

Kalorimetria

Tóth Bence

fizikus, 3. évfolyam

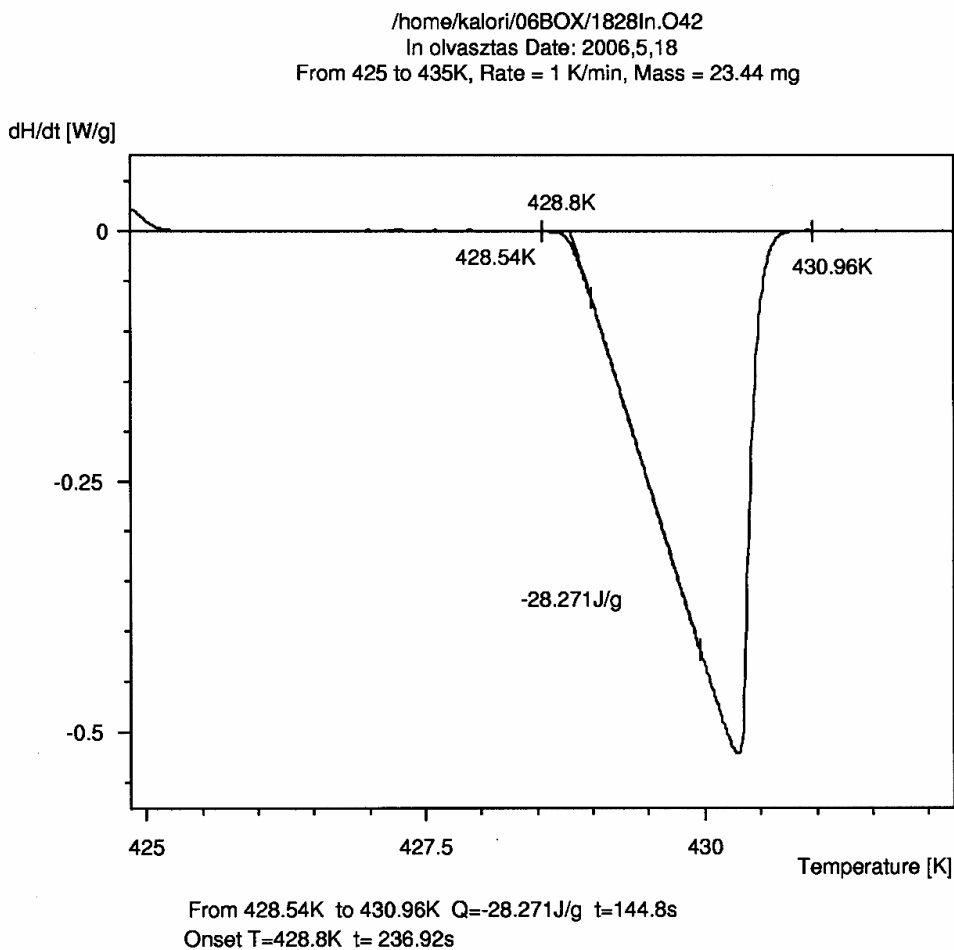
2006.05.18. csütörtök

beadva: 2006.05.24.

A mérésben PERKIN-ELMER 2 típusú Differential Scanning Calorimeter-rel határoztuk meg különböző anyagok olvadáspontját, olvadáshőjét. A fémüveg minta esetében a fázisdiagramot vettük fel, a nikkel mintánál pedig a fajhőt határoztuk meg.

A DSC-nél a platina mintatartókban lévő minta és referenciaminta hőmérsékletét ellenálláshőmérőkkel mérjük. A kályhák szabályozására kétkörös visszacsatoló rendszer szolgál, így az egyik körrel azt lehet elérni, hogy a mért hőmérsékletek átlaga a fűtési sebességgel lineárisan változzon, a másik kör pedig a mért hőmérsékletkülönbséggel arányos teljesítménnyel az átlagteljesítményhez képest eltolja a fűtőteljesítményt. Az eljárás következtében a hőmérséklet és a teljesítménykülönbség arányos lesz egymással.

1. Az előre betokozott, 23,44mg-os indiummintát 425K-ről $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ -es sebességgel 435K-re melegítettük. A kapott hőmérséklet-entalpiaváltozás-diagram:



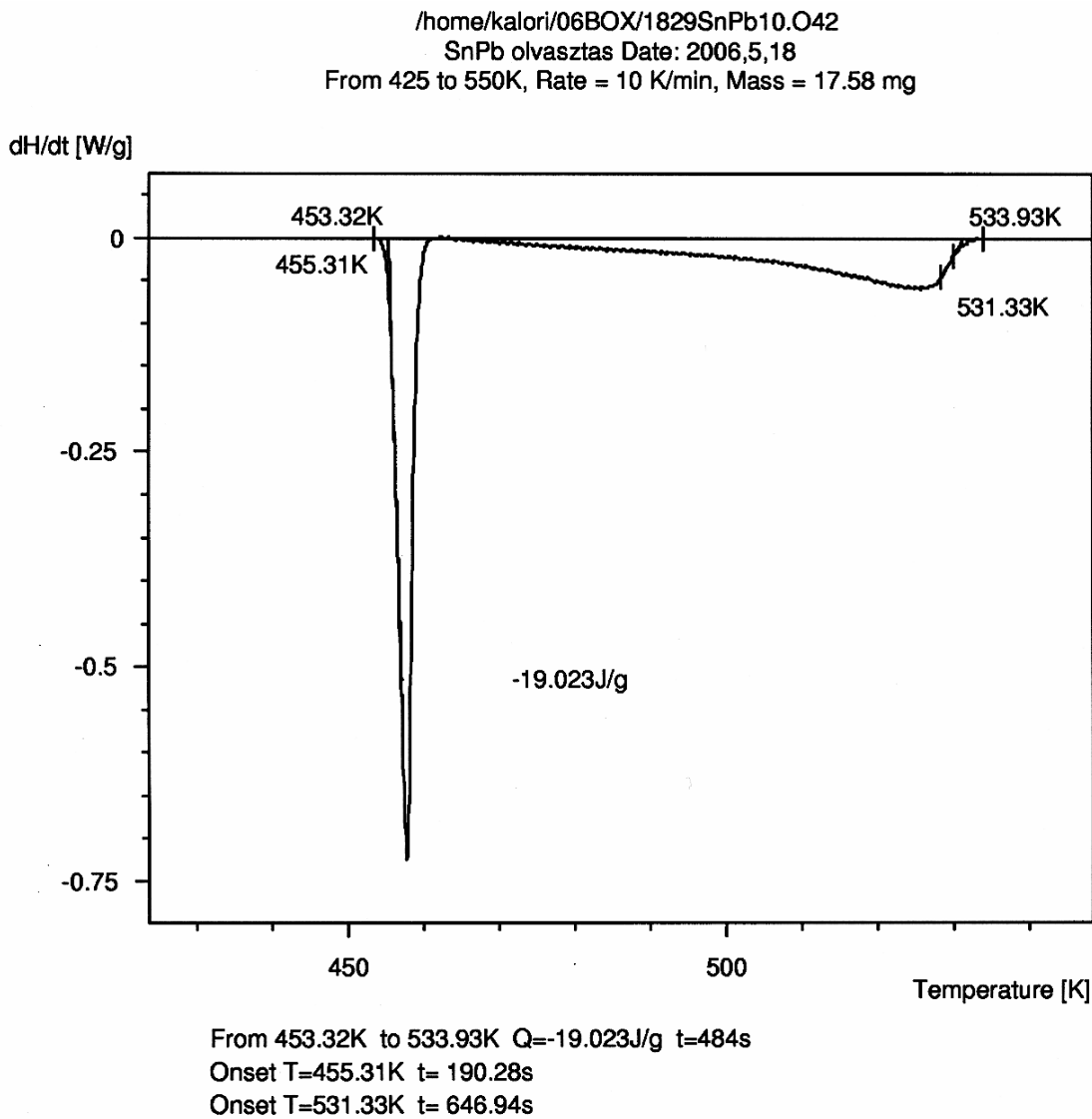
A termogram tipikus, tiszta anyag olvasztására jellemző. A felfutó rész és az x tengely metszéspontja az olvadáspont:

$$T_{\text{olv}}=428,8\text{K}$$

A behúzott alapvonal és a görbe alatti terület adja meg az olvadáshőt (a minta tömegének felhasználásával). Numerikusan kiintegrálva:

$$Q_{\text{olv}}=-28,271 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

2. Az szintén előre betokozott, 17,58mg-os ón-ólom-mintát $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ -es sebességgel • 550K-re melegítettük. A kapott termogram:



A két komponens miatt itt (ahogy vártuk), két csúcsot kaptunk. Az első felfutó és a második lefutó élre egyenest illesztve kapjuk meg a minta szolidusz- illetve likvidusz-hőmérsékletet:

$$T_{\text{szol}} = 455,31\text{K}$$

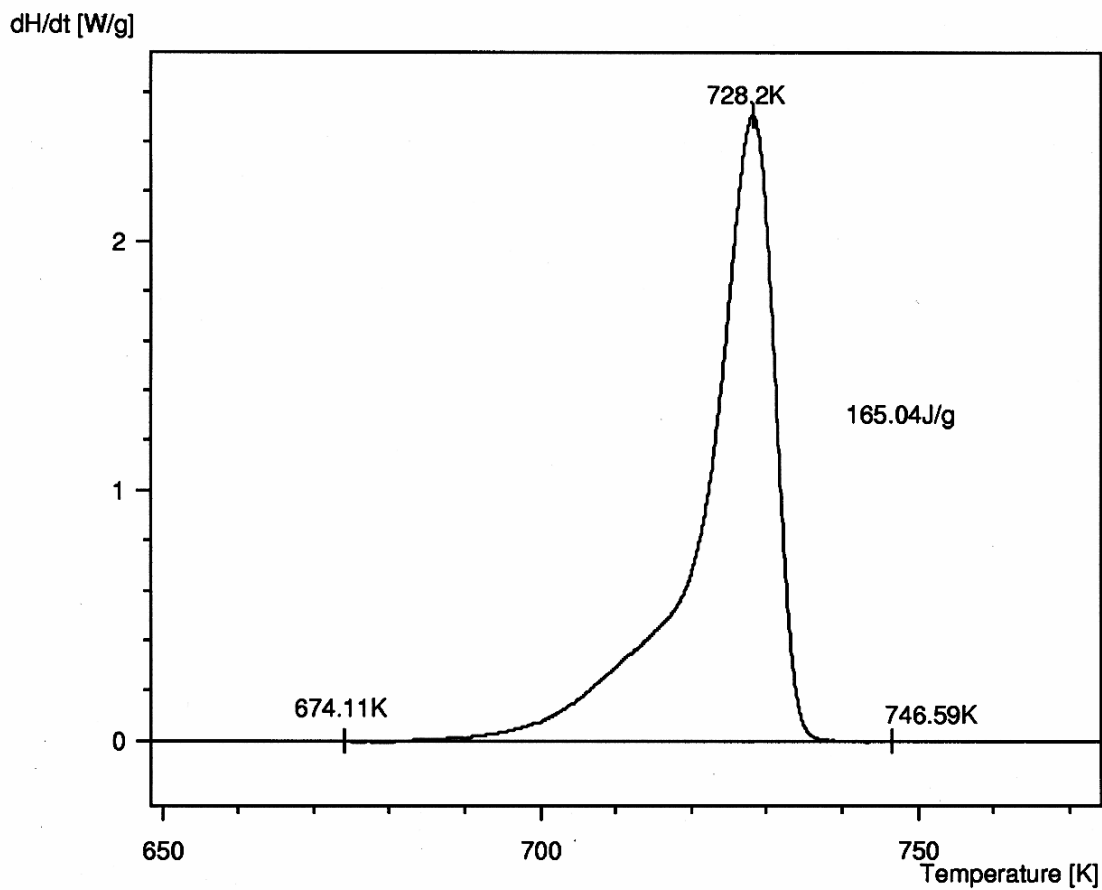
$$T_{\text{likv}} = 531,33\text{K}$$

valamint az előző minta esetén alkalmazott módszerrel az olvadáshő is számolható (csak itt most mindkét csúcsra ki kell integrálni):

$$Q_{\text{olv}} = -19,023 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

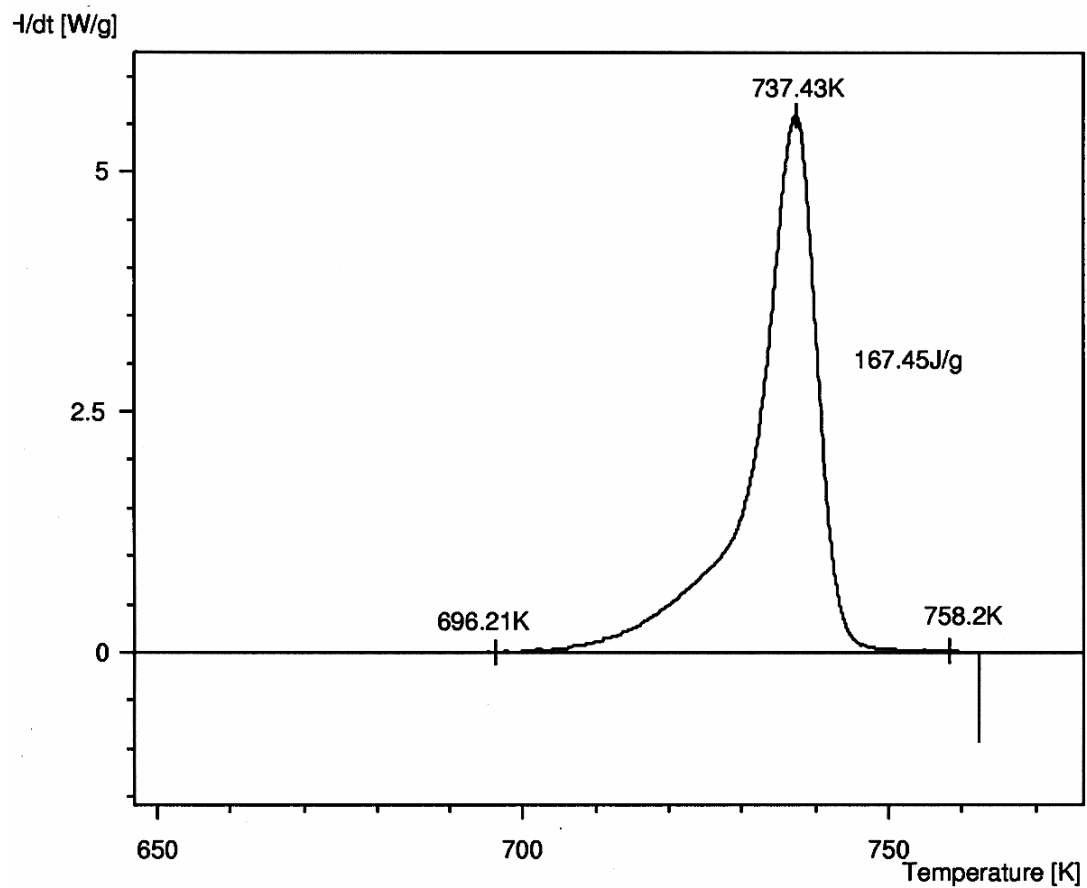
3. A fémüveg átkristályosításához három termogramot vettünk fel $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ illetve $40 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ sebességekkel az ott helyben elkészített mintákra:

/home/kalori/06BOX/1830femuveg10.O42
femuveg kristalyositas Date: 2006,5,18
From 650 to 780K, Rate = 10 K/min, Mass = 2.74 mg



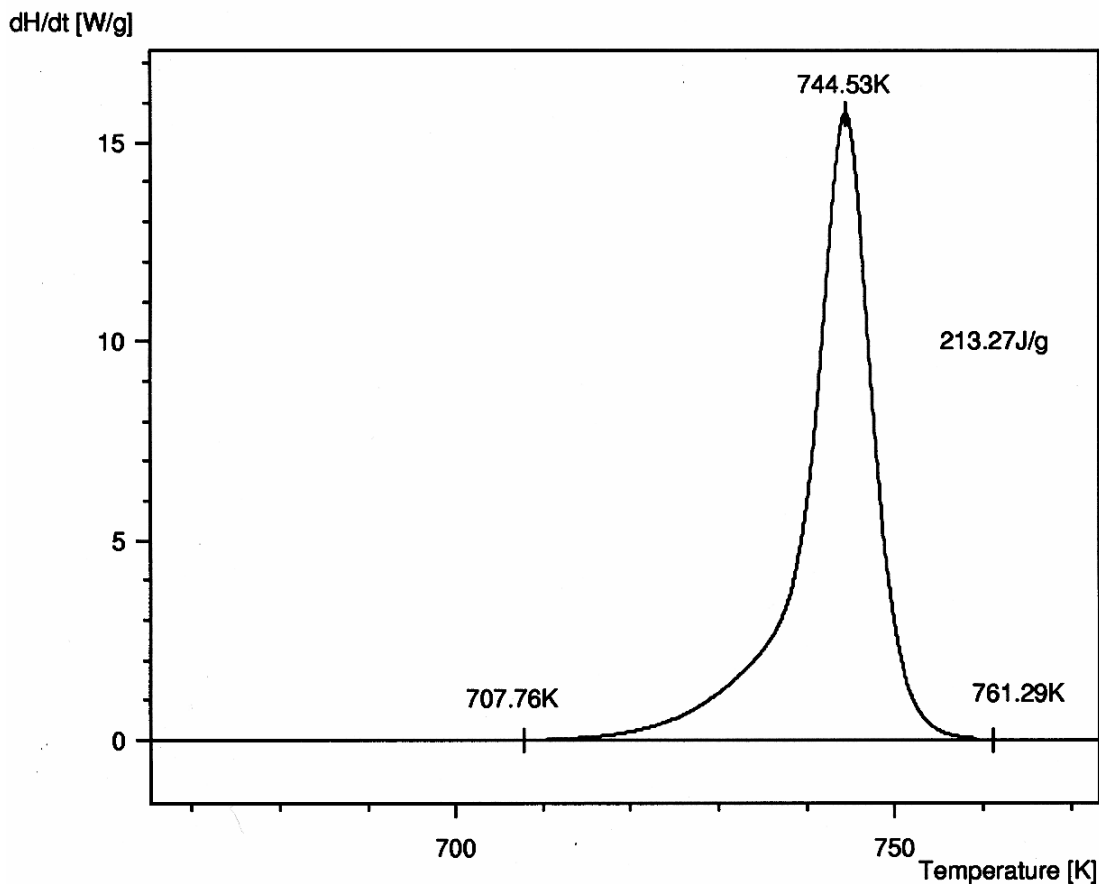
From 674.11K to 746.59K Q=165.04J/g t=435.2s
Tmax= 728.2K t= 479.02s

/home/kalori/06BOX/1831femuveg20.O42
femuveg kristalyositas Date: 2006,5,18
From 650 to 780K, Rate = 20 K/min, Mass = 3.39 mg



From 696.21K to 758.2K Q=167.45J/g t=186.2s
Tmax= 737.43K t= 272.11s

/home/kalori/06BOX/1832femuveg40.O42
 1th femuveg kristalyositas Date: 2006,5,18
 From 650 to 780K, Rate = 40 K/min, Mass = 3.39 mg



From 707.76K to 761.29K Q=213.27J/g t=80.491s
 Tmax= 744.53K t= 151.66s

A folyamat termikusan aktivált folyamat, azaz a szabadentalpia lokális minimumában ülő rendszer termikus fluktuációval legyőzi a potenciálgátat, és így egy alacsonyabb szabadenergiájú állapotba kerül át. A három felfűtés esetében meghatározható T_{max} , vagyis a görbék csúcsához tartozó hőmérséklet:

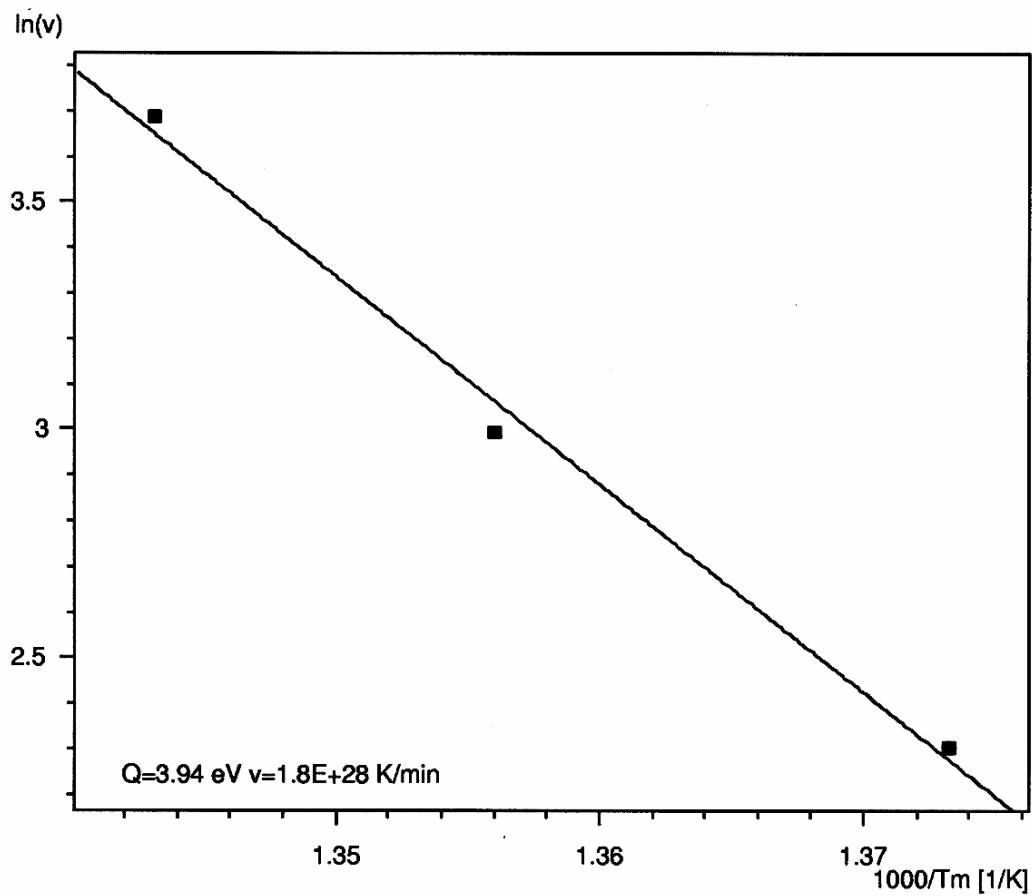
$T_{max,1}=728,2K$
 $T_{max,2}=737,43K$
 $T_{max,3}=744,53K.$

A felfűtés sebessége és a maximális hőmérséklet közötti összefüggés:

$$\ln(v)=a-1,052 \frac{Q}{R} \frac{1}{T_{max}}$$

ahol a egy v -től független, csak Q -tól, Z -től és n -től függő paraméter, Q a folyamat aktiválási energiája, Z a frekvencia faktor, R a gázállandó.

$\frac{1000}{T_{\max}}$ függvényében ábrázolva $\ln(v)$ -t:



/home/kalori/06BOX/1830femuveg10.04\$

/home/kalori/06BOX/1831femuveg20.04\$

/home/kalori/06BOX/1832femuveg40.04\$

Az egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből meghatározható az aktiválási energia és az a paraméter:

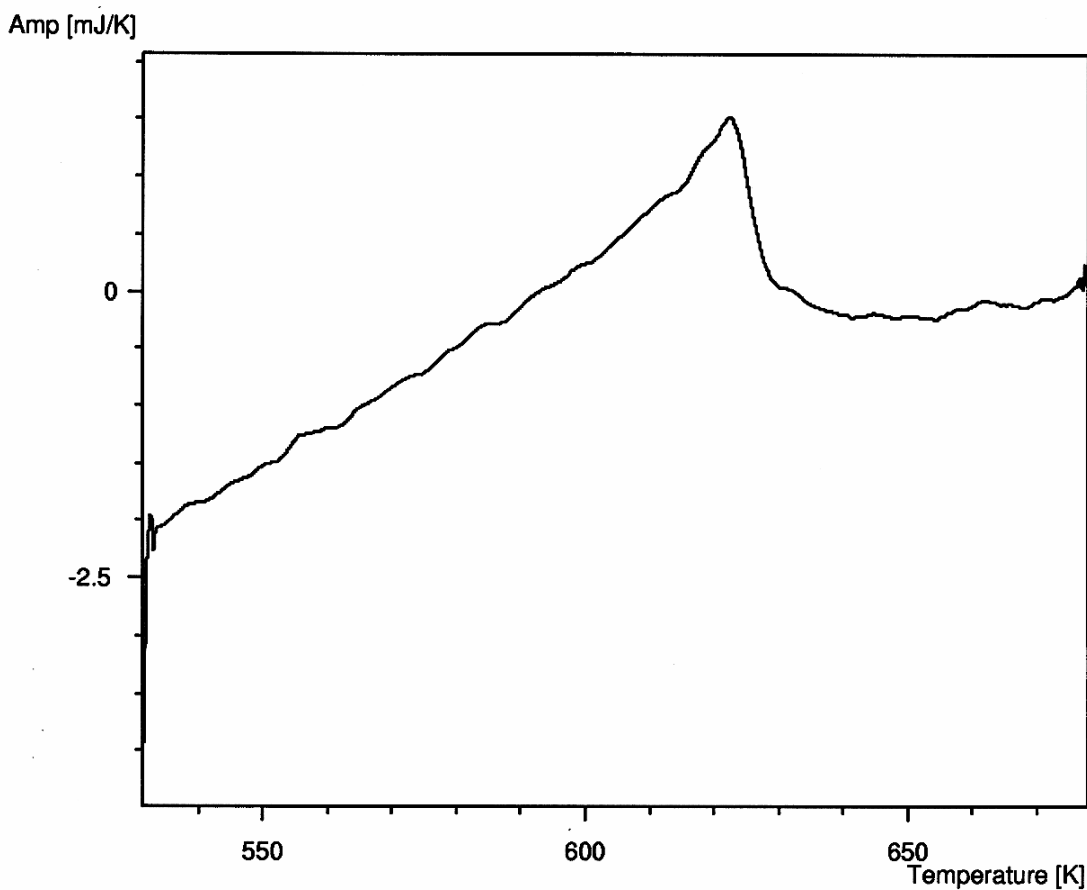
$$Q=3,94\text{eV}=6,31 \cdot 10^{-19}\text{J}$$

$$v=1,8 \cdot 10^{28} \frac{\text{K}}{\text{min}} = 3 \cdot 10^{26} \frac{\text{K}}{\text{s}}$$

$$a=\ln(v=0)=65,06$$

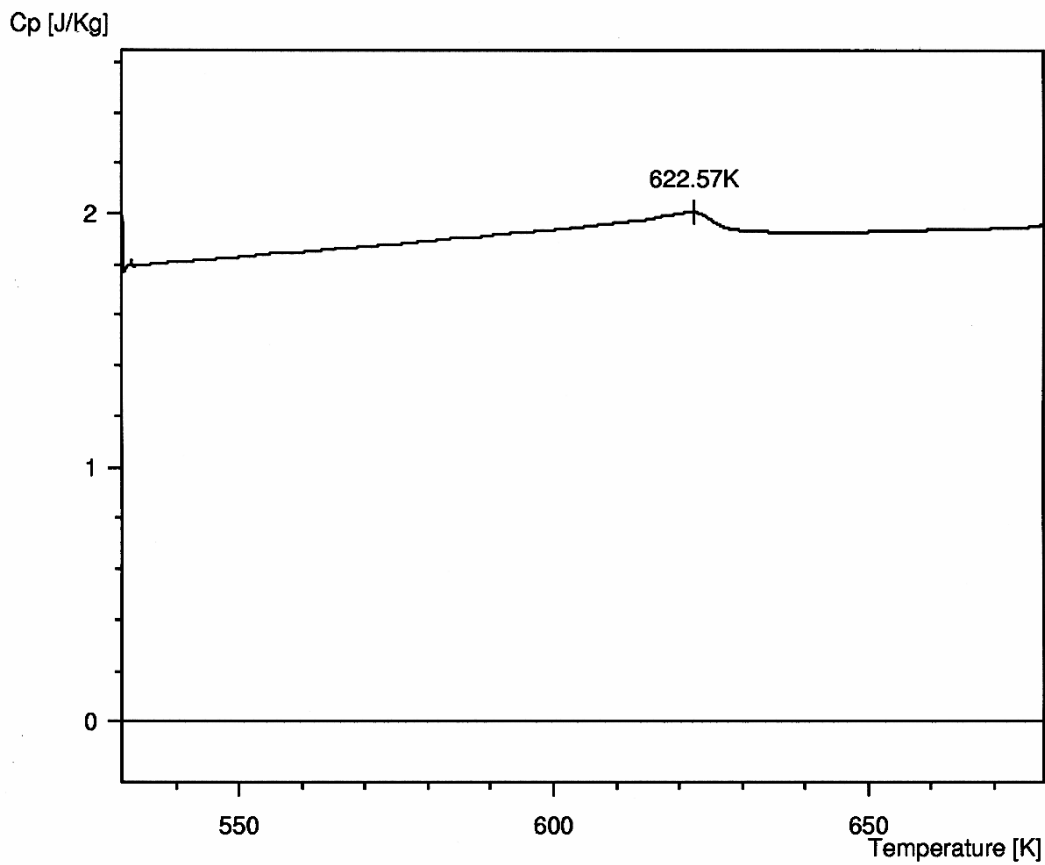
4. Az előre betokozott, 22,93mg-os nikkelmintát 530K-ről $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ -es sebességgel 680K-re melegítettük, miközben egy 0,01Hz frekvenciájú, 1K amplitúdójú szinuszos moduláló jelet adtunk. Erre azért van szükség, mert most a fajhőt akarjuk meghatározni, és itt nem játszódik le fázisátalakulás, vagyis a mért kimenő jel és az alapvonal különbsége arányos a két minta fajhőjének különbségével. Ezzel a módszerrel szétválaszthatók a reverzibilis és irreverzibilis folyamatok is, hiszen az adott hőmérsékletre felfűtött, majd kicsit visszahűtött minta esetén leválasztjuk az irreverzibilis hőt. A kapott termogram:

/home/kalori/06BOX/1834Ni.O42
Ni fajho Modul.=1/0.01 Date: 2006,5,18
From 530 to 680K, Rate = 2 K/min, Mass = 22.93 mg



A fajhő változása a Curie-pont környékén:

/home/kalori/06BOX/1834Ni.O42
Ni fajho Modul.=1/0.01 Date: 2006,5,18
From 530 to 680K, Rate = 2 K/min, Mass = 22.93 mg



Tmax= 622.57K t= 2786.5s

$T_C=622,5K$