dass der gemessene Verlauf falsch sein muss. Es findet ja vor dem Übergang fest-flüssig auch noch ein Übergang fest-fest statt. Auch

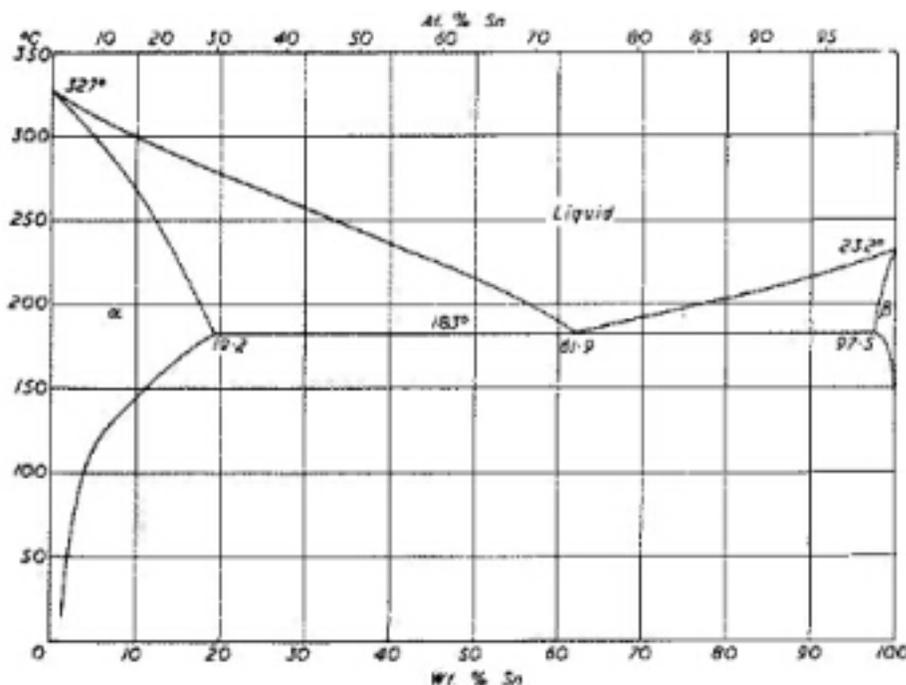


Abbildung 13: Phasendiagramm des Zweikomponentensystems Blei-Zinn [5]

die Möglichkeit einer starken Oxidation des Zinns oder eine schlechte Durchmischung der Probe könnten als Fehlerquellen in Betracht gezogen werden.

Durch die Bestimmung der Fläche unter den Peaks konnten wir die benötigte Schmelzwärme ermitteln. Um theoretische Vergleichswerte zu erhalten haben wir einen linearen Verlauf der Schmelzwärme zwischen reinem Blei und reinem Zinn angenommen. Es zeigt sich, dass die Schmelzwärme mit dem Anteil an Zinn zunimmt.

Gewichtsanteil Sn / %	$dH_{Exp}/\frac{J}{g}$	$dH_{Theo}/\frac{J}{g}$
15	20,1	28,5
30	27,7	34,0
42	33,8	38,4
61	45,2	45,3
71	48,6	49,0
90	54,2	55,9

Zwar haben wir bei den ersten drei Legierungen noch erhebliche Unterschiede zwischen theoretischen und experimentellen Werten, dafür stimmen sie aber bei den letzten dreien fast schon erstaunlich gut überein, vor allem wenn man bedenkt welche Fehler bei der Probenherstellung und bei der Auswertung der Kurve aufgetreten sein könnten. Besonders der ermittelte Wert für die 15-% Probe ist mit Vorsicht zu genießen, da wir hier vor dem Einsetzen des Phasenübergangs keine gerade Linie hatten. Dies erschwert natürlich die Bestimmung der Fläche unter dem Graphen. Die letzten drei Werte lassen vermuten, dass es tatsächlich einen linearen Verlauf zwischen Enthalpieänderung und Mischungsverhältnis geben kann. Allerdings kann diese

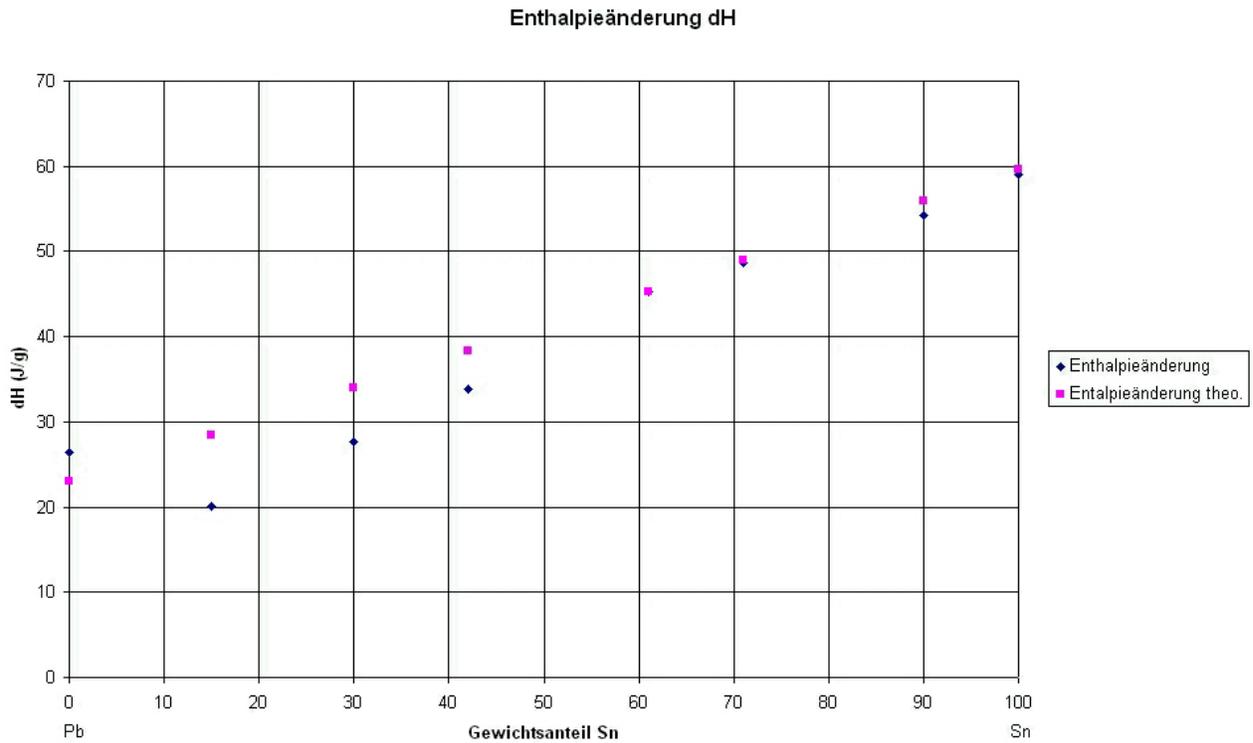


Abbildung 14: Enthalpieänderung des Phasenübergangs

Aussage nicht mit Bestimmtheit getroffen werden. Es wäre auch vermessen zu behaupten, dass nur bei den ersten drei Proben Fehler in Herstellung und Auswertung aufgetreten sind. Möglich wäre es z.B., dass durch Umstrukturierungen im Kristall auftretende Bindungsenergien sich auf den Verlauf der Kurve auswirken.

## Teil IV

# Fehlerdiskussion

Die erste Fehlerquelle liegt in der Probenherstellung. Da sich die Schmelztemperaturen der Komponenten stark unterscheiden, wird ein Teil des Zinns oxidiert. Zu erkennen ist das an einer Gelbfärbung der Zinnoberfläche. Dadurch unterscheidet sich das tatsächliche Mischungsverhältnis vom beabsichtigten Mischungsverhältnis der Einwaage. Wir wissen nicht, ob diese Oxide auch einen Phasenübergang in diesem Temperaturbereich besitzen. Außerdem können wir nicht mit Sicherheit sagen, ob die Komponenten der Probe gleichmäßig durchmischt sind. War dies nicht der Fall, dann stimmt natürlich das von uns ermittelte Mischungsverhältnis nicht mehr. Wir haben festgestellt, dass sich der beim Wiegen angezeigte Wert noch um etwa 0,5 mg ändern kann. Bei den geringen Massen die wir verwendet haben kann das durchaus größere Auswirkungen auf die Messergebnisse gehabt haben.

Wir können auch nicht ausschließen, dass Fremdstoffe während der Präparation in die Proben gelangt sind. Zum Beispiel waren die Behälter die wir zum Mischen benutzten stark verschmutzt. Außerdem haben wir ja die Proben auf eine Metallplatte gegossen, die sicherlich auch nicht absolut rein war.

Der Kontakt der Proben zum Tiegelboden war nicht immer perfekt. Dadurch können sich Fehler ergeben. Die beiden Messsysteme des DTSC sind sicherlich nicht perfekt symmetrisch, daraus resultiert ein systematischer Fehler. Wir haben nur einen Referenztiegel aber keine Referenzprobe benutzt, daraus entsteht ein weiterer Fehler. Ein systematischer Fehler könnte auch durch einen Fehler in der Bestimmung der Konstanten  $\tau_{lag}$  und  $E$  erzeugt werden. Durch langsamere Messungen könnten die Messwerte noch verbessert werden.

Bei der Auswertung mit dem Computerprogramm ergab sich immer wieder die Schwierigkeit  $T_{Onset}$  bzw.  $T_{Endset}$  sowie die Peakfläche zu bestimmen. Oft war es reine Willkür wie die Tangenten an den Graphen angelegt wurden bzw. was als auszuwertender Flächenbereich angesehen wurde.

Die Messergebnisse hängen auch stark von der Qualität des "reinen" Bleis und Zinns ab. Dies zeigt sich bereits in der Kalibrierungsmessung mit Indium. Dort erhielten wir mit unserer ersten Probe viel zu geringe Werte für den Schmelzpunkt, so dass wir noch eine Probe präparieren mussten. Ein Fehler hier wirkt sich natürlich stark auf die Kalibrierung des Kalorimeters aus. Auch beim reinen Zinn erhielten wir zuerst ungewöhnliche Werte. Erst eine zweite Probe stimmte dann mit den Literaturwerten besser überein.

## Literatur

- [1] Chemische Thermodynamik; G. Wolf, W. Schneider; Verlag Chemie; 1978
- [2] Calorimetry; W. Hemminger, G. Höhne; Verlag Chemie; 1984
- [3] Einführung in die Festkörperphysik; K. Kopitzki; Teubner Studienbücher; 1993
- [4] Physik; Gerthsen, Vogel; Springer; 1999
- [5] diverse Quellen im Internet
- [6] Mettler Handbuch zum DSC12E
- [7] Horst Stoecker; Taschenbuch der Physik; Harry Deutsch; 1994