

Fortgeschrittenenpraktikum der Physik
Universität Ulm

Kalorimetrie

Sabrina Brieger
sabrina.brieger@student.uni-ulm.de

Michael-Stefan Rill
michael-stefan.rill@student.uni-ulm.de

Gruppennummer: 534

Durchgeführt am 07.11.2002

Erstabgabe am 10.12.2002

Betreuer: Dr. von Soden

Aktuelle Version vom 9. Dezember 2002

Inhaltsverzeichnis

I	Theoretische Grundlagen	3
1	Grundlagen der Thermodynamik	3
1.1	Systeme	3
1.2	Zustandsgrößen und Prozessgrößen	3
1.3	Temperatur und kinetische Energie	4
1.4	Hauptsätze der Thermodynamik	4
1.5	Thermodynamische Potentiale (Gibbs-Funktionen)	4
2	Phasenumwandlungen und Phasendiagramme	5
2.1	Phasenumwandlungen erster Ordnung	5
2.2	Phasenumwandlungen zweiter Ordnung	6
2.3	Phasendiagramm eines einkomponentigen Systems	6
2.4	Phasendiagramm binärer Systeme	7
2.4.1	Ideale Lösungen	8
2.4.2	Eutektika und Peritektika	10
3	Definition der Kalorimetrie	12
II	Technische Grundlagen	13
4	Messung von Temperaturen	13
4.1	Thermometer	13
4.2	Thermoelemente	14
5	Funktionsweise von Kalorimetern	16
5.1	Kompensation durch Phasenumwandlung	16
5.2	Kompensation durch elektrische Effekte	17
5.3	Kompensation durch chemische Reaktionswärme	17
5.4	Mischungskalorimeter	17
6	Das DTS-Kalorimeter	18
III	Versuchsbeschreibung	20
7	Kalibrierung des DTS-Kalorimeters	20
8	Kalorimetrische Untersuchung von Zinn und Blei	20
9	Bestimmung des Phasendiagramms von Zinn-Blei-Legierungen	21

IV Versuchsauswertung	22
10 Kalibrierung des DTS-Kalorimeters	22
10.1 Kalibrierung der Wärmestrommessung	22
10.2 Temperaturkalibrierung	22
11 Kalorimetrische Untersuchung einer Blei-Probe	23
12 Kalorimetrische Untersuchung einer Zinn-Probe	24
13 Bestimmung des Phasendiagramms von Blei-Zinn-Legierungen	25
14 Fehlerdiskussion	27

Teil I

Theoretische Grundlagen

1 Grundlagen der Thermodynamik

1.1 Systeme

Ein thermodynamisches System ist ein durch Systemgrenzen von seiner Umgebung abgegrenzter Bereich. Zwischen der Umgebung und dem System kann je nach Art des Systems ein Austausch von Materie, Wärme oder Arbeit stattfinden. Ein System über dessen Grenze keine Materie tritt, wird als *geschlossenes System* bezeichnet, d.h. dass das System eine abgemessene unverändert große Stoffmenge während der gesamten Versuchszeit enthält. Ein Gas, welches in einem Behälter eingeschlossen ist, kann als Beispiel eines geschlossenen Systems angeführt werden. Ist ein Massetransport über die Systemgrenzen hinweg möglich, so liegt ein *offenes System* vor, worunter man sich beispielsweise einen Körper mit ein- und ausströmendem Gas vorstellen kann. Falls weder ein Austausch von Materie noch von Energie über die Systemgrenzen hinweg möglich ist, so spricht man von einem *isolierten* oder *abgeschlossenen System*.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Systemgrenzen ist, dass sie *adiabat* (wärmedicht) oder *nichtadiabat* bzw. *diatherm* (wärmedurchlässig) sein können.

1.2 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Der Zustand eines thermodynamischen Systems wird durch eine Anzahl messbarer makroskopischer Größen, den *Zustandsgrößen* beschrieben. Die Zustandsgrößen sind vom Verlauf der Zustandsänderung unabhängig.

Man unterscheidet:

- *Thermische Zustandsgrößen*: Volumen, Druck, Temperatur.
- *Kalorische Zustandsgrößen*: z.B. Innere Energie, Enthalpie
- *Spezifische Zustandsgrößen*: Auf die Masse bezogene Zustandsgrößen.
- *Intensive Zustandsgrößen*: Sie sind von der Größe des Systems unabhängig wie z.B. Druck und Temperatur.
- *Extensive Zustandsgrößen*: Sie sind proportional zur Größe des Systems, z.B. Volumen, Masse bzw. Stoffmenge.

Prozessgrößen sind vom Verlauf der Zustandsänderung abhängig und treten nur an den Systemgrenzen auf.

1.3 Temperatur und kinetische Energie

Die thermodynamische Temperatur ist eine physikalische Basisgröße, welche den thermischen Zustand eines Körpers beschreibt. Sie ist jedoch nur ein anderes Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Man geht nach der kinetischen Gastheorie davon aus, dass der Druck eines Gases komplett durch die Stöße der Gasmoleküle auf die Behälterwand übertragen wird. Die Definition der absoluten Temperatur ergibt sich aufgrund der Translationsbewegungen der Moleküle zu:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (1)$$

dabei ist $\langle v^2 \rangle$ die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle, k_B die Boltzmann-Konstante, m die Masse und T die absolute Temperatur in Kelvin.

1.4 Hauptsätze der Thermodynamik

Die Grundlage der Thermodynamik bilden die vier Hauptsätze:

Nullter Hauptsatz: Befindet sich ein Körper A sowohl mit dem Körper B als auch mit dem Körper C im thermodynamischen Gleichgewicht, so befinden sich auch die Körper B und C im thermodynamischen Gleichgewicht.

Erster Hauptsatz:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2)$$

Dies bedeutet, dass keine Energie erzeugt oder vernichtet werden kann, und somit auch kein *Perpetuum Mobile* erster Art existieren kann.

Zweiter Hauptsatz: Es kann kein *Perpetuum Mobile* zweiter Art geben, d.h. es kann keine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine geben, die keinen anderen Effekt bewirkt, als Wärme aus einem Reservoir zu entnehmen und ein äquivalente Menge an Arbeit zu verrichten. Oder anders ausgedrückt: Die Entropie, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit in einem System darstellt, strebt immer ihrem Maximum zu. Die Änderung der Entropie beträgt für einen reversiblen Prozeß

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (3)$$

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 in einer endlichen Anzahl von Schritten nicht erreicht werden kann.

1.5 Thermodynamische Potentiale (Gibbs-Funktionen)

Der Zustand eines Systems kann durch verschiedene, gleichwertige thermodynamische Potentiale (auch Gibbs-Funktionen genannt) 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 $dH = T dS + V dp$ oder der Freien Enthalpie $dG = -S dT + V dp$ zu betrachten, da der Ausdruck $V dp$ bei beiden Potentialen gleich Null ist. Die Umrechnung dieser Potentiale ineinander erfolgt durch Legendre-Transformation.

Innere Energie	$U = \frac{f}{2} RT$	$dU = T dS - p dV$
Enthalpie	$H = U + pV$	$dH = T dS + V dp$
Freie Enthalpie	$G = U - TS + pV$	$dG = -S dT + V dp$
Freie Energie	$F = U - TS$	$dF = -p dV - S dT$

Tabelle 1: Zusammenstellung der Gibbs-Funktionen für konstante Teilchenzahl

2 Phasenumwandlungen und Phasendiagramme

Ein homogenes Teilsystem eines zusammengesetzten Systems nennt man eine *Phase*. Phasen eines heterogenen Systems unterscheiden sich voneinander in mindestens einer chemischen oder physikalischen Eigenschaft. Eine Phase kann nur eine Teilchenart (Moleküle bzw. Atome) enthalten oder aus einer vollständigen Mischung von verschiedenen Teilchenarten bestehen.

Reine Stoffe können je nach Randbedingungen in unterschiedlichen Phasen auftreten. Wird z.B. bei konstantem Druck die Temperatur erhöht, so geht ein Festkörper zunächst in eine Schmelze über und diese schließlich in ein Gas. Bei reinen Stoffen entsprechen die Phasen den Aggregatzuständen. In einem heterogenen System können dagegen mehrere Phasen im selben Aggregatzustand koexistieren.

Um Phasenumwandlungen mathematisch zu formulieren, muss man sich zuerst folgender Frage widmen: “Wann ist der Zustand eines Systems stabil?” oder “Wann kann keine Phasenumwandlung stattfinden?” Die Antwort lautet: Dann, wenn die zuständige Gibbs-Funktion ein Minimum hat. Solange die Ableitung der Gibbs-Funktion ungleich Null ist, werden sich die Phasen umwandeln, um einen energetisch günstigeren Zustand anzunehmen. Welche Gibbs-Funktion dabei betrachtet werden muss, hängt von den entsprechenden Randbedingungen des Versuchs ab. Häufig – und so auch in diesem Versuch – sind der Druck p und die Temperatur T von außen vorgegeben, so dass die Freie Enthalpie G Gibbs-Funktion ist.

Die Phasenumwandlungen selbst sind nach ihrer jeweiligen Ordnung kategorisiert. Im folgenden sollen die Eigenschaften der ersten beiden Umwandlungsordnungen näher beschrieben werden.

2.1 Phasenumwandlungen erster Ordnung

Bei Phasenumwandlungen erster Ordnung verläuft die Funktion der Freien Enthalpie $G(T)$ während der Umwandlung stetig, während ihre erste Ableitung $\frac{\partial G}{\partial T} \equiv -S$ einen Sprung macht¹. Äquivalent dazu ist die Aussage, dass die Enthalpie H nicht stetig ist.

¹ S ist die Entropie des Systems.

2.2 Phasenumwandlungen zweiter Ordnung

Bei Phasenumwandlungen zweiter Ordnung verlaufen G und $\frac{\partial G}{\partial T}$ stetig, während die zweite Ableitung einen Sprung macht. Oder: Die Enthalpie H ist stetig und ihre erste Ableitung nicht. Dies bedeutet, dass auch die Entropie S stetig verläuft. Bei solchen Phasenumwandlungen ändern sich Eigenschaften wie z.B. die Wärmekapazität. Ein Beispiel für solch eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung ist der Übergang eines normal leitenden Metalls in den supraleitenden Zustand. Hierbei nimmt die Wärmekapazität bei der sogenannten kritischen Temperatur T_C sprunghaft einen höheren Wert an.

2.3 Phasendiagramm eines einkomponentigen Systems

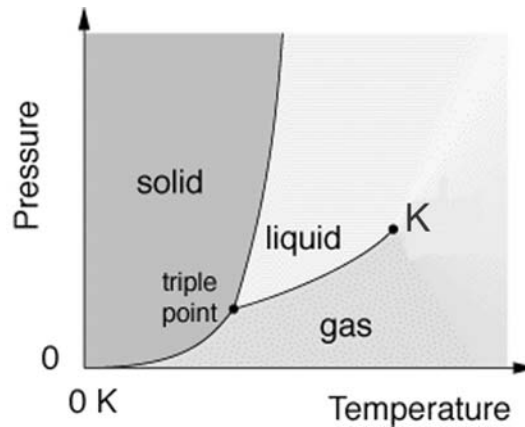


Abbildung 1: Typisches p - T -Phasendiagramm eines einkomponentigen Systems.

Unter Phasendiagrammen versteht man Diagramme, in denen die Existenzbereiche bestimmter Phasen und damit bestimmter Zustände als Funktion der Zustandsvariablen dargestellt sind. Bei einem einkomponentigen System trennen die drei Zweige des p - T -Diagrammes 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. Nach Gibbs Phasenregel

$$F_i = K_0 + M_e - P_h - R_c \quad (4)$$

besitzt das System hier zwei Freiheitsgrade. $F_i \equiv$ Anzahl der frei wählbaren intensiven Variablen; $K_0 \equiv$ Anzahl der Komponenten; $P_h \equiv$ Anzahl der Phasen; $M_e \equiv$ Anzahl der Energieformen; $R_c \equiv$ Anzahl der möglichen chemischen Reaktionen. Befindet sich das System in einem Zustand auf dem Zweig², so existieren die angrenzenden Phasen gleichzeitig. Ändert man den Zustand entlang eines Zweiges, so steht dem Experimentator nur noch ein Freiheitsgrad zur Verfügung. Am Schnittpunkt der drei Zweige koexistieren alle drei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht ($\Rightarrow F_i = 0$). Dieser Punkt heißt deshalb auch Tripelpunkt. Die Verdampfungskurve endet am sog. kritischen Punkt (K). Ab diesem Punkt ist kein Phasenübergang flüssig - gasförmig mehr möglich. Diesen Zustand nennt man Fluid.

²Die Zweige werden mit Hilfe der Clausius-Clayperon-Gleichung $\lambda = T \frac{\partial p}{\partial T} (V_{Phase1} - V_{Phase2})$ beschrieben. Dabei ist λ die spezifische Verdampfungs- bzw. Schmelzenergie, p der Druck, T die Temperatur und V_{Phase} das Volumen der jeweiligen Phase.

2.4 Phasendiagramm binärer Systeme

Der Zustand eines Zweistoffsystems mit den beiden Komponenten A und B ist durch den Druck p , die Temperatur T und den Stoffmengengehalt 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 Stoffmengengehalt der Komponente A . Das Zustandsdiagramm ist bei Legierungen, mit denen wir uns hier in erster Linie beschäftigen wollen, für den Normaldruck von $1013hPa$ dargestellt. Folglich hat das System nur noch zwei Freiheitsgrade, nämlich die Temperatur T und den Stoffmengengehalt x_B der B -Komponente, so dass eine zweidimensionale Darstellung der Diagramme möglich wird.

Meist wird das Zustandsdiagramm einer Legierung experimentell bestimmt. Wir können es aber auch für verschiedene Temperaturen über den Verlauf der molaren Freien Enthalpie g der festen und flüssigen Phasen in Abhängigkeit von x_B bestimmen. In Abbildung 2a hat bei einer vorgegebenen Temperatur die Freie Enthalpie einer flüssigen Phase L (lat. liquidus) für sämtliche Werte von x_B einen niedrigeren Wert als die Freie Enthalpie einer festen Phase S (lat. solidus). 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 energetisch günstigere und somit stabile Zustand.

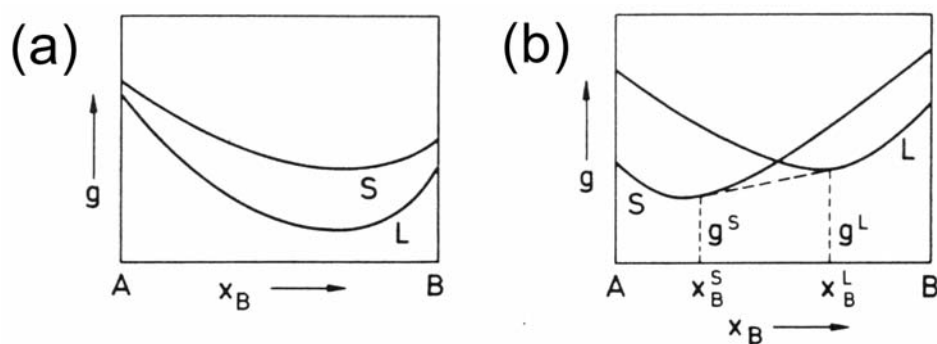


Abbildung 2: Molare freie Enthalpie g der flüssigen (L) und der festen (S) Phase eines binären Systems in Abhängigkeit vom Stoffmengengehalt x_B der B-Komponente. (a) Bei der hier vorgegebenen Temperatur ist im gesamten Konzentrationsbereich der flüssige Zustand stabil. (b) Im Bereich der Doppeltangente zwischen x_B^S und x_B^L treten im thermodynamischen Gleichgewicht eine feste und eine flüssige Phase nebeneinander auf. Quelle: [2]

Anders sieht die Situation natürlich aus, wenn sich die durch L und S gekennzeichneten Kurven schneiden. Ein solcher Fall ist in Abbildung 2b dargestellt. Hier 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 3 auf. Auch hier erhält man einen Zweiphasen-Bereich, in dem die festen Phasen α und β nebeneinander auftreten. Wichtig zu erwähnen ist die Tatsache, dass sowohl die Kristalle der α -Phase als auch der β -Phase aus beiden Komponenten A und B bestehen. Sie unterscheiden sich lediglich durch ihre spezifische Kristallstruktur. Schließlich kann die molare freie Enthalpie einer festen Phase als Funktion von x_B in einem bestimmten

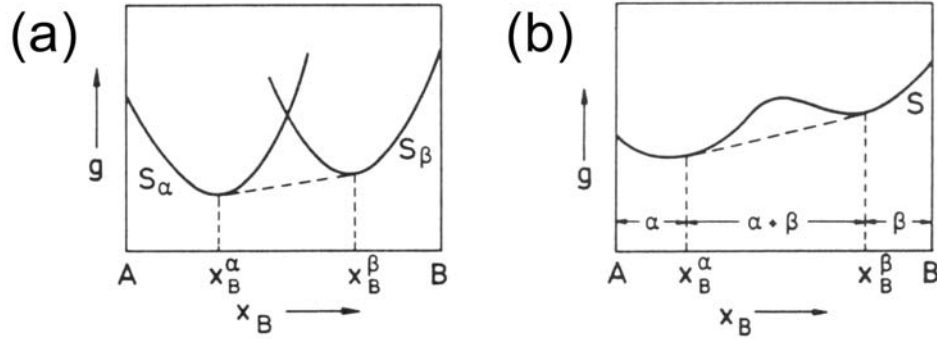


Abbildung 3: Molare freie Enthalpie g der beiden festen Phasen α und β eines binären Systems in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil x_B der B-Komponente. Im Bereich der Doppeltangente zwischen x_B^α und x_B^β treten im thermodynamischen Gleichgewicht die beiden Phasen α und β nebeneinander auf. Quelle: [2]

Temperaturbereich auch einen Verlauf wie rechts in Abbildung 3 haben. Im Bereich der Doppeltangente zwischen x_B^α und x_B^β treten die beiden festen Phasen α und β im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander auf.

Der Verlauf der Freien Enthalpie einer Phase eines binären Systems mit den Komponenten A und B wird in entscheidendem Maße von der Energie beeinflusst, die aufgewendet werden muss, um ein Atom des Elementgitters von A mit einem Atom des Elementgitters von B zu vertauschen. Seien 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 von A , und die Energie $z \cdot E_{BB}$, um ein B -Atom aus dem Elementgitter von B zu entfernen. Bringt man anschließend das A -Atom in die Leerstelle des Elementgitters von B und das B -Atom in die Leerstelle des Elementgitters von 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 folglich:

$$E_S = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB} - 2 \cdot E_{AB}) \quad (5)$$

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 von A und B unterschiedliche Koordinationszahlen z , so ist der Ausdruck in Gleichung (5) entsprechend abzuändern.

2.4.1 Ideale Lösungen

Von einer idealen Lösung spricht man, wenn der Energieparameter aus Gleichung (5) gleich Null wird. Wie bereits erwähnt, sind in diesem Fall beide Komponenten in einem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar. Betrachtet man die Freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Stoffmenge x_B , so ergibt sich sowohl für den festen als auch für den flüssigen Zustand nach

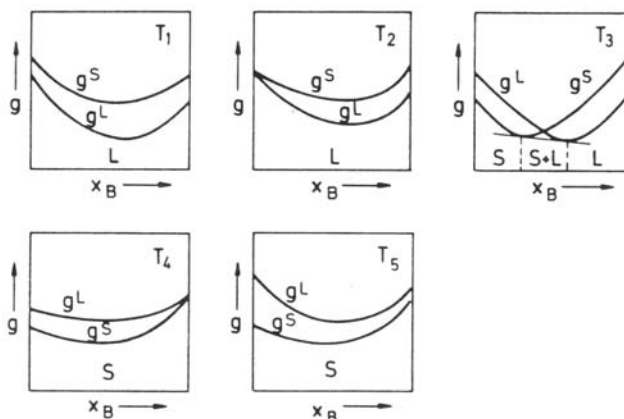


Abbildung 4: Herleitung des Zustandsdiagramms einer idealen Lösung. Quelle: [2]

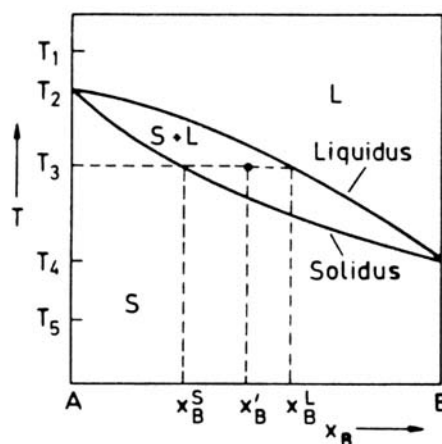


Abbildung 5: Zustandsdiagramm einer idealen Lösung ($E_S = 0$). Quelle: [2]

oben geöffnete Parabeln. Diese Parabeln verschieben sich nun gegenseitig bei einer Temperaturänderung. In Abbildung 4 sind derartige Enthalpiekurven für verschiedene Temperaturen aufgezeichnet. Aus diesen Diagrammen wird wiederum auf das Zustandsdiagramm in Abbildung 5 geschlossen.

In dem Zustandsdiagramm fällt auf, dass zwischen dem Einphasenraum S des festen Zustandes und dem Einphasenraum L des flüssigen Zustandes ein Zweiphasenraum $S + L$ existiert. In diesem Gebiet kommen feste und flüssige Phase nebeneinander vor. Der Stoffmengenbruchteil x^S der festen Phase und der Stoffmengenbruchteil x^L der flüssigen Phase im Zweiphasenraum bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Stoffmengenbruchteil x'_B findet man folgendermaßen: Wegen $x^S + x^L = 1$ ist

$$x'_B = x'_B x^S + x'_B x^L \quad (6)$$

Zusammen mit der Beziehung

$$x'_B = x_B^S x^S + x_B^L x^L \quad (7)$$

ergibt sich die als *Hebelgesetz* bekannte Beziehung

$$(x'_B - x_B^S) x^S = (x_B^L - x'_B) x^L \quad (8)$$

$$\Leftrightarrow \frac{x^S}{x^L} = \frac{x_B^L - x'_B}{x'_B - x_B^S} \quad (9)$$

Im Gegensatz zu den Gesetzmäßigkeiten bei einem Einstoffsystem gibt es bei einem Zweistoffsystem für die Umwandlung der festen in die flüssige Phase im allgemeinen keinen deutlichen Schmelzpunkt, sondern es wird bei einem vorgegebenen Stoffmengengehalt x'_B der Temperaturbereich zwischen τ_1 und τ_2 durchlaufen. Man bezeichnet diesen Bereich auch als *Schmelzbereich*.

2.4.2 Eutektika und Peritektika

Als nächstes sollen Lösungen betrachtet werden, deren Energieparameter $E_S > 0$ ist. Hierbei muss jedoch zwischen kleinen und großen positiven Werten von E_S unterschieden werden. Bei kleinen Werten über Null tritt im Zustandsdiagramm neben dem von uns – von idealen Lösungen – bereits bekannten Schmelzbereich als weiterer Zweiphasenbereich eine Mischungslücke im Gebiet des festen Zustandes auf. Dieser Sachverhalt ist auch in der Abbildung 6 dargestellt.

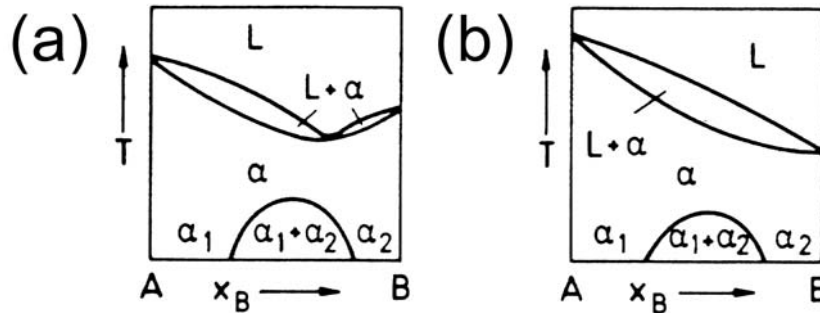


Abbildung 6: Zustandsdiagramm einer regulären Lösung für einen relativ kleinen positiven Wert des Energieparameters E_S , wenn die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten (a) nicht sehr unterschiedlich, bzw. (b) stark unterschiedlich sind. Quelle: [2]

Hierbei werden im Diagramm der Abbildung 6 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 x_B berühren anstatt schneiden. Man beobachtet dann bei dem betreffenden Wert x_B einen scharfen Schmelzpunkt. Für größere Werte von E_S erhält man entweder ein *eutektisches* oder ein *peritektisches* Zustandsdiagramm. In Abbildung 7 ist die Konstruktion eines eutektischen Zustandsdiagramms aus einer Folge von $g-x_B$ -Kurven zu sehen. Bei der sog. eutektischen Temperatur T_E fallen die Doppeltangenten der Zweiphasengebiete $\alpha + L$ und $L + \beta$ zusammen. Hier existiert der zu einer waagrechten Linie entartete Dreiphasenraum ($L + \alpha + \beta$).

Dem Zustandsdiagramm in Abbildung 7 kann man entnehmen, wie sich bei einem eutektischen System der Zustand der Legierung ändert, wenn man für einen vorgegebenen Stoffmengengehalt x'_B von hohen zu niedrigen Temperaturen übergeht. Bis zur Temperatur T_3 ist die Legierung flüssig. Unterhalb von T_3 wird die Schmelze instabil und es läuft die Zweiphasenreaktion $L \rightarrow \alpha$

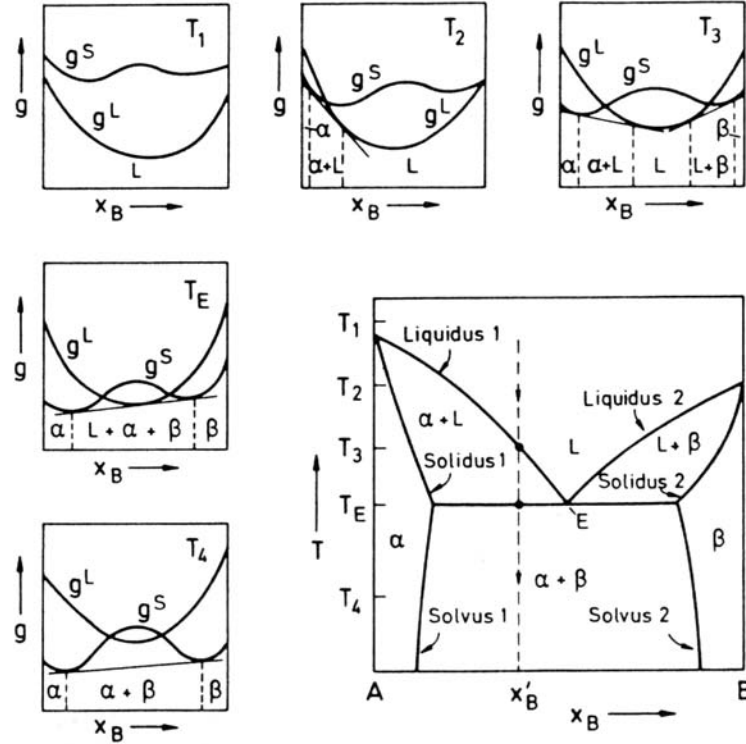


Abbildung 7: Zustandsdiagramm eines Eutektikums mit graphischer Herleitung. $E \equiv$ Eutektischer Punkt. Quelle: [2]

ab. Der prozentuale Anteil der α -Phase und die Schmelzphase zwischen T_3 und T_E berechnet sich nach dem Hebelgesetz. Den Stoffmengenanteil der B -Komponente in der α -Phase und in der L -Phase kann man der Soliduskurve 1 und der Liquiduskurve 1 entnehmen. Beim Erreichen der eutektischen Temperatur T_E zerfällt die Restschmelze in eine $\alpha + \beta$ -Phase. Erst nachdem die Schmelzphase vollständig zerfallen ist, kann die Temperatur weiter absinken. Unterhalb von T_E wird das Stoffmengenverhältnis von α - und β -Phase wiederum durch das Hebelgesetz (9) und der Stoffmengenanteil x_B^α und x_B^β durch den Verlauf der Solvuskurve 1 bzw. 2 bestimmt.

Ein peritektisches Zustandsdiagramm erhält man, wenn für $E_S > 0$ die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten des binären Systems sehr unterschiedlich sind. In Abbildung 8 ist die Konstruktion eines solchen Zustandsdiagramms dargestellt. Bei der sogenannten peritektischen 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 8 kann man verfolgen, wie sich bei einem peritektischen System der Zustand ändert, wenn man für einen vorgegebenen Stoffmengenanteil x'_B von hohen zu niedrigen Temperaturen übergeht. 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.

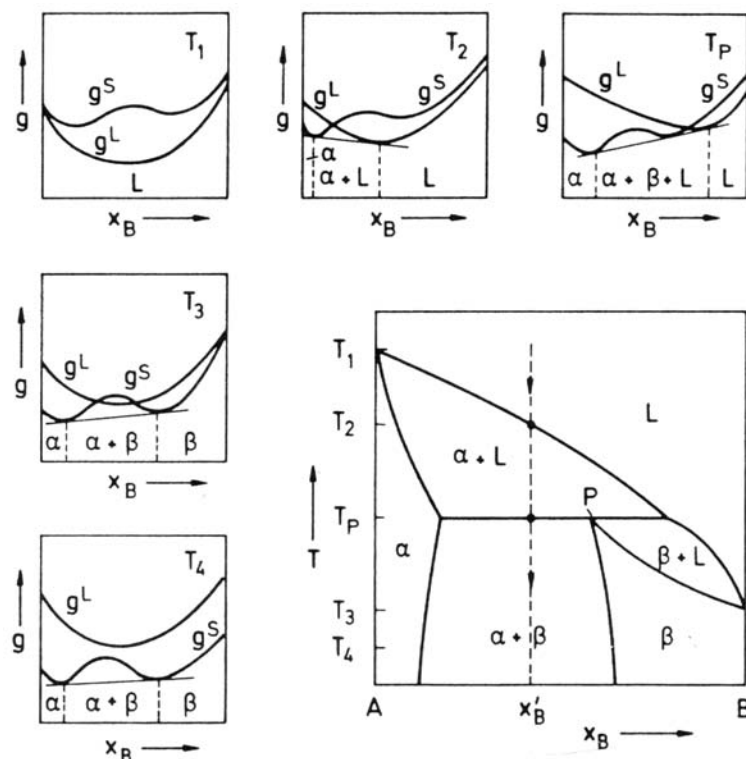


Abbildung 8: Zustandsdiagramm eines Peritektikums mit graphischer Herleitung. $P \equiv$ Peritektischer Punkt. Quelle: [2]

3 Definition der Kalorimetrie

Kalorimetrie bedeutet Messung von *Wärme*. Zur Klärung des Begriffs “Wärme” geht man vom Modell einheitlicher Energie aus. Man unterscheidet also nicht zwischen Wärmeenergie, elektrischer Energie oder kinetischer Energie, sondern man betrachtet nur “die Energie”, die beim Verändern – beim Austausch – in verschiedenen Formen auftreten kann. Demnach ist auch die Energieform Wärme nur denkbar insofern sie an einen Energietausch gekoppelt ist. Wärme ist also stets an einen Wärmestrom³ gebunden. Das Strömen, der Austausch zwischen zwei Systemen, assoziiert die Mengenartigkeit der Energie und damit auch der Energieform Wärme. Wärme ist also die Energiemenge, die in einer gewissen Zeit als Wärmestrom ausgetauscht wird. Ein Kalorimeter ist ein Gerät, mit dem Wärme gemessen werden kann. Da es verschiedenen Möglichkeiten einer Zustandsänderung gibt, gibt es auch entsprechend verschiedene Messmethoden. Allerdings beruhen alle kalorimetrischen Untersuchungen auf der kalorimetrischen Grundgleichung

$$dQ = C \cdot dT. \quad (10)$$

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

³Beispiele dafür sind Wärmeleitung durch Phononen, Wärmemitführung durch Strömung (Konvektion), Wärmestrahlung und Wärmeübergang in Festkörpern.

Teil II

Technische Grundlagen

4 Messung von Temperaturen

Die meisten Lebewesen besitzen mittels besonders ausgebildeter Nervenenden ein qualitatives Gefühl für die objektive Eigenschaft eines Objekts, die wir “Temperatur” nennen. Die Fähigkeit zur Wahrnehmung von warm und kalt hat eine biologische Schutzfunktion und ist somit evolutionär bedingt. Obwohl der Mensch innerhalb gewisser Grenzen durchaus empfindlich zwischen verschiedenen Temperaturen unterscheiden kann, fehlt uns zur wissenschaftlichen Nutzung des Parameters Temperatur ein genaues und objektives Maß. Aus diesem Grund muss auch einer Definition auf objektiver Basis gefunden werden: Die Temperatur ist ein anderes Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Wenn man nur die Translationsenergie betrachtet, wird ihr Mittelwert durch die Gleichung (1) bestimmt. Dies ist die allgemeinste und vollständigste Definition der Temperatur. Im folgenden sollen die gebräuchlichsten Temperatur-Messgeräte prinzipiell erklärt werden.

4.1 Thermometer

Die ältesten Temperatur-Messgeräte beruhen auf der Änderung des Volumens oder des Druckes eines Körpers bei Temperaturänderung. Das klassische Thermometer zeigt in einer Kapillare die Volumenänderung einer *Flüssigkeit* (meist Alkohol oder Quecksilber) in einem Glasbehälter bei Temperaturänderung an. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient in der Regel nicht linear ist, muss ein solches Thermometer Punkt für Punkt geeicht werden. Da Flüssigkeitsthermometer relativ ungenau sind, können sie in den seltensten Fällen zu Präzisionsmessung herangezogen werden.

Eine andere Art von *Volumenausdehnungs-Thermometern*, sind die *Gasthermometer*. Sie werden auch für präzisere Messungen verwendet. Hier ist die Thermometersubstanz ein möglichst ideales Gas, dessen Ausdehnungskoeffizient bekannt und temperaturunabhängig ist. Über das Gasgesetz $pV = nRT$ ist die Temperaturmessung entweder als Druckmessung bei konstantem Volumen oder als Volumenmessung bei konstantem Druck möglich.

Den Volumenausdehnungs-Thermometern ist gemeinsam, dass sie relativ viel Volumen in Anspruch nehmen und viel Zeit benötigen, um eine stationäre Temperaturverteilung anzunehmen. Lokale und schnelle Temperaturmessungen sind damit kaum möglich.

Einen anderen Ansatz wird bei den *Widerstands-Thermometern* gemacht. Hier wird die Tatsache ausgenutzt, dass Metalle und Halbleiter ihre elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur verändern. Aus Messungen des elektrischen Widerstands lässt sich mit Hilfe von Eich Tabellen die Temperatur ermitteln. Platin ist als Material für Widerstands-Thermometer besonders gut geeignet, da es einen hohen Schmelzpunkt hat und chemisch weitgehend resistent ist. Durch geeignete Fertigung können die Platin-Thermometer in kleinen Abmessungen hergestellt werden und sprechen dann aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität relativ schnell an. Platin-Thermometer werden üblicherweise mit einem Eichwiderstand von 100Ω bei $273K$ hergestellt.

Halbleiter haben wesentlich größere Temperaturkoeffizienten des Widerstands als Metalle. Außerdem nimmt ihr Widerstand mit ansteigender Temperatur, im Gegensatz zu Metallen, exponentiell ab. Halbleiter-Widerstände können also auch als Thermometer verwendet werden. Sie finden wegen dem exponentiellen Abfall vor allem in tiefen Temperaturbereichen Anwendung.

4.2 Thermoelemente

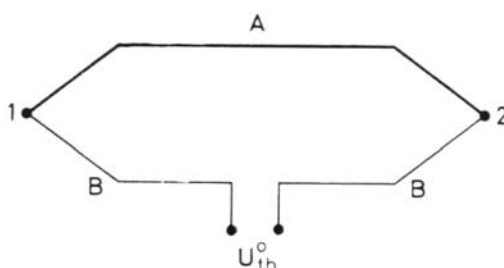


Abbildung 9: Aufbau eines Thermoelements. 1 und 2 \equiv Löt- bzw. Schweißstellen; A und B \equiv verschiedene Metalle; U_{th} \equiv Thermospannung für offenen Kreis. Quelle: [1]

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. Dieser Effekt ist unter dem Namen *Seebeck-Effekt* bekannt.

Exkurs: Peltier- und Seebeck-Effekt. Der Peltier-Effekt ist zusammen mit dem Seebeck- und dem Thomson-Effekt einer der drei thermoelektrischen Effekte. Bringt man die beiden Enden eines Metalls (oder Halbleiters) in Kontakt mit einem anderen Metall und leitet einen elektrischen Gleichstrom hindurch, so erwärmt sich die eine Kontaktstelle, während sich die andere abkühlt. Kehrt man die Stromrichtung um, so vertauschen sich auch die Warm- und Kaltstellen.

- **Seebeck-Effekt:** Elektrische Leiter besitzen im Gegensatz zu Isolatoren freie Elektronen, welche den elektrischen Strom leiten. Diese Elektronen befinden sich im obersten Band. In diesem Band läuft der ganze Effekt ab. Dieses Leitungsband wird im folgenden als "Potentialtopf" dargestellt (vgl. Abbildung 10a). Je höher die Elektronen im Potentialtopf sind, umso höher ist ihre Energie und umso weniger dicht sind sie angeordnet. Die Höhe und Ausdehnung der Potentialtöpfe sind stoffabhängig.

Bringt man zwei solcherart verschiedene elektrische Leiter in Kontakt, so gleichen sich deren "Füllhöhen" aus (vgl. Abbildung 10b). Man kann sich dies wie das Öffnen von Wasserschleusen vorstellen. Die Elektronen treten über, weil sie im anderen Material einen energetisch günstigeren Zustand einnehmen können. Diejenigen Elektronen welche vom

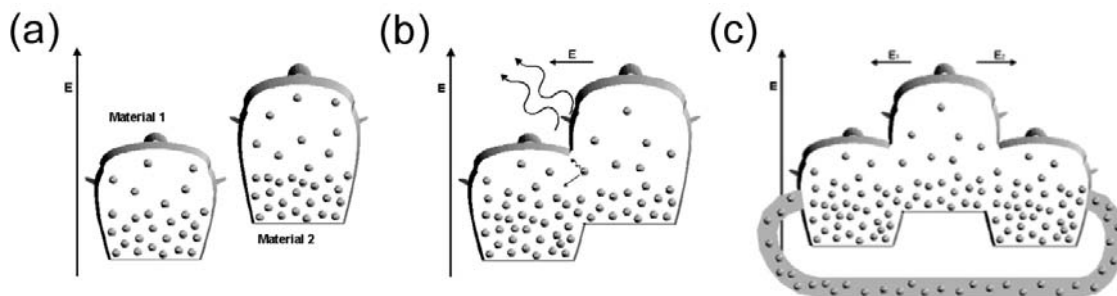


Abbildung 10: Potentiale für den Seebeck-Effekt. Quelle: [8]

höheren Potentialtopf in den tieferen fallen, geben ihre potentielle Energie als Wärme ab. Durch diese Elektronen entsteht ein elektrisches Feld. Wenn die beiden Leiter einen geschlossenen Kreis bilden, so entstehen zwei gleichstarke entgegengesetzte elektrische Felder. Da sie sich aufheben, fließt kein Strom (vgl. Abbildung 10c).

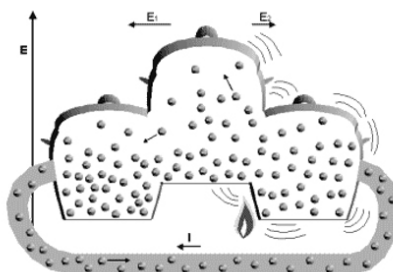


Abbildung 11: Herleitung des Seebeck-Effektes. Erwärmung des Metalls. Quelle: [8]

Erwärmt man ein Metall, so ändert sich die Verteilung der Elektronen im Potentialtopf. Durch die Wärmeenergie werden sie gleichmäßiger verteilt. Es gelangen Elektronen vom tieferen Potentialtopf in den höheren und nehmen dabei Wärmeenergie auf. Das elektrische Feld an dieser Kontaktstelle wird kleiner. Die beiden elektrischen Felder heben sich nun gegenseitig nicht mehr auf: Es fließt ein Thermostrom. Dieser Effekt ist der sogenannte Seebeck-Effekt. Der erzeugte Strom wirkt seiner Ursache entgegen: Er nimmt Wärme auf der warmen Seite auf und gibt sie an der kalten Kontaktstelle wieder ab (vgl. Abbildung 11).

- **Peltier-Effekt:** Das Verhalten des Seebeck-Effekts nutzt man nun beim Peltier-Effekt. Man lässt nicht eine Temperaturdifferenz einen Strom erzeugen, sondern behilft sich eines "eigenen" Stroms, um ein Temperaturgefälle zu etablieren. Für die Kontaktstellen ändert sich nichts. Sie werden immer noch von einem Strom durchflossen und nehmen immer noch Wärme auf und geben welche an die Umgebung ab, auch wenn kein Temperaturgefälle besteht. Die Elektronen, die von der Spannungsquelle vom tieferen in den höheren Potentialtopf gestoßen werden, nehmen ihre gewonnene potentielle Energie in Form von Wärmeenergie auf. Diejenigen, die vom höheren Potential ins tiefere gelangen, geben ihre potentielle Energie als Wärme ab. Die Menge der transportierten Wärme ist von der Anzahl Elektronen, die die Kontaktstelle durchfließen, abhängig. Jedes Elektron

kann eine gewisse Wärmemenge absorbieren und wieder abgeben. Die Wärmemenge ist dementsprechend proportional zum fließenden Strom: $\frac{\Delta Q}{\Delta t} \sim I$.

Es gibt nun Phänomene, die dem Peltier-Effekt entgegenwirken. Zum einen ist dies die Joulesche Wärme. Fließt ein Strom durch einen Leiter, der einen elektrischen Widerstand besitzt, so entsteht Wärme ($W = RI^2$). Diese Wärme entsteht zu gleichen Teilen auf der kalten wie auf der warmen Seite. Sie ist natürlich unerwünscht, wenn man den Peltier-Effekt zu Kühlzwecken nutzen will. Zum anderen ist dies die Wärmeleitung. Jedes Material leitet Wärme mehr oder weniger gut. Will man eine Temperaturdifferenz zwischen zwei Stellen einstellen, so ist dieser Wärmefluß hinderlich. Auf was muss man folglich bei der Suche nach geeigneten Materialien achten, wenn eine möglichst hohe Temperaturdifferenz erwünscht ist? Bei der Suche nach geeigneten Materialien ist man bestrebt, Materialien mit guter elektrischer Leitfähigkeit schlechter Wärmeleitfähigkeit, und Leitungsbändern möglichst unterschiedlicher elektrischer Potentiale zu finden.

5 Funktionsweise von Kalorimetern

Kalorimeter dienen zur Bestimmung von Wärmemengen. Die Wärmeumsetzung kann bei chemischen Prozessen (Reaktionsenthalpien), physikalischen Prozessen (Wärmekapazitäten, Phasenumwandlungen) und bei biologischen Prozessen (Wärmeproduktion von lebenden Organismen) geschehen. Generell hängen alle Wärmeumsetzungen von den Nebenbedingungen ab, unter denen sie ablaufen. Die Wärmekapazität ist beispielsweise davon abhängig, ob sie unter isochoren ($dV = 0$) oder unter isobaren ($dp = 0$) Bedingungen bestimmt wurde. Demzufolge existieren verschiedene Kalorimeter, die den verschiedenen Nebenbedingungen bei den Messungen gerecht werden, und folglich durch verschiedene Methoden die Wärmemengen bestimmen. Die Problematik bei der Bestimmung von Wärmemengen ist, dass Wärme nicht direkt messbar ist, sondern nur über Ihre Wirkung zu bestimmen ist, da Wärme keine Zustandsgröße ist, wie z.B. die Temperatur oder die Gesamtenergie eines Systems.

5.1 Kompensation durch Phasenumwandlung

Entstanden ist diese Methode um 1760 als Black entdeckte, 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 ΔQ zur Phasenumwandlung einer geeigneten Substanz (Kalorimetersubstanz) verwendet wird. Bei bekannter spezifischer Umwandlungswärme c_{Umw} kann die Wärme bestimmt werden, denn sie ist proportional zur umgewandelten Stoffmenge Δm

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

Die umgewandelte Stoffmenge kann direkt durch Wiegen oder indirekt (z.B. durch die Bestimmung der Dichtedifferenz der beiden 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, indem 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.

5.2 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

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

berechnet werden. Die Kompensation einer exothermen Reaktion kann z.B. durch die Anwendung des Peltier-Effekts (siehe auch Abschnitt 4.2) erreicht werden. 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.

5.3 Kompensation durch chemische Reaktionswärme

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

5.4 Mischungskalorimeter

Die indirekte Bestimmung einer Wärme beruht hier auf der Messung einer Temperaturänderung einer bestimmten Menge einer Kalorimetersubstanz (meist Wasser) nach dem Einbringen einer Probe. Die Temperatur der Kalorimetersubstanz ändert sich durch den Wärmeaustausch mit der Probe von $T(t_0) = T_0$ auf $T(t_1) = T_M$. Die Temperaturänderung $\Delta T = T_M - T_0$ wird gemessen. Die gesuchte Wärme ist dann

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

Der Wasserwert C_K des Kalorimeters, der sich aus der Summe der Wärmekapazitäten der Kalorimetersubstanz und der an der Temperaturänderung ΔT teilnehmenden Bestandteile der Messeinrichtung (Rührer, Thermometer, Wände) zusammensetzt, kann durch Kalibrierung des Kalorimeters bestimmt werden. Der Vorteil dieser Kalorimeter ist ihr einfacher Aufbau. Jedoch sind ohne besondere Vorkehrungen keine Präzisionsmessungen möglich.

6 Das DTS-Kalorimeter

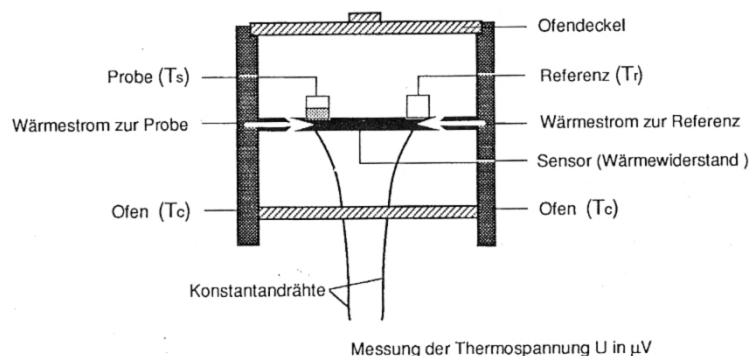
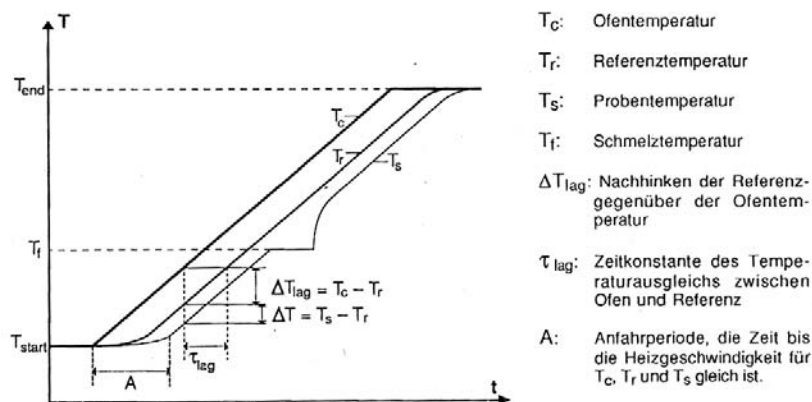


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines DTS-Kalorimeters mit Zwillingsbauweise. Quelle: [3]

DTSC heißt **D**ifference-**T**emperature-**S**canning-**C**alorimeter. Dabei handelt es sich um ein nach dem sogenannten Zwillingsprinzip arbeitenden Kalorimeter. Zwillingsprinzip bedeutet, dass während der Messung neben der zu untersuchenden Probe noch eine Referenzprobe betrachtet wird. Das Kalorimeter besteht im wesentlichen 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 Probensubstanz und die Referenzprobe angebracht sind. Unterhalb der Behälter befinden sich die Kontakte eines Thermoelements, mit deren Hilfe sich die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmen lässt. Die Zwillingskonstruktion (Probe und Referenz) bringt gegenüber einfachen Kalorimetern zwei wesentliche Vorteile

- Die auftretenden Wärmeströme in Kalorimetern, die durch Wärmelecks, wie nicht perfekte Isolierungen, Wärmestrahlung, Wärmekonvektion, etc. entstehen, werden hier nicht erfasst, da die symmetrische Anordnung von Referenz und Probe bei einem Zwillingskalorimeter bewirkt, dass diese 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 gewährleistet werden.
- 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 mit den Thermoelementen 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



$$T_S = T_C - (\Delta T_{lag}) + (\Delta T)$$

ΔT_{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 μV mit der Thermoelement-Empfindlichkeit berechnet: $\Delta T = U/S$

Abbildung 13: Temperatur-Zeit-Profil eines einfachen Temperaturprogramms

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 $(1 - 20) \frac{^\circ C}{min}$ gewählt werden. Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitstrecke auf der sich Probe und Referenz, hinkt die Temperatur von Probe und Referenz der Ofentemperatur hinterher. Die Zeit, um welche die Referenztemperatur der Ofentemperatur hinterher hinkt, wird als τ_{lag} bezeichnet. τ_{lag} 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 (vgl. Abbildung 13).

Teil III

Versuchsbeschreibung

7 Kalibrierung des DTS-Kalorimeters

Die Steuerung des Kalorimeters geschieht über einen Computer. Zunächst müssen die kalorimetrische Empfindlichkeit $E(T)$ und τ_{lag} bestimmt werden. Hierzu wird eine Probe mit Indium präpariert. In der Anleitung wird ein Gewicht von $6mg$ für die Indiumprobe empfohlen. Das Indium wird gegen einen leeren Tiegel als Referenzprobe beim Phasenübergang fest-flüssig 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 der Schmelzpunkt ziemlich genau definiert ist. Man muss beachten, dass bei den Cellparameters als Wert für τ_{lag} Null eingestellt ist, da der Computer den vorhandenen Wert schon in die Berechnung der Messkurven einfließen lässt, was natürlich das Ergebnis verfälscht. Die kalorimetrische Empfindlichkeit $E(T)$ ermittelt das Programm im Modus Calibrate eigenständig, wenn man die Masse des präparierten Indiums vorgibt. Es heizt dann von $130^{\circ}C$ auf $180^{\circ}C$ mit einer Heizrate $\beta = 10 \frac{^{\circ}C}{min}$. Für τ_{lag} werden bei zwei verschiedenen Heizraten β die Temperaturen $T_{c-onset}$ bestimmt. Erst dann wird der durch diese Kalibrierungsmessung ermittelte Wert für τ_{lag} bei den Cellparameters eingetragen.

8 Kalorimetrische Untersuchung von Zinn und Blei

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, den das Programm als Schnittpunkt der Tangenten ermittelt hat. Die Schmelzenthalpie bestimmt man, indem man einen Zeitbereich markiert und mit dem Programm Evaluate Peakarea die Fläche unter der Kurve bestimmen lässt.

Durch geregeltes Herunterkühlen der Proben von einem Punkt über dem Schmelzpunkt auf einen darunter liegenden 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.

9 Bestimmung 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 Schmelztiegel 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 Tiegels wird erreicht, dass sich Blei und Zinn vermischen.

Wir haben festgestellt, dass sich eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche nicht vermeiden lässt. Um den daraus entstehenden Fehler möglichst gering zu halten haben wir den Legierungen die zu messende Probe möglichst aus dem Inneren und nicht von der Oberfläche entnommen. Die Legierungen werden, wie schon beschrieben, mit dem Kalorimeter erhitzt, um Beginn und Ende des Schmelzprozesses zu ermitteln.

Teil IV

Versuchsauswertung

10 Kalibrierung des DTS-Kalorimeters

10.1 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 $6,7\text{mg}$ hergestellt. Die Probe wird im fest verschlossenen Aluminiumtiegel in das Kalorimeter gestellt. Als Referenzprobe dient ein leerer Tiegel. Mit der Programmfunktion `Calibrate` wird dann der $E(T)$ -Wert bestimmt. Dazu wurden die Parameter

$$T_{Start} = 130^{\circ}C$$
$$T_{End} = 180^{\circ}C$$
$$\beta = 10 \frac{^{\circ}C}{min}$$

eingetragen. In **Anhang 1** ist das Thermospannung-Temperatur-Diagramm dieser Messung dargestellt. Die Bestimmung von $E(T)$ erfolgte automatisch mit Hilfe der Software. Am Schluss der Messung errechnete das Programm

$$E_{In} = 291,54 \frac{units}{mW}$$

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

10.2 Temperaturkalibrierung

Mit der selben Indium-Probe wird für die Heizraten $\beta = 1 \frac{^{\circ}C}{min}$, $5 \frac{^{\circ}C}{min}$ und $20 \frac{^{\circ}C}{min}$ jeweils ein Phasenübergang beobachtet. Die Zeitdifferenz τ_{lag} wird über die Gleichung

$$T_{Onset} = T_{C-Onset} - \tau_{lag} \cdot \beta \tag{11}$$

bestimmt. $T_{C-Onset}$ ist dabei die Ofentemperatur und T_{Onset} die Temperatur der Referenz beim Einsetzen des Phasenübergangs. Die Bestimmung von $T_{C-Onset}$ erfolgt graphisch, indem man an den Peak der Messkurve (Auftragung Thermospannung in *units* gegen Ofentemperatur) eine Tangente anlegt. Deren Schnittpunkt mit der Grundlinie liefert den Wert von $T_{C-Onset}$.

In **Anhang 2 bis 4** sind die Messergebnisse graphisch dargestellt. Es ergeben sich die folgenden Messwerte:

Anhang	Heizrate $\beta/\frac{^{\circ}C}{min}$	$T_{C-Onset}/^{\circ}C$
1	1	156,7
2	5	157,6
3	20	160,7

Mit der Beziehung

$$\tau_{lag,n} = \frac{T_{Onset,n+1} - T_{Onset,n}}{\beta_{n+1} - \beta_n} \quad (12)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \tau_{lag,1} &= \frac{157,6^{\circ}C - 156,7^{\circ}C}{(5 - 1)\frac{^{\circ}C}{min}} = 0,225min \\ \tau_{lag,2} &= \frac{160,7^{\circ}C - 157,6^{\circ}C}{(20 - 5)\frac{^{\circ}C}{min}} = 0,207min \\ \tau_{lag,3} &= \frac{160,7^{\circ}C - 156,7^{\circ}C}{(20 - 1)\frac{^{\circ}C}{min}} = 0,211min \\ \Rightarrow \langle \tau_{lag} \rangle &= 0,214min \approx 12,86s \end{aligned}$$

Man erhält also aus der Mittelwertbildung $\langle \tau_{lag} \rangle = 0,214min$. Obwohl der Mittelwert hier nur aus drei Werten gebildet wird, sieht man trotzdem, dass der Wert für $\langle \tau_{lag} \rangle$ ziemlich exakt mit dem in Ref. [3] angegebenen Wert von etwa $0,2min$ übereinstimmt. Der bestimmte Wert für τ_{lag} wird nun als **Cellparameter** in die Software des Gerätes eingegeben.

11 Kalorimetrische Untersuchung einer Blei-Probe

Wir haben eine Blei-Probe von $7,9mg$ präpariert. Diese haben wir – wie auch alle anderen Proben – über ihren Schmelzpunkt, der laut Ref. [10] bei $327,5^{\circ}C$ liegt, erhitzt⁴. Der Grund dieser Erhitzung über den Schmelzpunkt vor der eigentlichen Messung liegt darin, dass die Probe möglichst gut mit dem Tiegel im thermischen Kontakt stehen sollte. Zum Vergleich haben wir während der Verschmelzung ebenfalls ein Thermospannung-Temperatur-Diagramm aufgenommen (siehe **Anhang 5.Test**). Für die eigentliche Messung haben wir die Probe mit folgenden Parametern erhitzt:

$$\begin{aligned} T_{Start} &= 280^{\circ}C \\ T_{End} &= 350^{\circ}C \\ \beta &= 10\frac{^{\circ}C}{min} \end{aligned}$$

Das daraus resultierende Diagramm ist im **Anhang 5** zu finden. Die Schmelztemperatur T_{Schm} bestimmt man nun, indem man an die Grundlinie und den Peak der Messkurve eine Tangente legt und die Temperatur am Schnittpunkt bestimmt. Wir erhalten:

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

⁴Auch alle folgenden Werte für Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien haben wir, soweit nicht anders angegeben, der Ref. [10] entnommen.

Dieser Wert entspricht bis auf $0,5K$ dem Literaturwert. Das ist ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Auf die Gründe für die Abweichung wird in der Fehlerdiskussion in Abschnitt 14 eingegangen. Erstaunlicherweise erhält man aus der Kurve aus **Anhang 5.Test** einen besseren Wert für die Schmelztemperatur, nämlich $T_{Schm} = 327,1^{\circ}C$. Anscheinend war die Probe schon relativ flach, so dass ein guter Kontakt zum Tiegel bereits vor der Verschmelzung gewährleistet war.

Die spezifische Schmelzenthalpie wird mit der Funktion **Evaluate - Peakarea (auto)** bestimmt. Dazu muss ein Bereich auf der x-Achse ausgewählt werden, in dem sich der Peak befindet. Das Programm errechnet durch Integration die Fläche unter der Kurve, die der spezifischen Schmelzenthalpie entspricht. Es ergibt sich:

$$dH = 24,97 \frac{J}{g}$$

Der Literaturwert aus Ref. [10] ist in diesem Fall $dH = 23,0 \frac{J}{g}$. Daraus ergibt sich eine prozentuale Abweichung von etwa $8,6\%$. 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 wird nun geregelt abgekühlt, und zwar unter Verwendung folgender Parameter:

$$T_{Start} = 350^{\circ}C$$

$$T_{End} = 280^{\circ}C$$

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

Hier liegt die Erstarrungstemperatur laut **Anhang 6** bei

$$T_{Erst} = 320,1^{\circ}C$$

Dieser Wert liegt etwas unter der Schmelztemperatur. Das ist darauf zurückzuführen, dass eine unterkühlte Flüssigkeit entsteht. Das bedeutet, dass aufgrund von fehlenden Kristallisationskeimen die Flüssigkeit zwar erst nach dem eigentlichen Erstarrungspunkt fest wird, dafür aber sehr plötzlich. Man erkennt dies auch beim Vergleich von **Anhang 5** und **6**: der Peak im Diagramm von **Anhang 6** ist schmaler. Da die Fläche jedoch in etwa dieselbe bleiben sollte, ist der Maximalausschlag größer. Es ergibt sich für die Erstarrungsenthalpie

$$dH = 25,3 \frac{J}{g}$$

Sie weicht um $0,33 \frac{J}{g}$ vom obigen Wert ab, was an den bereits erwähnten Freiheiten bei der Auswahl des Kurvenbereichs in x-Richtung liegt.

12 Kalorimetrische Untersuchung einer Zinn-Probe

Prinzipiell wird bei diesem Versuchteil genauso vorgegangen wie bei der Blei-Probe. Die Masse der Probe beträgt $8,3mg$. Die Messparameter sind:

$$T_{Start} = 200^{\circ}C$$

$$T_{End} = 270^{\circ}C$$

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

Beim Schmelzen des Zinns ergibt sich nach **Anhang 7**

$$\begin{aligned}T_{Schm} &= 231,5^{\circ}C \\T_{Schm,Lit.} &= 231,97^{\circ}C \\dH &= 60,0 \frac{J}{g} \\dH_{Lit.} &= 59,6 \frac{J}{g}\end{aligned}$$

Hier stimmen die ermittelten Werte ausgesprochen gut mit den Literaturwerten aus Ref. [10] überein. Beim Vergleich der Diagramme in **Anhang 7** und **7.Test** (gleich Nomenklatur wie bei der Blei-Untersuchung) weichen diesmal die Schmelztemperaturen von Verschmelzung und eigentlicher Messung im Gegensatz zur Blei-Untersuchung stark ab: T_{Schm} aus **Anhang 7.Test** liegt, wie erwartet, relativ weit über dem Literaturwert ($T_{Schm,Test} = 233,8^{\circ}C$). Folglich bestand vor der Verschmelzung kein guter thermischer Kontakt zwischen Tiegel und Probe.

Beim Abkühlen des Zinns erhält man mit

$$\begin{aligned}T_{Start} &= 250^{\circ}C \\T_{End} &= 150^{\circ}C \\ \beta &= -10 \frac{^{\circ}C}{min}\end{aligned}$$

aus **Anhang 8** die Messergebnisse

$$\begin{aligned}T_{Erst} &= 206,1^{\circ}C \\dH &= 58,8 \frac{J}{g}\end{aligned}$$

Die Erstarrungstemperatur liegt sehr weit unter der Schmelztemperatur. Das Phänomen der unterkühlten Flüssigkeit tritt hier wesentlich stärker in Erscheinung als bei der Blei-Probe. Tatsächlich ist Zinn ein Material, das in sehr sauberen Gefäßen sogar bei Zimmertemperatur noch flüssig sein kann.

13 Bestimmung des Phasendiagramms von Blei-Zinn-Legierungen

Nach der Bestimmung der Schmelztemperaturen und -enthalpien der reinen Substanzen werden Legierungen aus Blei und Zinn mit verschiedenem Mischungsverhältnis hergestellt. Diese erhitzt man wiederum über den Schmelzbereich, um einen besseren thermischen Kontakt zwischen Probe und Tiegel zu gewährleisten. Auf den Schmelzkurven (**Anhang 9.1 bis 13**) erkennt man einen scharfen Peak beim Einsetzen des Schmelzvorgangs bei T_1 bzw. T_{eut} . Danach steigt die Linie bis zum Ende des Schmelzprozesses an und nähert sich schließlich wieder der Ursprungslinie. Der Peak entsteht dadurch, dass beim Einsetzen des Schmelzvorgangs sofort ein vom Mischungsverhältnis abhängiger Teil flüssig wird (siehe Gleichung (9)).

Wir haben bei den Diagrammen (**Anhang 9.1 bis 13**) den Beginn des ersten Peaks als Starttemperatur der Phasenumwandlung bestimmt und mit Hilfe der Abbildung 14 die Art des

Übergangs (z.B. fest - pastös) interpretiert. Das Ende des zweiten Peaks haben wir als Endtemperatur der Phasenumwandlung angesehen. Die Messwerte und das daraus resultierende Phasendiagramm sind in Anhang 15 dargestellt.

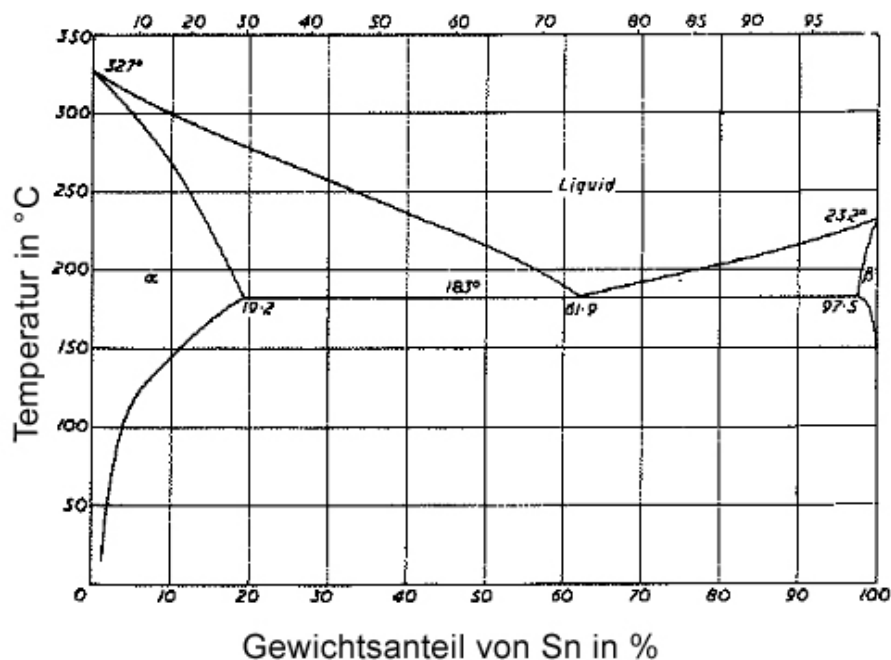


Abbildung 14: Das Zinn-Blei-Schmelzdiagramm zeigt, dass Pb-Sn-Legierungen einen pastösen Bereich zwischen flüssigem und festem Zustand haben. Bei einer Zusammensetzung von etwa 62% Sn und 38% Pb verschwindet dieser pastöse Bereich, Erstarrungs- und Schmelzpunkt fallen praktisch in einem Punkt (Eutektischer Punkt) zusammen. Quelle: [3]

Qualitativ ähnelt das Phasendiagramm stark einem eutektischen Zweikomponentensystem. Bei der Legierung mit 15% Zinnanteil erkennt man noch einen weiteren Phasenübergang bei $T = 182,0^{\circ}\text{C}$. 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 dem aus Abbildung 14, so scheint er doch ziemlich genau zu sein.

Durch die Bestimmung der Fläche unter den Peaks kann man die benötigte Schmelzwärme ermitteln. Um theoretische Vergleichswerte zu erhalten wird ein linearer Verlauf der Schmelzwärme zwischen reinem Blei und reinem Zinn angenommen. Es zeigt sich, dass die Schmelzwärme mit dem Anteil an Zinn zunimmt. Die entsprechenden Messwerte und die Auftragung der Schmelzwärme über den prozentualen Gewichtsanteil ("Enthalpieänderung dH ") findet man in Anhang 15.

14 Fehlerdiskussion

Die wohl folgenschwerste Fehlerquelle liegt in der Probenherstellung. Da sich die Schmelztemperaturen der Komponenten stark unterscheiden, wird ein Teil des Zinns oxidiert – zu erkennen an einer Orangefärbung der Zinnoberfläche, bzw. Lilafärbung der Bleioberfläche. Dadurch unterscheidet sich das tatsächliche Mischungsverhältnis vom beabsichtigten Mischungsverhältnis der Einwaage. Möglicherweise verschieben die auftretenden Oxide auch die Schmelztemperatur der Probe. 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 können auch nicht ausschließen, dass Fremdstoffen während der Präparation in die Proben gelangt sind. Allerdings kann dieser Fehler bei unseren Versuchen nicht all zu groß sein, da der Schmelztiegel vor der Verwendung mechanisch gereinigt wurde.

Eine weitere Fehlerquelle, auf die wir jedoch keinen Einfluss nehmen können, ist der eventuell zu geringe Kontakt der Probe mit dem Tiegelboden. Zwar wird vor jeder Messung die Probe erst zum Schmelzen gebracht, jedoch kann aufgrund der hohen Viskosität und der Adhäsionskräfte der Schmelze keine genügend große Kontaktfläche garantiert werden.

Weitere Fehlerquellen dieses Versuchs:

- Benutzung eines Referenztiegels ohne Probe
- Eventuelle Asymmetrie der DTSC-Anordnung
- Fehler bei der Bestimmung von τ_{lag} und E_{ln} \Rightarrow systematischer Fehler bei allen nachfolgenden Messungen.
- Schwierigkeit T_{Onset} bzw. T_{Endset} sowie die Peakfläche mit Hilfe des Computerprogramms zu bestimmen
- Keine Kenntnis über den Reinheitsgrad der benutzten Blei- und Zinn-Proben, sowie der Kalibrierprobe (Indium)

Literatur

- [1] Wolfgang Hemminger / Günther Höhne: Grundlagen der Kalorimetrie - Verlag Chemie, 1979
- [2] Konrad Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik; 3. durchgelesene Auflage - Teubner Taschenbücher, 1992
- [3] Bedienungsanleitung des Kalorimeters Mettler DSC 12E
- [4] Dominik Fritz / Stefan Fischer: Kalorimetrie - Universität Ulm, 2002
- [5] H. Vogel: Gerthsen Physik; 20. Auflage - Springer, 1999
- [6] W. Demtröder: Experimentalphysik Band I; 2. Auflage; Springer Verlag
- [7] W. Demtröder: Experimentalphysik Band II; 2. Auflage; Springer Verlag
- [8] Ambühl / van Dorp / Rüegg: Theorie des Peltier-Effektes - www.siteware.ch/peltier, 1999
- [9] Michael Rill / Rafael Lang: Latente Wärmen - Universität Ulm, 2000
- [10] Horst Stoecker: Taschenbuch der Physik - Harry Deutsch, 1994

Untersuchung von Blei-Zinn-Legierungen

Gewichtsanteil Zinn / %	Masse der Probe / g	T _{start} / °C	T _{end} / °C	T ₁ / °C	T ₂ / °C	T _{eut} / °C	T ₃ / °C	dH _{exp} / (J/g)	dH _{theo} / (J/g)
0,00	7,9	280	350				327,0	25,0	23,0
15,05	9,1	130	320	182,0	269,0		289,0	25,9	28,5
28,14	7,8	155	310			182,0	261,0	30,4	33,3
43,60	7,7	155	250			183,6	233,0	42,4	39,0
60,21	8,3	150	210			182,8	182,6	40,2	45,0
77,76	9,4	155	215			182,5	201,6	57,9	51,5
81,74	8,8	160	215			182,5	206,0	57,0	52,9
100,00	8,3	200	270				231,5	60,0	59,6

