

# 1 Kalorimetrie

## 1.1 Lösungskalorimetrische Bestimmung der Mischungsenthalpie

Die Mischungsenthalpie spielt eine zentrale Rolle in der Thermodynamik der Legierungen. Alle die Legierungsbildung bestimmenden Bindungsenergieänderungen der Legierungspartner werden durch die Mischungsenthalpie wiedergegeben. Die Mischungsenthalpie ist die beim Mischungsvorgang auftretende Wärmetönung. Die experimentelle Bestimmung der Mischungsenthalpie ist prinzipiell einfach und geschieht durch direktes Mischen der flüssigen Komponenten oder durch Lösungskalorimetrie. Löst man in einem Kalorimeter die Masse  $m_A$  einer festen Komponente A der Temperatur  $T_A$  in einer flüssigen Komponente B mit einer Masse  $m_B$  und einer höheren Temperatur  $T_B$ , so resultiert eine Enthalpieänderung  $Dh^{L\ddot{o}s}$ , die sich zusammensetzt aus einer Änderung  $Dh_A^E$  beim Erwärmen der Komponente A von  $T_A$  auf  $T_B$ , einer Änderung  $Dh_A^S$  beim Schmelzen der Komponente A und schließlich aus einer Mischungsenthalpie  $\Delta h_i$  bei der Legierungsbildung zwischen A und B:

$$\Delta h_i^{L\ddot{o}s} = \Delta h_A^E + \Delta h_A^S + \Delta h_i. \quad (1.1)$$

Zur Messung der Enthalpieänderung  $\Delta h_i^{L\ddot{o}s}$  kann unter anderem die sogenannte Differential-Thermoanalyse, kurz **DTA** genannt, benutzt werden. Dabei wird die Differenz  $DT$  zwischen der Temperatur der flüssigen Legierung und derjenigen eines indifferenten Vergleichskörpers registriert. Für die Fläche  $A$  unter der erhaltenen  $DT$ -Zeitkurve gilt

$$A = \int_{t_0}^{t_1} DT dt. \quad (1.2)$$

Die Fläche  $A$  ist eine Maß für die Enthalpieänderung  $\Delta h_i^{L\ddot{o}s}$ . Mit einer Eichmessung kann der Proportionalitätsfaktor  $f$  zwischen dem thermischen Effekt der Eichung, der aus bekannten Größen berechnet wird, und dem dazugehörigen Flächeninhalt festgelegt werden. Um die Mischungsenthalpie  $Dh_i$  der  $i$ -ten Messung bestimmen zu können, muß der  $Dh_A^E$ - und  $Dh_A^S$ -Wert bekannt sein, der beim Erwärmen und beim Schmelzen der Komponente A auftritt. Kennt man die entsprechenden molaren  $DH_A^E$ - und  $DH_A^S$ -Werte der Komponente A, so gilt:

$$Dh_A^E = \frac{m_A}{M_A} DH_A^E \quad \text{bzw.} \quad Dh_A^S = \frac{m_A}{M_A} DH_A^S. \quad (1.3)$$

Hier bedeutet  $M_A$  das Atomgewicht der Komponente A und  $m_A$  die Masse der bei der Messung  $i$  eingesetzten Probenmenge der Komponente A.

Die molare Mischungsenthalpie in Abhängigkeit der jeweiligen Konzentration  $x$  ist gegeben durch

$$\Delta H(x) = \frac{1}{n(x)} \sum_{i=1}^j \Delta h_i, \quad (1.4)$$

wobei  $n$  die Gesamtanzahl der untersuchten Legierung  $x$  darstellt.

Integrale und partielle Größen sind durch folgende allgemein gültige Beziehung verknüpft:

$$DH(x) = x_A \overline{DH}_A(x) + x_B \overline{DH}_B(x). \quad (1.5)$$

Durch Differentiation nach  $x_A$  läßt sich unter Beachtung der Gibbs-Duhemschen Gleichung

$$x_A \frac{d\overline{DH}_A(x)}{dx_A} + x_B \frac{d\overline{DH}_B(x)}{dx_B} = 0 \quad (1.6)$$

eine Beziehung erhalten, die  $\overline{DH}_A(x)$  direkt mit  $\overline{DH}(x)$  verknüpft

$$\overline{DH}_A(x) = \overline{DH}(x) + (1-x_A) \frac{d\overline{DH}(x)}{dx_A}. \quad (1.7)$$

Für die partiellen Größen gilt auch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\overline{DG}_A(x) = \overline{DH}_A(x) - T\overline{DS}_A(x). \quad (1.8)$$

Die Mischungsenthalpie kann exotherm oder endotherm sein. Drei Einflußfaktoren verursachen die Abweichung vom idealen Verhalten. Wird der durch die Änderung der Bindungsverhältnisse bedingte Anteil mit dem Index B, der durch die Verzerrung aufgrund von Atomradiendifferenzen bewirkte Anteil mit V und der mit einem Modifikationswechsel verbundene Anteil, wie er z. B. bei der Bildung von Mischkristallen erforderlich ist, deren Struktur nicht isotyp ist mit der Kristallstruktur der Komponenten, mit U gekennzeichnet, dann kann näherungsweise geschrieben werden

$$\overline{DH} = \overline{DH}_B + \overline{DH}_V + \overline{DH}_U. \quad (1.9)$$

Diese Betrachtung gilt für den festen und flüssigen Zustand.  $\overline{DH}_B$  ist negativ und  $\overline{DH}_V$ ,  $\overline{DH}_U$  liefern positive Beiträge zu  $\overline{DH}$ . Für geringe  $\overline{DH}$ -Werte ( $|\overline{DH}^{\max}| < 4 - 8 \text{ kJmol}^{-1}$ ) kann der  $\overline{DH}(x)$ -Verlauf mit dem regulären Lösungsmodell beschrieben werden.

## 1.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Es soll die Mischungsenthalpie flüssiger Hg-Cd-Legierungen lösungskalorimetrisch untersucht werden. Dazu werden etwa 80 g Hg in einem Kalorimetergefäß mit Hilfe eines thermostatisierten Wasserbades auf einer Konstanten Temperatur von 65 °C gehalten. Die beim Auflösen von Cd in Hg eintretende Temperaturänderung wird mit Hilfe einer Differenzschaltung zweier Thermolemente als Funktion der Zeit registriert. Bei der Differenzschaltung befindet sich die eine Lötstelle des Thermolements in der Legierung, die andere im Wasserbad. Zur Eichung der Anordnung werden etwa 1 g Hg von Raumtemperatur in das Hg eingebracht und der thermische Effekt registriert. Zur Bestimmung der integralen molaren Mischungsenthalpien von Cd-Hg-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration werden dann nacheinander 7-8 Portionen von etwa 0,8 g Cd, die vorher von Oxiden befreit, zerkleinert und ausgewogen wurden, im Hg gelöst, bis zu einer maximalen Cd-Konzentration von etwa 15 At.%.

## 1.3 Aufgabenstellung

Die mit den Gln. (1.1) und (1.2) berechneten  $\overline{DH}$ -Werte werden gegen  $x_{Cd}$  aufgetragen. Weiter werden nach Gl. (1.7) die  $\overline{DH}_{Cd}(x)$ -Werte für die im Versuch EMK vorliegenden Legierungskonzentrationen berechnet und zusammen mit den dort bei 338 K gemessenen  $\overline{DG}_{Cd}(x)$ -Werten zur Bestimmung der partiellen molaren Entropien  $\overline{DS}_{Cd}(x)$  nach Gl. (1.8) benutzt.

Thermodynamische Daten:

$$c_p^{Hg} = 30.375 - 1.14 \cdot 10^{-2}T + 1.033 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (298 - 630 \text{ K})$$

$$c_p^{Cd} = 22.044 + 1.254 \cdot 10^{-2}T \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (298 - 594 \text{ K})$$

$$c_p^{Cd} = 29.706 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (T > 594 \text{ K})$$

$$\Delta H_{Cd}^S = 6192 \text{ Jmol}^{-1} \quad (298 - 594 \text{ K})$$

$$T_{Cd}^S = 594 \text{ K}$$

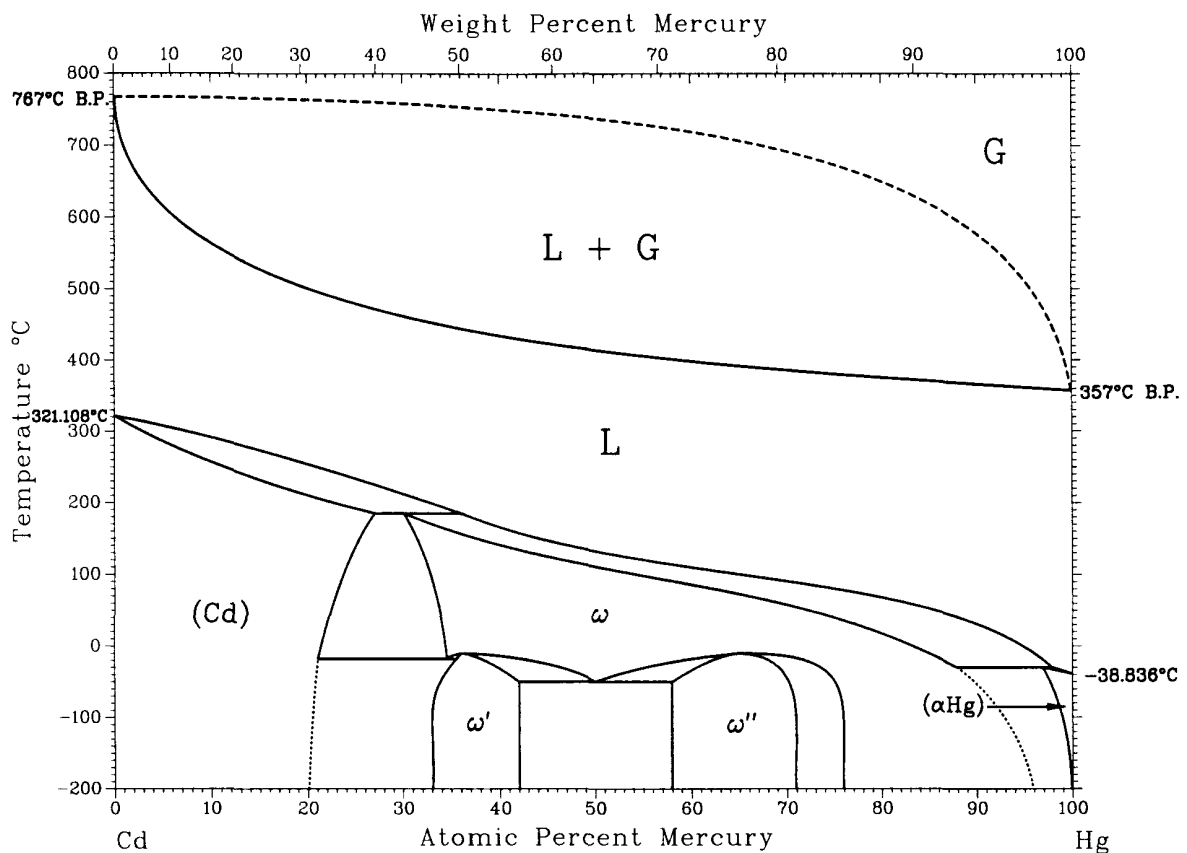
$$M_{Cd} = 112.41 \text{ gmol}^{-1}$$

$$M_{Hg} = 200.59 \text{ gmol}^{-1}$$

## 1.4 Literatur

- [1] W. Heminger und G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, New York, 1979  
 [2] siehe Versuch EMK

## 1.5 Anhang

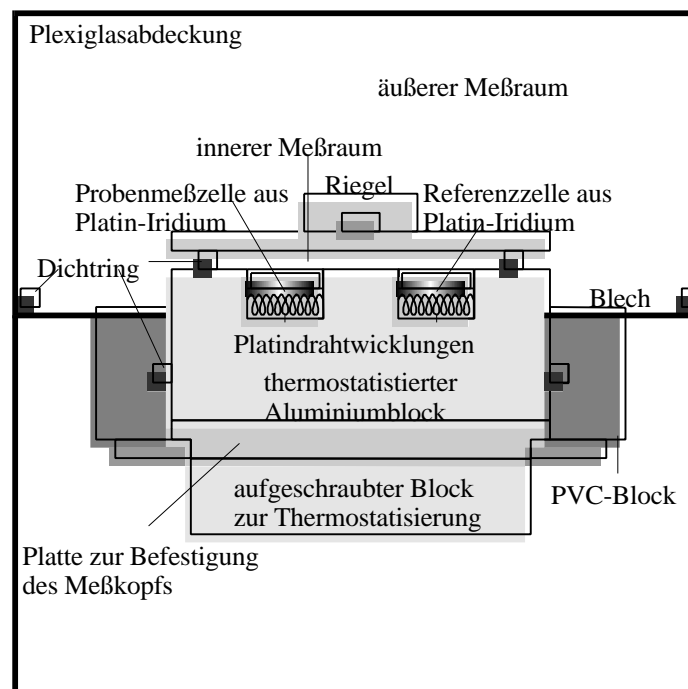


**Bild 1.1** Cd-Hg-Zustandsdiagramm

## 1.6 Mikrokalorimetrische Bestimmung der Umwandlungsenthalpie

Die Umwandlungsenthalpie kann auf unterschiedliche Weise gemessen werden. Entweder wird direkt die Erwärmung bzw. das Abkühlen der Probe gemessen oder wird die Umwandlungsenthalpie durch eine externe Energiequelle kompensiert. Als Meßsignal dient dann die Differenz der Heizleistung zwischen der Probe und Referenz. Nach dem letzteren Prinzip arbeitet das Differential Scanning Calorimeter **DSC**.

Im DSC befindet sich ein Meßkopf mit zwei gleichen Meßzellen, wovon die eine als Meß- und die zweite als Referenzzelle dient. Am Boden beider Zellen befinden sich in gutem thermischen Kontakt Platindrahtwicklungen, die zur direkten Beheizung der Zellen dienen und als Widerstandsthermometer zur Temperaturmessung eingesetzt werden. Beide Meßzellen werden, mit gleicher Heizrate aufgeheizt. Bild 1.2 zeigt den Aufbau eines DSC Meßkopfs:



**Bild 1.2** Seitenansicht des DSC Meßkopfs

Bei einer dynamischen Messung, also bei konstanter Heizrate, ergibt sich die Fläche  $A$  eines Peaks aus der Umwandlungsenthalpie  $\Delta H$ , der Erwärmung der Probe und der Erwärmung der Referenz:

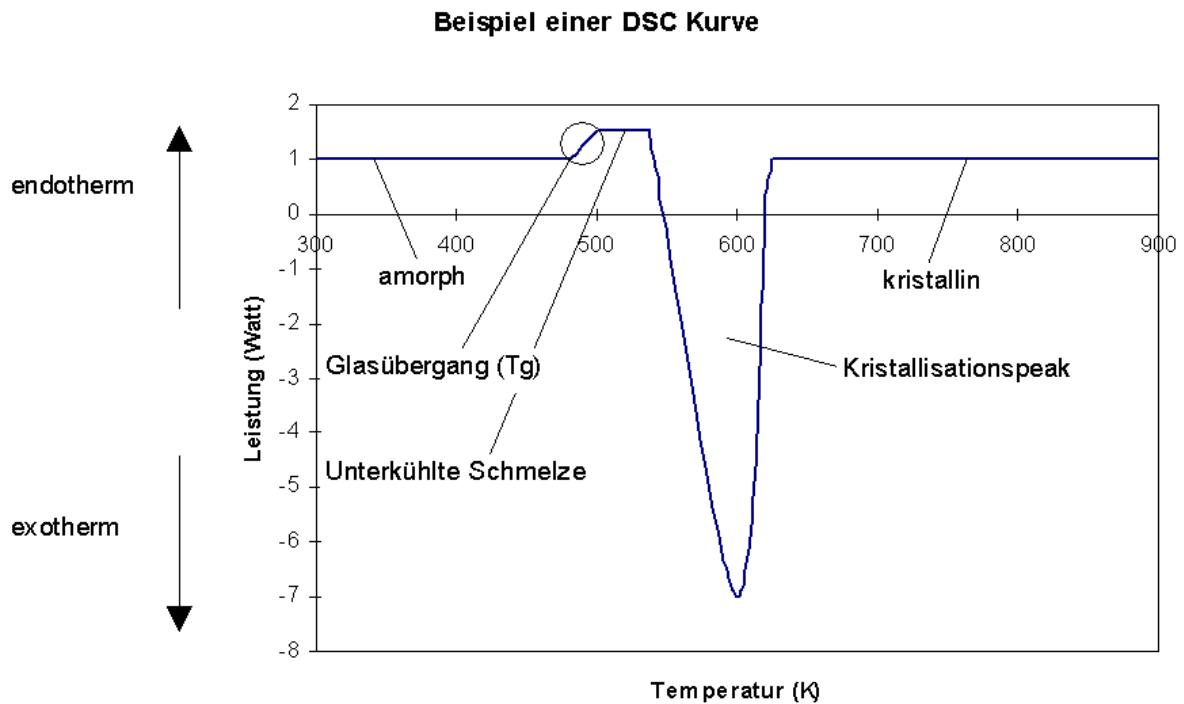
$$A = \Delta H + \int_{T_0}^{T_1} C_p^{\text{Probe}} dT - \int_{T_0}^{T_1} C_p^{\text{Referenz}} dT. \quad (1.10)$$

Bei isothermen Messungen sind die beiden letzten Terme gleich null. Die Referenz wird so gewählt, daß der Unterschied im  $C_p$ -Verlauf so klein wie möglich ist. In der Praxis wird meistens ein Leertiegel benutzt.

Die  $C_p$ -Werte während einer isochronen Messung können meistens als konstant angenähert werden. Damit kann aus der Fläche  $A$  die Umwandlungsenthalpie  $\Delta H$  berechnet werden. Eine andere Näherung geht davon aus, daß die  $C_p$ -Verläufe für den ersten und zweiten Meßlauf gleich sind. Falls die Umwandlung nur beim ersten Meßlauf stattfindet können zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpie  $A_1$  und  $A_2$  voneinander abgezogen werden.

## 1.7 Amorphe Legierungen

Wird eine Schmelze langsam abgekühlt, so erfolgt knapp unterhalb der Schmelztemperatur  $T_m$  die Erstarrung. Ist die Abschreckgeschwindigkeit sehr hoch ( $\dot{T} > 10^6 \text{ ks}^{-1}$ ), so kann die Kristallisation unterbunden und bei Erreichen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  eine zufällig vorhandene Anordnung der Atome eingefroren werden. Der Übergang vom Zustand einer unterkühlten Schmelze in einen glasartigen amorphen Zustand ist mit einer großen Zunahme der Viskosität sowie einem Abfall der spezifischen Wärme verbunden. Dieser Glasübergang kann, falls keine Kristallisationseffekte auftreten, reversibel durchlaufen werden. Dabei hängt die Glasübergangstemperatur von der Heizrate ab. In Bild 1.3 ist eine DSC-Meßkurve der Kristallisation einer amorphen Legierung schematisch dargestellt.



**Bild 1.3** Beispiel einer DSC Kurve: Kristallisation einer amorphen Legierung.

Mit DSC-Messungen können verschiedene thermodynamische Parameter bestimmt werden. In Tabelle 1.1 werden einige dieser Parameter mit einer kurzen Beschreibung aufgeführt.

**Tabelle 1.1** Bestimmung thermodynamischer Parameter mit der DSC Methode

Parameter	Methode
Umwandlungsenthalpie ( $\Delta H$ )	Integration des Peaks über die Zeit
Glasübergang ( $T_g$ )	Wendepunktbestimmung
Aktivierungsenergie ( $E$ )	Peaktemperatur bei verschiedenen Heizraten (Kissinger-Plot)
$C_p$	dynamisches oder Stufen Verfahren

## 1.8 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Peaktemperatur ändert sich häufig, wenn die gleiche Reaktion mit unterschiedlichen Heizraten gemessen wird. Die betrachtete Reaktion ist dann offenbar thermisch aktiviert. Die Verschiebung der Peaktemperatur kann für die Bestimmung der Aktivierungsenergie benutzt

werden. In der Kissinger-Auftragung [3] wird dazu  $-\ln\left(\frac{\dot{H}}{T_p^2}\right)$  gegen  $\frac{1}{R \cdot T_p}$  aufgetragen mit der Heizrate  $\dot{H}$ , der Peaktemperatur  $T_p$ , und der Gaskonstanten  $R$ . Diese Auftragung sollte einen linearen Verlauf mit der Aktivierungsenergie als Steigung zeigen.

### **1.9 Versuchsdurchführung**

Während dieses Versuchs wird eine amorphe Legierung mit 40 K/min kristallisiert. Kurven für 2,5, 5, 10 und 20 K/min sind bereits gemessen. Mit der Hilfe der Kissinger-Auftragung ist die Aktivierungsenergie zu bestimmen.

### **1.10 Literatur**

[3] Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Anal. Chem., 1957. **29**: p. 1702-1706.