

PHYSIKALISCH- CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM
UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Versuch 3: Differential Scanning Calometry

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent:
Versuchsdatum: 17.11.2016
Datum der ersten Abgabe: 24.11.2016

Tabelle 1: Werte des Joule-Thomson-Koeffizienten für N₂.

Temperatur/ °C	$\mu_{\text{N}_2,\text{exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{N}_2,\text{th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{N}_2,\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0,1	$0,181 \pm 0,02$	0,252	0,26 ¹
22,7	$0,175 \pm 0,02$	0,220	0,25 ²
50,8	$0,120 \pm 0,01$	0,173	0,19 ¹

Tabelle 2: Werte des Joule-Thomson-Koeffizienten für CO₂.

Temperatur/ °C	$\mu_{\text{CO}_2,\text{exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{CO}_2,\text{th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{CO}_2,\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0,1	$1,20 \pm 0,04$	1,21	1,31 ¹
22,8	$1,01 \pm 0,06$	1,05	1,12 ²
50,8	$0,710 \pm 0,05$	0,878	0,91 ¹

¹Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

²Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, **1990**.

Inhaltsverzeichnis

0.1	Einleitung	2
1	Experimentelles	4
1.1	Experimenteller Aufbau	4
1.2	Durchführung	4
2	Auswertung	5
2.1	Arbeitsweise und Anwendungsfelder eines DSC	5
2.2	Rechnung	6
2.3	Fehlerdiskussion	6
3	Literaturverzeichnis	7

0.1 Einleitung

Drei verschiedenen Stoffe (Indium, Polymethylmethacrylat "PMMA", Cyclohexan) sollen über ihren Phasenübergang betrachtet werden und die zugehörige Temperatur, Übergangsenthalpie und -entropie sowie die Wärmekapazitäten ermittelt werden.

Zunächst muss dabei die Ordnung des Phasenüberganges betrachtet werden. Bei Indium und Cyclohexan findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt. Dabei gibt es eine definierte Temperatur bei der die Wärmekapazität unendlich ist, da jede zugeführte Energie in den Phasenübergang gesteckt wird. Während des Phasenüberganges befinden sich demnach zwei Phasen im Gleichgewicht.

PMMA ist ein Polymer, bei dem ein Glasübergang stattfindet, dh. ein Phasenübergang 2. Ordnung. Dabei ändert sich die Entropie kontinuierlich über eine Temperaturspanne hinweg. Von einem amorphen Festkörper findet der Übergang zu einer gummiartigen Masse statt.

Nach Ehrenfest hat der Phasenübergang die n -te Ordnung, wenn die n -te Ableitung von G nach T , also z.B. bei der ersten Ableitung die Entropie sich nicht stetig, sondern unstetig ändert. Siehe dafür Gleichung (1) für einen Phasenübergang 1. bzw. (2) für einen Übergang 2. Ordnung.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{c_p}{T} \quad (2)$$

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist definiert als Temperaturänderung pro Wärmemenge. Durch den konstanten Druck gilt für dH Gleichung(3).

$$dH_p = TdS + Vdp = TdS \quad (3)$$

Isobare Prozesse haben den Vorteil dass der letzte Term des totalen Differentials für H wegfällt und die Entropieänderung leicht aus dH berechnet werden kann (Gleichung ??).

$$\left(\frac{dH}{T}\right)_p = dS \quad (4)$$

$$dH = TdS = \delta Q + \delta W + pdV \quad (5)$$

Die verrichtete Arbeit wird über die Volumenänderung beschrieben, sodass letztendlich $\delta H = \delta Q$ gilt. So kann die Wärmekapazität nach Gleichung (6) beschrieben werden.

$$C_{\text{m},p} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (6)$$

Der letzte Schritt ist möglich da:

$$dG = -SdT - pdV \quad (7)$$

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (8)$$

Analog gilt für $\Delta C_{\text{m},p}$.

$$\Delta C_{\text{m},p} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2} \right)_p \quad (9)$$

Kapitel 1

Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

1.2 Durchführung

Kapitel 2

Auswertung

2.1 Arbeitsweise und Anwendungsfelder eines DSC

Ein "Differential Scanning Calorimeter" (DSC) misst bei gleichmäßiger Wärmezufuhr zu zwei Stoffen die resultierende Temperaturdifferenz. Differential Scanning Kalorimeter lassen sich in 2 verschiedene Arten unterteilen: Power Compensation DSC und Heat-Flux DSC (in diesem Versuch verwendet). Bei Ersterem befinden sich Probe und Referenz in zwei verschiedenen Öfen, die auf die gleiche Temperatur geheizt werden. Die dafür aufgebrauchten Heizleistungen werden verglichen und daraus die Enthalpiedifferenz ΔH bzw. die Änderung der molaren Wärmekapazität ΔC_m ermittelt. Beim Heat-Flux DSC wird beiden Stoffen die gleiche Heizleistung ΔQ_h zugeführt und die resultierende Temperaturdifferenz mittels Thermoelement gemessen. Bei einer geringen Temperaturdifferenz kann $C_m(T)$ als konstant angesehen werden und aus den Differenzen ΔQ und ΔT errechnet werden (Gleichung 6).

DSC findet vor allem in der Polymerchemie Anwendung. Über durch die Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur kann der Temperaturereich ermittelt werden, in dem das Material bearbeitet werden muss. Grundsätzlich kann Glas aus sehr verschiedenen Stoffen hergestellt werden, weist jedoch auch verschiedene Stabilitäten auf. Gleiches gilt für Kunststoffe. Sind ΔS , ΔH , T_{tr} und c_p bekannt, so können Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze aufgestellt und die benötigten Energien errechnet werden.

Ferner können auch Kunststoffe bestimmt werden. Stoffe mit geordnetem Kristallgitter neigen eher zu einem Phasenübergang erster Ordnung; der "Peak" der DSC-Kurve ist dann relativ schmal. Bei unreinen Gittern ist der Phasenübergang kontinuierlicher. SO können mittels DSC auch Reinheits-

und Kristallisationsgrad ermittelt werden.

2.2 Rechnung

Die Werte wurden aus dem Graphen nach Gleichung (6) von der Auswertungssoftware "TA60" berechnet. ΔS ergibt sich aus Gleichung (2.1). Cyclohexan wurde mit steigender und abfallender Temperatur gemessen. Die tabellierten Werte sind die je die Mittelwerte der zugehörigen Kurve

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = \Delta S \quad (2.1)$$

	Stoffmenge n [mol]	T_{tr} [° C]	ΔH [J]	$C_{m,p}$ [$J \cdot mol^{-1}$]	ΔS
Indium	$232 \cdot 10^1$	157	-0,57	$-322 \cdot 10^1$	•
PMMA	$1152 \cdot 10^2$	87,07	•	•	•
Cyclohexan 1.Übergang	10,27	•	•	•	•
Cyclohexan 2.Übergang	10,27	•	•	•	•

Messwerte:

2.3 Fehlerdiskussion

ΔT muss sehr gering sein -> sonst ist C_m nicht konstant und auswertung falsch

2 Peaks bei PMMA

Kapitel 3

Literaturverzeichnis

- 1 Eckhold, Götz: *Praktikum I zur Physikalischen Chemie*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2014**.
- 2 Eckhold, Götz: *Statistische Thermodynamik*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2012**.
- 3 Eckhold, Götz: *Chemisches Gleichgewicht*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 4 Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 5 Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, **1990**.