

Kalorimetria adiabatikoa solido / solido fase-trantsizioak aztertze

J. M. Igartua Aldamiz

Materia Kondentsatuaren Fisika Saila, Zientzi Fakultatea E.H.U., P.K. 644 Bilbo

Abstract

The essential features of the experimental set up used: an automatic adiabatic calorimeter for powder samples to study solid/solid phase transitions at constant pressure and in the low temperature range (50 K - 370 K) are mentioned. The concept of specific heat is introduced, stressing the aspects of our interest in relation to the experimental analysis to be carried out, and to the equipment used. The main characteristics of the two techniques, pulse and continuous heating (cooling) technique implemented in the adiabatic calorimetric method are described. Finally, and using the results from recently measured compounds, TMATI-Zn and Thiourea, the information obtainable from the specific heat measurements is discussed. In the same way, the model used in our group to deduce the contributions to the specific heat is briefly explained.

Jarraian, zenbait fase-trantsizio aztertze-ko (solido/solido fase-trantsizioak aztertze) erabiltzen den ohizko metodo kalorimetriko bati (kalorimetria adiabatikoa deritzonari) dagozkion teknika berezi biren gainbegirada bat aurkeztuko da. Ideia orokor batzuk soilik azalduko dira, erabilitako muntaia esperimentalaren ezaugarri teknikoak ere emango direlarik.

Presioa konstante mantenduz eta tenperatur tartea baxuetan (5 K - 370 K) lan egiteko eta tenperaturaren aldaketak baino ez jasateko diseinatuta dagoen kalorimetro adiabatiko automatiko batean hauts-laginetan behaturiko solido/solido fase-trantsizioak aztertze erabiltzen diren pulsu-teknika eta beroketa jarraia (hozketara jarraia) deritzen tekni-

kei buruz arituko naiz. Modu berean, metodo eta teknikak erabiltzeak ondorioz dakarren zenbait aplikazio ere aipatuko da, gure taldeak buruturiko neurketa batzuk adibide modura erabiliko ditudalarik.

Lehenengo eta behin, gure ikuspuntutik interesgarria den magnitudea aztertuko dugu, hots, bero-ahalmen espezifikoak.

Termodinamikak ondoko ekuazioaren bidez definitu du edozein substantziaren bero-ahalmen espezifikoak:

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT}$$

Ekuazio honetan, bero-ahalmen espezifikoaren kontzeptua ageri da: gehikuntza biren arteko zatidura. Ondokoa uler daiteke

ekuazioa irakurriz: aztertutako laginaren gainean dT tenperatur gehikuntza lortzeko behar dugun δQ bero-kantitatea. Definizioa kontutuan hartuz oso erraza da bero-ahalmen espezifikoa neurtzea, azken hori gure helburua delarik. Egin behar den gauza bakarra ondokoa da: lagina berotu, ematen zaion bero-kantitatea ezaguna delarik, eta bero honek laginean sortarazten duen dT gehikuntza jaso, kantitate bien arteko zatidura lortuz. Hala ere, gehienetan gertatzen den moduan, ez da hain prozesu erraza.

Bero espezifikoa sistema batetik beste batera aldatuz joango da (kontutuan hartu sistema aipatu dudala eta ez substantzia). Honen azalpena ondokoa da: alde batetik, sistema biak substantzia desberdin bi izan daitezkeelako, baina bestetik, sistema biak substantzia bera izanik, magnitude desberdinez defini ditzakegulako. Substantzia bera egoera desberdinetan egon daiteke. Testuinguru honetan egoera hitzak ez du solido-, likido- edo gas-egoera soilik adieraziko; baizik eta egoera solidoan, esate baterako, sistema dagoeneko egoera desberdinduko du.

Ondorioz, bero-ahalmen espezifikokoaren definizioa ondoko ekuazioak adieraziko du:

$$C_{x,y,z} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{x,y,z}$$

azpiindizeek laginari beroa ematen zaioneko era azalduko dutelarik. Hau da, laginak (sistemak) beteko dituen baldintzak zeintzuk diren azalduko dute. Esaterako, neurketa presioa konstante mantenduz, edo bolumena konstante mantenduz, edo barne-tentsioak konstante mantenduz burutuko den. Jakina denez, beroa neurtzeko baldintzek tenperatur neurketaren baldintzak finkatuko dituzte.

Beraz, dagoeneko badakigu bero-ahalmen espezifikokoaren kontzeptua eta bera neurtzeko egin beharrekoa zer diren. Orain, muntaia espermental bera erabiliz eta metodo berean oinarrituz, gure laborategian erabilitako teknika bien azalpena burutuko da.

Sarreran aipaturiko metodoa beste batzuetatik desberdinduko duen berezitasun

nagusia bero-ahalmen espezifikoa neurtzean mantenduko den adiabatikotasuna da; hots, aztertuko dugun laginak ez du kanpoarekin (inguruarekin) energiarik (bero eran, zein beste edozein eratan) trukatu, bere tenperatura aldatzeko ematen zaion energi kantitatea izan ezik. Ondorioz, laginari emandako energi kantitate osoa bere tenperatura aldatzeko soilik erabiliko da. Baldintza adiabatikoak ondoko eran lortuko dira:

- Ekipoaren barnean dagoen hutserako, 10^{-5} - 10^{-6} tarteko huts-balioren bat erabiliz, konbekziozko eroalpena ekidingo da.
- Intentsitate zein erresistentziak neurtzeko erabiltzen diren kableetiko eroalpena ekidinez. Horretarako beren zabalera ahal den neurriraino txikiagotu eta luzera ahal den neurriraino handiagotu egingo dira. Hala-ber, bere barnean lagina duen ontziak tenperatura berbera eduki dezaten termalizatu egingo dira kableak. Kontaktu fisikoaren ondoriozko eroalpena ekidinez ontzi kalorimetrikoa hari batetik esekita mantenduko da, horrela kontakturik edukiko ez duelarik.
- Erradiazioaren bidezko eroalpena ekiditeko lagina eta bera dagoeneko ontzi kalorimetrikoa tenperatura berberean mantentzeko, bere tenperatura kontrolagarria den pantaila baten bidez (pantaila adiabatikoaz) inguratuko da.

Aipatu denez, bi dira erabilitako teknikak: pultsu-teknika eta beroketa (hozket) jarraia-aren bidezko teknikak. "Grosso modo" ondokoan dautza:

Pulstu-teknika:

Temperatura ezagun eta oreka-baldintzetan (lehenengo oreka-egoera) egonik, denboratarte batean zehar (beroketa-periodoan) zehatz-mehatz ezagutuko den energi kantitate bat emango zaio laginari, arestian azalduri-

koaren arabera, energi kantitatea laginaren temperatura igotzeko soilik erabiliko delarik. Ondoren, laginak oreka termikoa (bigarren oreka-egoera) lor dezan, beste denbora-tarte batez itzarongo da. Tarteotan jasoriko datuak (emandako energia segundoko, beraz potentzia, eta behaturiko temperatur gehikuntza) ondoko formulari ordezkatzuz bero-ahalmen espezifikoa kalkulatu da:

$$C_p = \frac{P}{\Delta T}$$

Ondoren, azalduzko prozesua ziklikoki errepikatuko da. Esperimentu osoa guztiz automatikoa da.

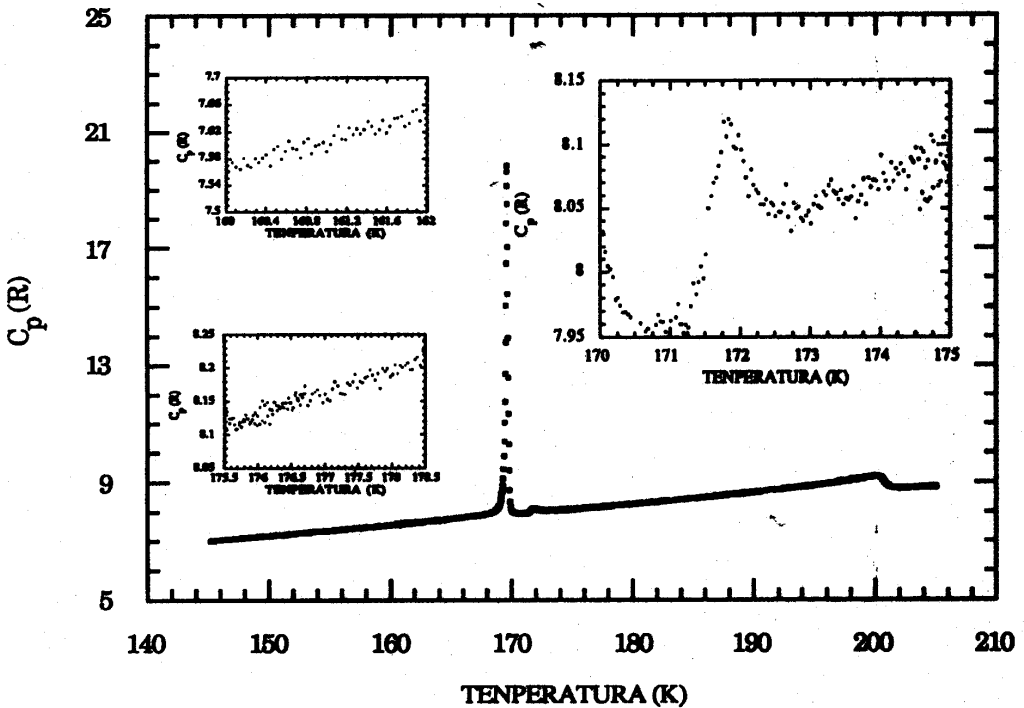
Beroketa jarraia:

Beroketa jarraia eta hozketa jarraia deritzen teknikak desberdinak dira. Lehenengo

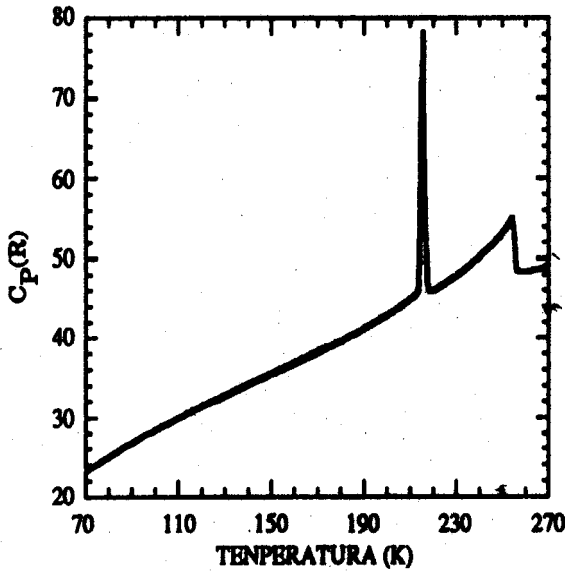
soilik azalduko da, gehien erabiltzen dena delako. Kasu honetan, alde aurretik azaldu denarekin konparatuz, aztertu nahi den temperatur tarte osatzeko behar den denbora-tartean zehar era jarraian berotuko da lagina, lehenengo oreka-egoeratik abiatuz azken oreka-egoera lortuko delarik. Edozein aldian laginari emandako potentziaren eta laginak jasandako temperatur gehikuntzaren denborarekiko deribatuak ezagunak direlarik (horretarako behar diren magnitudeak neurtuko direlarik), ondoko ekuazioan ordezkatzuz bero ahalmen espezifikoa kalkulatu daiteke:

$$C_p = \left(\frac{\frac{dP}{dt}}{\frac{dT}{dt}} \right)$$

Sarreran aipaturiko teknikak eskaintzen duten aplikazioetatik ondokoak izan daiteke



1. irudia.

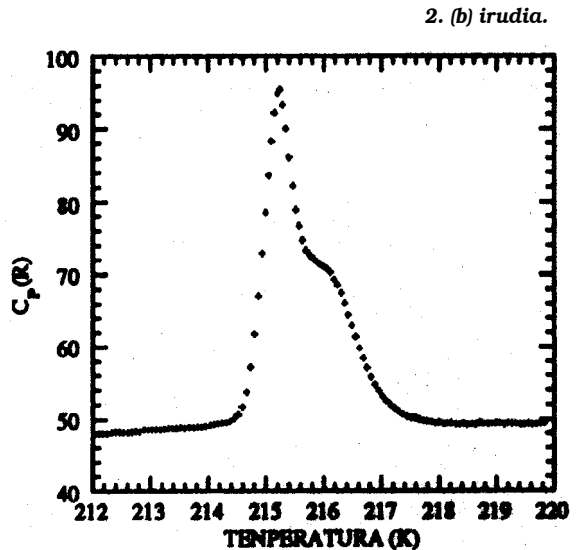


2. (a) irudia.

garrantzitsuen behar bada: kanpo-eremuak aplikatu gabeko (esaterako eremu elektrikoa, eremu magnetikoa edo presioa, tenperatura aldaketa ezik) fase-trantsizioen detekzioa, edo bereizmen esperimentalaren ahalmenaren fase-trantsizioen detekzioa eza.

Bero espezifikoari dagokion kurban agertuko den anomalia baten bitartez detektatuko da fase-trantsizio bat edozein kanposatutan. Teoriaren arabera, aipaturiko kurbari tenperaturarekiko menpekotasun berezia eta jarraia dagokio. Menpekotasun hori era batean edo bestean (fase-trantsizioari dagokion ordenaren arabera: lehen ordenakoa edo bigarren ordenakoa) trantsizioaren eraginez aldatu egingo da.

Fase-trantsizioa izango deneko tenperatura determinatzeaz gain (trantsizioa puntu konkretu batean gertatuko denean), normalean lehen ordenako trantsizioei lotutako histeresi termikoaren maila edo tartea detektatzeko aukera ere ematen du bero-ahalmen espezifikoaren neurketak. Ondorioz, konposatuak erakutsiko dituen faseei dagozkien egonkortasun-tarteak finkatu egingo dira.



2. (b) irudia.

Gauza guzti horiek, 1. eta 2. irudietan adierazi dira.

1. irudian, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (1991ko maiatza) Thiourea deritzon konposatuari dagokion bero espezifikoaren kurba irudikatu da. Kasu honetan ikus daitekeenez, hiru dira kurbaren anomaliak, fase-trantsiziorik gabeko kasuan kurba horrek segituko lukeen jokaera lerro etenaren bitartez adierazi delarik. Adibide honetan marra eteneko lerroa iradokizuna

besterik ez da. Ezarpenetan kurba berberaren zenbait xehetasun adierazi da.

Lehenengo bien bitartez erabilitako muntaiaren xehetasun esperimentalak kontutan hartuz fase-trantsizioen agerpen (detekzio) eza azpimarratu nahi izan da. Hirugarrenaren kasuan, kontrakoa azpimarratu nahi izan da: erraz detekta daitezkeen fase-trantsizioen tamaina alde batetik, eta ekipoaren xehetasun esperimentalak bestetik. Ekipo berbera erabiliz, aurkezturikoa baino 50 aldiz ahulago diren fase-trantsizioak detektatu dira.

Lehenengo anomalia biek lehen ordenako ezaugarriak azaldu ditzute. Hirugarrenari ordea, bigarren ordenako izaera egokitu zaio. Hala ere, honek ez du behin-betikoa izan behar. Horrela, 2. irudian $[N(CH_3)_4]_2ZnI_4$ (TMATI-Zn, 1991ko ekaina) konposatuan bero-ahalmen espezifikoak aztertzean detektaturiko kurba azaldu da. 2a. irudian pultsu-teknikaren bitartez lorturiko puntuak irudikatu dira, neurketan zehar erabilitako erritmoa orduko 6,3 K-ekoa izan delarik. 2b. irudian, beroketa jarraia bidez lorturiko puntuak aurkeztu dira, kasu honetan behaketa 0,4 K graduko erritmoa erabiliz burutu delarik. Ikus daitekeenez, bien arteko aldea nabarmena da: lehenengo anomaliak barne-egitura azaldu du. Beraz, gailur bien artean beste faseren bat dagoela pentsa daiteke.

Azkenik, bero-ahalmen espezikoaren neurketak fase-trantsizioei dagozkien funtzio

termodinamikoak kalkulatzeko aukera ematen digula aipatu beharra dago. Horrela, eta ahal den neurrian, literaturan plazaraturiko teoria mikroskopikoen baliagarritasuna frogatzeko erabil dezakegu; gure kasuan, esaterako, Landau-ren teoria erabiliz.

Zehatz esanda, gure taldean ondoko eredu erabiltzen dugu fase-trantsizio bati dagokion bero espezifikoak kalkulatzeko. Metodoaren oinarria, bero-ahalmen espezifikorako ekarpenak hiru direla kontsideratzean datza. Alde batetik, ekarpen harmonikoa (solidoaren eredu harmoniko bat kontsideratuz lortuko dena). Bestalde, ekarpen anharmonikoa. Ekarpen hau, konposatua prozesu anharmonikoen partehartzearen ondorioz agertzen da, eta gure kasuan bi bide desberdin erabiliz kalkulatu dugu: Nernst-Lindemann-en legea erabiliz, lege hori termodinamikaren formula zehatz batetik abiatuz lor daitekeelarik, edo aipaturiko legeak suposatuta duen hurbilketaraino heldu baino lehen lor daitezkeen beste hurbilketa ahulago bat erabiliz, horretarako beste teknika esperimental batzuen emaitzak ere erabili beharko direlarik (konstante elastikoak, zabalkuntza termikoari dagozkion koefizienteak, etab). Azkenik, fase-trantsizioari dagokion bero espezifikoak izango litzateke, trantsizioari behaturiko bero espezifikoa eta teorikoki lorturiko oinarri-lerroaren arteko kendurak definituko duelarik.

BIBLIOGRAFIA

- (1) WESTRUM, E. F. Jr., FURUKAWA, G. T. and McCULLOUGH, J. P. "Experimental Thermodynamics. Calorimetry and Non-Reacting Systems". Vol. 1 Chapter 5. Editors: J.P. McCullough and D.W. Scott. Butterworths. London 1958.
- (2) GOPAL, E. S. R. "Specific Heat at Low Temperatures". Heywood Books. London 1966.
- (3) IGARTUA, J. M., RUIZ-LAREA, I., ZUBILLAGA, J., LOPEZ-ECHARRI, A. and COUZI, M. *Thermochimica Acta*, (1992)
- (4) IGARTUA, J. M., RUIZ-LAREA, I., COUZI, M., LOPEZ-ECHARRI, A. and BRECZEWSKI, T. *phys. stat. sol. (b)* **168**, 67 (1991).