

Versuch 3: Differential Scanning Calorimeter

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent: Jannik Walter
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

Inhaltsverzeichnis

0.1	Einleitung	2
0.2	Experimentelles	3
0.2.1	Experimenteller Aufbau	3
0.2.2	Durchführung	3
0.3	Auswertung	4
0.3.1	Arbeitsweise und Anwendungsfelder eines DSC	4
0.4	Auswertung	5
0.4.1	Arbeitsweise und Anwendungsfelder eines DSC	5
0.4.2	Rechnung	6
0.5	Fehlerdiskussion	6
0.6	Literaturverzeichnis	6

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 4).

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

0.2 Experimentelles

0.2.1 Experimenteller Aufbau

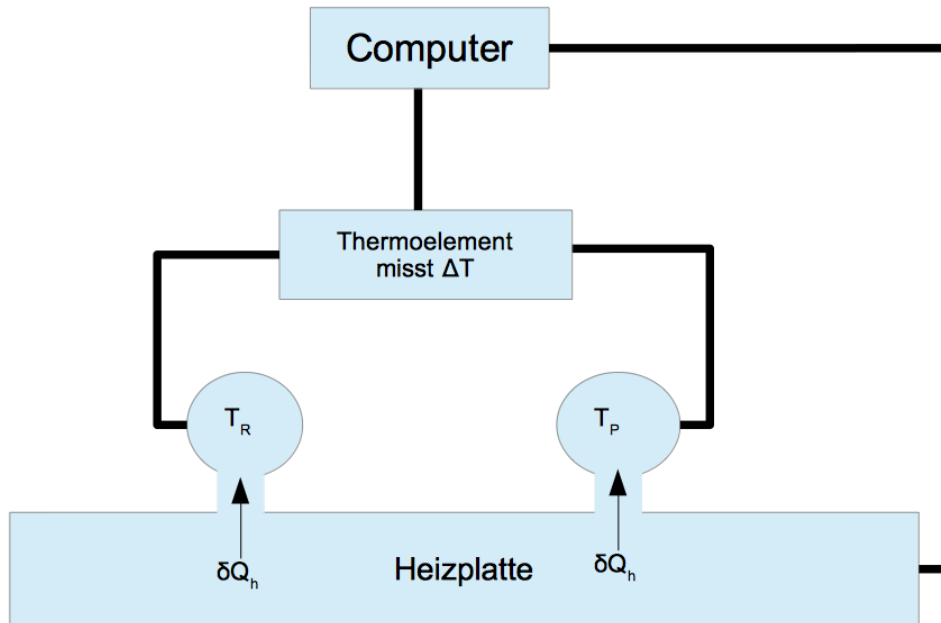


Abbildung 1: Der Versuchsaufbau.

0.2.2 Durchführung

Das Dynamische Differenzkalorimeter (DSC) wird hochgefahren. Dazu wird die Apparatur durch den Anschluss „Purge“ mit einem Stickstoffstrom von ca. 50 ml/min gespült. Der Druck wurde mittels einer Schwebkugel auf einen Wert von 70 eingestellt. Durch den Stickstoffstrom wird Wasser, welches die Messung beeinflussen könnte, in der Atomsphäre und dessen Kondensation verhindert. Die Probe des Indiummetalls lag in einer „crimp cell“ vorbereitet vor. Es wurde zuerst Indium gemessen. Als Referenz wurde ein leeres Aluminiumpfännchen genutzt. Während des Messdurchgangs des Indiums wurde die Probe des Polymethylmethacrylat (PMMA) vorbereitet. Es wurde 19,7 mg PMMA in eine „sealed cell“ eingewogen. Die „sealed cell“ wurde dann mittels einer hydraulischen Presse die Zelle mit einem Aluminium-Plättchen gasdicht verschlossen. Nach Abschluss der Messung des Indiums wurde die PMMA-Probe gemessen. Als Referenz wurde ein leeres Pfünnchen

eingelegt. Während der Messung der PMMA-Probe wurde die Cyclohexan-Probe vorbereitet. Es wurde ca. 0,03 ml des Cyclohexans mittels einer 1-ml-Spritze in eine leere „sealed celle“ gefüllt. Die Zelle wurde wie die PMMA-Probe mit einem Aluminium-Plättchen als Deckel und einer hydraulischen Presse gasdicht verschlossen. Da bei der Messbereich der Cyclohexan-Messung unterhalb der Raumtemperatur liegt, wurde die Apparatur zusätzlich mit flüssigen Stickstoff gespült. Die Messergebnisse wurde mit dem Program *TA60* ausgewertet.

0.3 Auswertung

0.3.1 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 aufgebrachten Heizleistungen werden verglichen und daraus die Enthalpiedifferenz ΔH bzw. die Differenz der molaren Wärmekapazitäten ΔC_m ermittelt.

Beim Heat-Flux DSC wird beiden Stoffen die gleiche Heizleitung 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

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

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

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

Der letzte Schritt ist möglich da:

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

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

Analog gilt für $\Delta C_{m,p}$.

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

0.4 Auswertung

0.4.1 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.

0.4.2 Rechnung

Die Werte wurden aus dem Graphen nach Gleichung (6) von der Auswertungssoftware "TA60" berechnet. ΔS ergibt sich aus Gleichung (10). Cyclohexan wurde mit steigender und abfallender Temperatur gemessen. Die tabellierten Werte sind die je die Mittelwerte der zugehörigen Kurve. Zur Berechnung wurden die Beträge der Werte der 2. Messung verwendet. Das Vorzeichen bezieht sich somit auf die 1. Messung.

Bei PMMA sind zwei Peaks zu sehen, obwohl nur einer zu erwarten war. Wahrscheinlich ist der zweite Peak durch einen Fehler aufgetreten, sodass in der Auswertung nur der erste und größere Peak berücksichtigt wurde. Da es sich bei PMMA um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt, kann nur der entsprechende Temperaturbereich ermittelt werden und nicht

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = \Delta S \quad (10)$$

Tabelle 3: Messwerte					
	Stoffmenge n [mol]	T_{tr} [K]	ΔH [J]	$C_{m,p}$ [J · mol ⁻¹]	ΔS [J · K ⁻¹]
Indium	$232 \cdot 10^1$	432	-0,57	$-322 \cdot 10^1$	-0,00132
PMMA 1.Peak	$1152 \cdot 10^2$	360,22 -397,43	-	-	-
Cyclohexan 1.Übergang	279	5,70	0,475	1711	0,083
Cyclohexan 2.Übergang	279	187,4	1,14	4111	0,00608

0.5 Fehlerdiskussion

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

2 Peaks bei PMMA

0.6 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**.