

Oddělení fyzikálních praktik při Kabinetu výuky obecné fyziky MFF UK

PRAKTIKUM I.

úloha č. XXII.....

Název: Diferenční skenovací kalorimetrie.....

Pracoval: Jakub Michálek..... stud. skup. 15..... dne: 15. května 2009.....

Odevzdal dne:

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Práce při měření	0 – 5	
Teoretická část	0 – 1	
Výsledky měření	0 – 8	
Diskuse výsledků	0 – 4	
Závěr	0 – 1	
Seznam použité literatury	0 – 1	
	max. 20	

Posuzoval:..... dne.....

Úkoly

1. Zpracujte předem změřené kalibrační křivky pro pět kalibračních vzorků, vyhodnoťte jejich teplotu tání a plochu maxima.
2. Vypočítejte kalibraci teploty a citlivosti, použijte ji k dalšímu měření.
3. Připravte si vzorek polymeru do hliníkového kelímku a změřte jeho DSC termogram. Vyhodnoťte teplotu zesklnění T_g a nárůst měrného tepla v oblasti skelného přechodu.
4. Změřte DSC termogram pro vzorek kapalného krystalu, vyhodnoťte teploty a entalpie jednotlivých fázových přechodů.

1 Teorie

Diferenční skenovací kalorimetrie je termoanalytická měřicí metoda, která podle [1] funguje takto: Vzorek a referenční vzorek jsou umístěny do komůrky a přístroj, který je mnohem větší než komůrka, zvyšuje teplotu přímo úměrně času. Protože měrná tepelná kapacita vzorku se mění s časem a protože nastávají fázové přechody, mění se příkon. Ze znalosti příkonu vzorku a referenčního vzorku určíme, jestli se jedná o fázový přechod prvního druhu (nespojitosť první derivace Gibbsova potenciálu), nebo druhého druhu (nespojitosť druhé derivace Gibbsova potenciálu, např. skelný přechod).

Výsledkem měření na diferenčním skenovacím kalorimetru je graf závislosti příkonu na teplotě, ze kterého stanovíme skupenské teplo prvního fázového přechodu nebo změnu měrné tepelné kapacity u druhého fázového přechodu. Entalpii určíme podle vztahu

$$H = KA, \quad (1)$$

kde K je konstanta kalorimetru získaná kalibrací a A je obsah píku. Teploty fázového přechodu prvního druhu určujeme jako onset, tj. průsečík tečny před píkem a blízko vrcholu píku. U skelného přechodu vyhodnocujeme teplotu určenou bodem inflexe a rozdíl v měrné tepelné kapacitě Δc_p .

Přesnost přístroje se zajišťuje kalibrací, která se provádí na několika čistých chemických látkách, které mají zřetelné píky, jejichž teploty a obsahy jsou tabelované.

2 Výsledky měření

Rychlost ohřívání jsem volil v souladu s návodem $\alpha = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

kyblíček pro vzorek	0,0379 g	0,0382 g
vzorek	0,0185 g	0,0187 g
prázdný kyblíček	0,0384 g	0,0386 g

Tabulka 3: Hmotnost vzorku krastenu, kterou jsem zadal do programu, a hmotnosti kyblíčků

Vážení

Hmotnost vzorku krastenu jsem vážil na dvou laboratorních vahách (tab. 3). Kapalný krystal už byl předvážený.

Kalibrace

Ke kalibraci jsem použil již naměřené vzorky zinku, galia, india, dusičnanu draselného, cínu a bismutu. Program vyhodnotil onsets píků (tab. 1) a příslušné plochy píků (tab. 2) (jedná se o fázové přechody druhého druhu) a já jsem je následně zadal do kalibrační tabulky. Podle grafů 2 a 3 jsme určili, že vzorek dusičnanu draselného leží mimo předpokládanou kalibrační křivku a proto jsme ho jako hrubou chybu vyloučili. Kalibrační křivky obsahují grafy 2 a 3.

Měření fázového přechodu kapalného krystalu

Měřil jsem v rozmezí teplot od 40 do 140 °C (graf 4). Teplotu tání jsem vyhodnotil na $T = (118,7 \pm 0,5) \text{ °C}$, jejíž chybu jsem odhadl z chyb kalibračních veličin. Příslušný obsah píku (měrné skupenské teplo tání) se rovnal $L = (44,3 \pm 0,2) \text{ J g}^{-1}$, tomu podle (1) odpovídá entalpie $H = (0,248 \pm 0,001) \text{ J}$.

Měření skelného přechodu krastenu

Měřil jsem v rozmezí teplot od 70 do 140 °C (graf 5). Teplotu skelného přechodu jsem vyhodnotil na $T_g = (107,7 \pm 0,3) \text{ °C}$. Rozdíl měrné tepelné kapacity činil $\Delta c_p = (0,250 \pm 0,003) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3 Diskuse

Přesnost měření

Diferenční skenovací kalorimetr měří v porovnání s ostatními přístroji Praktika 1 přesně a je téměř automatizovaný. Nevýhodou takové složitosti je ča-

sová náročnost experimentu, která nedovoluje skutečnou kalibraci a provedení korekce na baseline, což je postup, při němž se měří dvě prázdné misky na vzorky, a získá se tudíž korekce, která je specifická pro dané prostorové uspořádání misek.

Kalibrace

Při kalibraci se ukázalo, že jeden vzorek ležel mimo předpokládanou závislost, takže jsme ho ze seznamu referenčních bodů vyřadili, abychom měření zbytečně nezatěžovali chybou. Nevýhodou programu je, že neumí vyčíslit chyby změřených veličin. Z kalibrace totiž získá parametry pouze s určitou přesností a tudíž by měl být u teplot píků a obsahů schopen napsat i odhad chyby podle Gaussova přenosu chyb.

Teplotní hystereze

Kalorimetr se zatím omezuje jen na zahřívání, protože nemá ochlazovací systém. Zajímalo by mne, jestli by křivky naměřené při ochlazování stejnou rychlostí jako při zahřívání měly stejný průběh; v opačném případě bychom mohli provést korekci na „setrvačnost“, ačkoliv tu by mělo odstranit již samotné zařízení tím, že je mnohem větší než vzorek. Při správném měření by se měly teploty onsetů i vrcholů rovnat.

Náběhy před píkem

Na grafu 5 je patrný mírný zhup v měrné tepelné kapacitě před skelným přechodem. Naopak na grafu 4 pozorujeme zhup za píkem přeměny. Tyto zhupy mohou být způsobeny změnami ve struktuře látky, která není tak významná jako fázový přechod, a určuje ji konkrétní molekulová stavba látky.

4 Závěr

Kalibrační křivky citlivosti a teploty obsahují grafy 2 a 3. U vzorku krastenu jsem naměřil teplotu zesklenní $T_g = (107,7 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$ a rozdíl měrné tepelné kapacity $\Delta c_p = (0,250 \pm 0,003) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. U kapalného krystalu jsem naměřil teplotu tání $T = (118,7 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ a entalpii $H = (0,248 \pm 0,001) \text{ J}$.

Reference

- [1] Studijní text k úloze XII.
<http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>