

ĆWICZENIE 5

Różnicowa kalorymetria skaningowa *Badania właściwości termicznych podwójnych eutektycznych stopów Sn-Pb*

Instrukcja zawiera:

1. *Cel ćwiczenia*
2. *Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory*
3. *Opis wykonania ćwiczenia*
4. *Sposób przygotowania sprawozdania*
5. *Lista pytań do kolokwium pisemnego*
6. *Literatura*

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest sporządzenie diagramu fazowego dla układu Pb – Sn na podstawie temperatur zmierzonych przy użyciu techniki różnicowej kalorymetrii skaningowej (tzw. DSC) dla 4 stopów o znanym składzie i zaznajomienie studentów z technikami DSC.

Celem ćwiczenia jest również zapoznanie studenta ze zjawiskami cieplnymi towarzyszącymi przejściom fazowym w materii skondensowanej. Wskazuje się również na możliwość zastosowania metody DSC do wyznaczania temperatur mięknięcia i płynięcia ciał, temperatur przejścia szklistego, przemian alotropowych oraz dehydratacji.

Wprowadzenie teoretyczne

Materia skondensowana (czyli najogólniej mówiąc ciała stałe i ciecze) na skutek zmiany temperatury otoczenia ulegają różnorodnym przemianom fizycznym i chemicznym. W przypadku substancji jednoskładnikowych obserwacja tych przemian często pozwala na identyfikację ich składu chemicznego i fazowego, a w przypadku mieszanin, w konsekwencji, na ich analizę jakościową i ilościową. Wszystkie metody badawcze, w których badano własności fizyczne materiału w funkcji temperatury określano początkowo mianem analizy termicznej. Obecnie pod pojęciem **analizy termicznej** rozumie się określenie zmian właściwości próbki w wyniku narzuconego programu temperaturowego, natomiast pod pojęciem **kalorymetrii** - analizę, w której wyznacza się ilość dostarczonego próbce ciepła.

Do najczęściej badanych przemian fizycznych zależnych od temperatury należą:

- **zmiana ciężaru właściwego** – spowodowana zmianą objętości substancji ciekłej lub zmianą wymiaru ciała stałego (kontrakcja lub dylatacja);
- **topnienie i krystalizacja** – czyli zmiana stanu skupienia ciała stałe/ciecz. Jest cechą charakterystyczną czystych substancji chemicznych, posiadających budowę krystaliczną (zarówno nieorganicznych jak i organicznych);

- **mięknienie i płynięcie**– jest to zjawisko zbliżone do topnienia, polegające na zmianie stanu skupienia z ciała stałego w ciecz o bardzo dużej lepkości. W tym przypadku nie możemy mówić o ściśle określonej wartości temperatury, a jedynie o jej zakresie. Za temperaturę mięknienia/płynięcia przyjmuje najczęściej dolną wartość zakresu temperaturowego. Zjawisko mięknienia/płynięcia jest charakterystyczne dla substancji lub mieszanin bezpostaciowych (amorficznych), składających się z molekuł o zróżnicowanej masie cząsteczkowej, np. termoplastyczne polimery syntetyczne, woski, wysokowrzące frakcje węglowodorowe pochodzenia petro- i karbochemicznego i in.;
- **wrzenie i kondensacja**– czyli zmiana stanu skupienia ciecz/para;
- **zmiana lepkości cieczy**– w przeważającej ilości przypadków lepkość cieczy maleje wraz ze wzrostem temperatury;
- **przejście szkliste**– charakterystyczne dla ciał stałych bezpostaciowych, polegające na przemianie substancji kruchej i sprężystej w ciało plastyczne, ulegające trwałym odkształceniom pod wpływem siły zewnętrznej
- **przemiany alotropowe**– charakterystyczne dla substancji krystalicznych, polegające na przemianie jednej formy krystalicznej w drugą (np. siarka rombowa → siarka jednoskośna, temperatura przemiany 95,6 °C)
- **dehydratacja**– czyli utrata wody konstytucyjnej (np. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, w temperaturze 99°C). Dehydratacji często towarzyszy przemiana alotropowa substancji chemicznej.

Kalorymetryczne metody analizy termicznej

Większości opisanych powyżej przemian fizycznych towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie ciepła. Pozwala to na detekcję tych przemian metodami kalorymetrycznymi. Kalorymetria (z łac. *calor* = ciepło; dział nauki zajmujący się mierzaniem ilości ciepła) dostarcza wielu istotnych informacji o termodynamicznym przebiegu danego procesu. Kalorymetryczne oznaczenia termofizyczne dotyczą głównie doświadczalnego wyznaczenia ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem ($C_p = (dH/dT)_p$) lub w stałej objętości ($C_v = (dU/dT)_v$), zmian C_v i C_p wraz z temperaturą, współczynników rozszerzalności termicznej i ściśliwości. Wyznaczane są entalpie trzech przemian fazowych: entalpia parowania, entalpia sublimacji i entalpia topnienia. Kalorymetria jest jedną z najbardziej precyzyjnych i dogodnych metod badania ciał stałych poprzez wyznaczenie ich ciepła właściwych w funkcji temperatury, przejść fazowych różnego rodzaju oraz określania diagramów fazowych. Kalorymetry są wykorzystywane do jakościowej oceny procesów egzo- i endotermicznych, jak i ilościowego określania stopnia postępu reakcji.

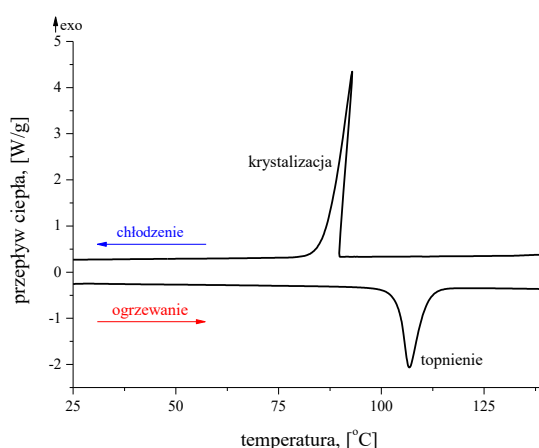
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, skrót od nazwy angielskiej „Differential Scanning Calorimetry”) jest metodą, w której wyznacza się ilość dostarczonego próbce ciepła. Metodą DSC można prowadzić pomiar różnicy dopływających do próbki badanej i do próbki odniesienia strumieni cieplnych, która występuje pod wpływem narzuconych im zmian temperatury.

Metoda DSC umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, a także efektów cieplnych

zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych. Jest to metoda kalorymetryczna, tzn. polega na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych. Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia ponadto ustalenie wartości innych wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia i entropia.

Zasadę pomiaru w DSC można przedstawić następująco: naczynka (tzw. tygle) z próbką badaną oraz próbką odniesienia poddaje się analizie w jednakowych warunkach, zgodnie z ustalonym programem temperaturowym, mierząc różnicę temperatur ΔT pomiędzy tymi próbkami. W zakresie temperatury, w której wykonuje się analizę próbka odniesienia musi być stabilna termicznie; najczęściej jako próbkę referencyjną stosuje się puste naczynko. Jeśli w badanej substancji w trakcie analizy nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki odniesienia zmienia się w jednakowy sposób zgodnie z ustalonymi warunkami analizy. Gdy w badanym materiale zachodzić będzie przemiana egzotermiczna to temperatura badanej substancji będzie większa od temperatury próbki odniesienia. Natomiast, gdy temperatura próbki referencyjnej będzie wyższa od temperatury badanej próbki to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Elementy grzewcze, w które wyposażony jest aparat DSC dostarczają ciepło tak, aby utrzymać jednakową temperaturę w obu tyglach. W wyniku pomiaru otrzymuje się termogram, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej (w mW lub W/g) od temperatury (ewentualnie czasu). Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki odniesienia i badanego materiału rejestrowana jest w postaci piku jako efekt cieplny przebiegającego procesu, przy czym powierzchnia pola pod pikiem równa jest entalpii tej przemiany.

Na rys. 1 pokazano przykładową krzywą DSC zarejestrowaną dla substancji małowcząsteczkowej, która w badanym zakresie temperatur w trakcie ogrzewania ulegała topnieniu (proces endotermiczny), natomiast podczas chłodzenia krystalizacji (proces egzotermiczny). Z otrzymanego termogramu wyznaczyć można temperaturę topnienia i krystalizacji, oraz entalpię tych przemian.

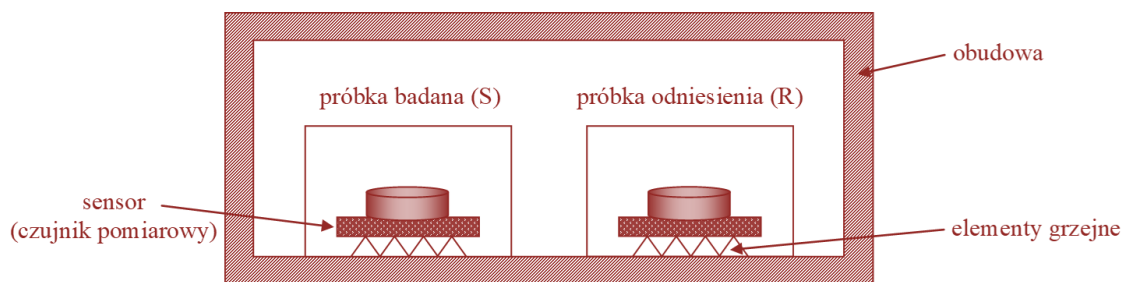


Rys. 1. Krzywa DSC substancji o temperaturze topnienia $\sim 105^{\circ}\text{C}$ i krystalizacji w $\sim 92^{\circ}\text{C}$

W różnicowych kalorymetrach skaningowych możliwe są pomiary w zakresie temperatury od około -170°C do 750°C , a nawet 1600°C (osiąganie niskich temperatur wymaga odpowiedniego

chłodzenia). Obecnie w kalorymetrach DSC najczęściej wykorzystywane są dwie metody pomiarowe, różniące się rozwiązaniami konstrukcyjnymi. Są to odpowiednio metody kompensacji mocy (*power compensation*) oraz przepływu ciepła (*heat flux*).

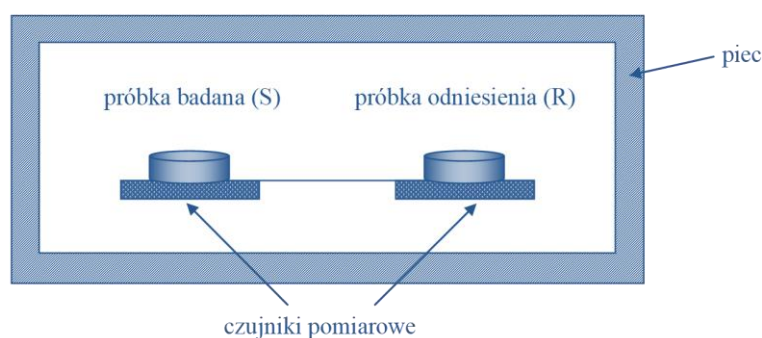
W metodzie kompensacji mocy próbka badana (S - sample) i próbka odniesienia (R - reference) znajdują się w identycznych, oddzielnych i izolowanych termicznie piecykach (rys. 2).



Rys. 2. Schemat komory pomiarowej DSC z kompensacją mocy

Piecyki te są sterowane niezależnie w taki sposób, aby temperatura obu próbek (S i R) w czasie ustalonego pomiaru była jednakowa. Wielkością mierzoną jest moc dostarczana do elementów grzejnych umieszczonych pod próbką badaną lub referencyjną, która równoważy różnicę temperatur między tymi próbkami. Różnica ta powstaje jeżeli w badanej próbce zachodzi przemiana fizyczna lub chemiczna, czyli próbka ta pochłania lub wydziela więcej ciepła niż próbka referencyjna.

W kalorymetrach typu przepływu ciepła próbka odniesienia i próbka badana są umieszczane w jednym piecu (rys. 3). W czasie pomiaru próbki ustawia się na osobnych czujnikach pomiarowych. W praktyce stosuje się jedno z dwu rozwiązań konstrukcyjnych tych czujników, stopy termopar lub tzw. *plate detector*. W obu przypadkach wielkością mierzoną bezpośrednio jest różnica temperatur między próbką badaną S a próbką referencyjną R. Różnica ta, poprzez określenie strumienia przepływu ciepła wywołanego różnicą temperatur, jest następnie przeliczana na moc. W porównaniu z kalorymetrami z kompensacją mocy aparaty DSC typu *heat flux* charakteryzują się znacznie większym piecykiem, w którym umieszcza się próbki.



Rys. 3. Schemat komory pomiarowej w kalorymetrze DSC typu przepływu ciepła

Na wyniki DSC wpływa jednak wiele czynników. Przed rozpoczęciem pomiarów priorytetem jest kalibracja aparatury, która pozwala na sprawdzenie poprawności funkcjonowania przyrządu. Wynik analizy DSC zależy także od atmosfery, w której znajduje się próbka w czasie pomiaru (np. powietrze, gaz obojętny, próżnia) oraz od szybkości zmiany temperatury. Istnieją także aparaty działające w warunkach podwyższonego ciśnienia. Najczęściej stosowanymi w badaniach DSC warunkami temperaturowymi są nagrzewanie lub chłodzenie ze stałą szybkością. Do specjalnych celów stosuje się programy kroków izotermicznych lub modulację temperatury. Metoda DSC jest jednak generalnie wygodna w stosowaniu, dokładne wyniki otrzymuje się dość szybko, a do analizy potrzebne są niewielkie ilości badanej substancji (nawet kilka mg).

Na krzywej DSC wyróżnić możemy odcinki tzw. linii podstawowej (*baseline*), które są przesunięte równolegle do osi temperatury o pewną niewielką wartość dH . Oznaczają one przedziały temperatury, w których w próbce nie zachodzą procesy związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. W momencie zajścia reakcji lub przemiany fazowej linia podstawowa przechodzi w pik. Jest to część krzywej, w której odchyła się ona od linii podstawowej a następnie do niej wraca. Pik endotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej jest niższa od wzorcowej, zaś pik egzotermiczny powstaje wówczas, gdy temperatura próbki badanej wzrasta powyżej temperatury próbki wzorcowej. W pierwszym przypadku ciepło musi zostać dostarczone do próbki badanej (pik zorientowany ku dołowi), natomiast w drugim przypadku ciepło jest odbierane przez układ (pik zorientowany ku górze).

DSC jako metoda termicznej analizy pozwalająca na jakościowe i ilościowe scharakteryzowanie zmian przepływu ciepła w funkcji czasu i temperatury, dokonującego się w trakcie zmian fizykochemicznych w warunkach ogrzewania próbki, charakteryzuje się szeregiem zalet, do których zaliczyć można krótki czas analizy (często ok. 30 min), łatwość w przygotowaniu próbki, szeroki zakres temperatury badanych przemian, możliwość ilościowego scharakteryzowania zachodzących reakcji, minimalne wymagania co do ilości próbki (przeważnie kilka miligramów), duża czułość – DSC pozwala na rejestrowanie przemian fazowych, którym towarzyszą słabe efekty cieplne (transformacja stanu szklistego, przemiany polimorficzne, krystalizacja).

Diagram fazowy dla układu Sn - Pb

Układ wieloskładnikowy i wielofazowy znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, jeśli wartości potencjału chemicznego każdego składnika tego układu w każdej fazie obecnej w układzie są sobie równe. Przez fazę, w sensie termodynamicznym, rozumie się każdą wydzieloną część układu ograniczoną wyraźnymi granicami, w obrębie której właściwości fizyczne i chemiczne mogą zmieniać się co najwyżej się w sposób ciągły. Oznacza to, że jeśli układ znajduje się w stanie równowagi, to dla i -tego składnika układu obecnego w fazie I, II oraz III (np. w fazie stałej, ciekłej i gazowej) musi być spełniony warunek równości:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}$$

W oparciu o powyższą zależność wyprowadzona została tzw. reguła faz Gibbsa:

$$f + s = n + 2$$

gdzie: f - liczba faz, s - liczba stopni swobody, n - liczba niezależnych składników.

Liczba stopni swobody definiowana jest jako liczba parametrów intensywnych (np. temperatura, ciśnienie,...), które można zmieniać w sposób niezależny, nie powodując zmiany liczby składników i faz układu.

Liczba niezależnych składników jest to najmniejsza liczba rodzajów cząsteczek, z których można zbudować układ. Liczbę składników niezależnych określa się odejmując od liczby wszystkich składników liczbę wiążących je równań.

Równanie opisujące regułę faz Gibbsa ulega pewnej modyfikacji dla układów skondensowanych, czyli składających się jedynie z fazy stałej i ciekłej. W takich przypadkach ciśnienie zewnętrzne znacznie przewyższa prężności par substancji będących składnikami takich układów i można wówczas przyjąć, że wpływ ciśnienia na stan równowagi jest pomijalny. Oznacza to, że jeśli ciśnienie, jeden z parametrów intensywnych charakteryzujących układ, jest stałe, to liczba stopni swobody układu ulega obniżeniu o jeden. Reguła faz Gibbsa przybiera wtedy postać:

$$f + s = n + 1$$

Jak widać, największa liczba współistniejących faz w dwuskładnikowym układzie skondensowanym może wynieść: $f = n + 1 - s = 2 + 1 - 0 = 3$, zaś największa liczba stopni swobody w układzie jednofazowym i dwuskładnikowym wynosi wtedy: $s = n + 1 - f = 2 + 1 - 1 = 2$.

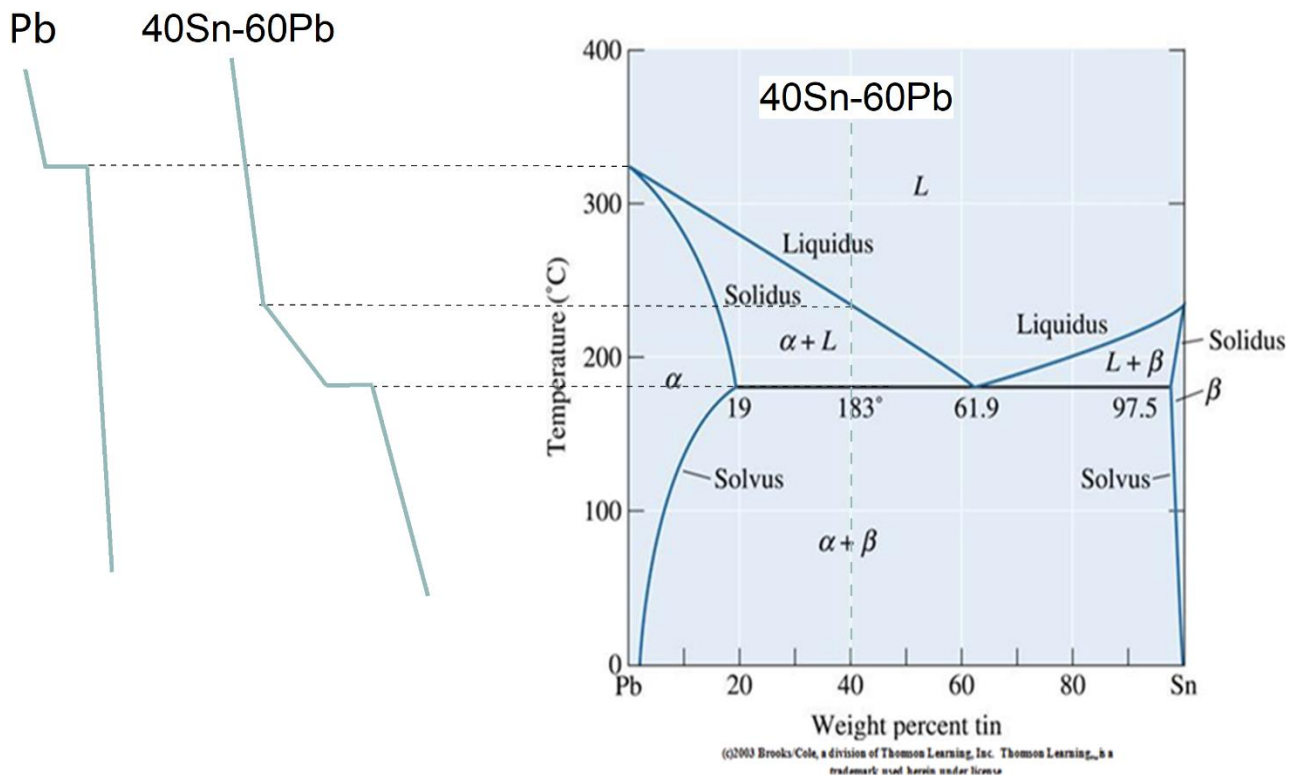
Z reguły faz Gibbsa wynika, że w układzie, w którym liczba stopni swobody wynosi 2, możliwa jest jednoczesna zmiana temperatury układu oraz stężeń składników, w pewnym zakresie ich wartości, a liczba składników oraz liczba faz w układzie nie ulegnie zmianie.

Diagram fazowy można wyznaczyć metodą analizy termicznej. Badany układ (np. dwuskładnikowy stop metali) ogrzewa się do określonej temperatury, a następnie chłodzi rejestrując jednocześnie jego temperaturę. Wykresy zależności temperatury od czasu $T=f(t)$ nosi odpowiednio nazwę: „krzywej chłodzenia”. Na rys. 4 pokazano diagram fazowy dla układu Sn-Pb. Na diagramie widoczne są trzy krzywe równowagi, krzywa *likwidus*, krzywa *solidus* i krzywa *solwus*. Krzywa likwidusu to linia na której zaczyna się przemiana cieczy w ciało stałe, powyżej tej linii istnieje tylko faza ciekła L. Linia solidus wyznacza górną granicę występowania w układzie wyłącznie fazy stałej. Linia solwus – ogranicza obszar występowania roztworu stałego (α lub β).

Przyjrzyjmy się przebiegowi krzywej chłodzenia czystego ołowiu Pb. Przyjmijmy za punkt wyjścia metal w fazie ciekłej. W tych warunkach liczba stopni swobody wynosi 1 ($s = 1 - 1 + 1 = 1$), zmiana temperatury układu może ulegać zmianie nie wywołując zmiany stanu skupienia metalu. W trakcie procesu chłodzenia pobieramy od układu energię na sposób ciepła,

obniżając tym samym jego energię kinetyczną związaną z ruchem atomów. Średnia energia kinetyczna maleje w sposób ciągły do momentu, w którym zaczyna się proces krystalizacji. Proces krystalizacji powoduje zmniejszenie swobody ruchu atomów i obniżenie entropii układu. Energia potencjalna atomów tworzących sieć krystaliczną maleje skokowo i wydziela się w postaci ciepła krystalizacji. Przy dostatecznie wolnym oddawaniu ciepła przez układ do otoczenia, temperatura układu w trakcie krystalizacji pozostaje stała, gdyż efekt cieplny związany z krystalizacją jest kompensowany przez straty ciepła w wyniku chłodzenia (temperaturze 325°C obserwuje się tzw. „przystanek” na krzywej chłodzenia). Dla tego punktu na diagramie liczba stopni swobody wynosi 0 ($s = 1 - 2 + 1 = 0$). Po zakończeniu przemiany fazowej temperatura Pb obniża się w sposób jednostajny, a liczba stopni swobody wynosi 1 ($s = 1 - 1 + 1 = 1$).

Stop krzepnący w stałej temperaturze z równoczesnym wydzieleniem się dwóch faz stałych nazywany jest eutektykiem, zaś punkt E na diagramie fazowym - punktem eutektycznym. Drugim przykładem niech będzie stop 40Sn-60Pb. W temperaturze 235°C z fazy ciekłej L zaczynają wydzielać się kryształy roztworu stałego α , czemu towarzyszy spowolnienie szybkości chłodzenia stopu. Liczba stopni swobody w tych warunkach wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1$). Składy faz ciekłej i stałej zmieniają się wzdłuż linii, odpowiednio likwidus i solidus (patrz poniżej reguła dźwigni). W temperaturze eutektycznej 183°C zachodzi przemiana eutektyczna. Liczba stopni swobody układu w temperaturze 183°C wynosi 0 ($s = 2 - 3 + 1 = 0$), temperatura pozostaje stała dopóki cała ciecz nie zakrzepnie. W temperaturach poniżej temperatury eutektycznej liczba stopni swobody wynosi 1 ($s = 2 - 2 + 1 = 1$).



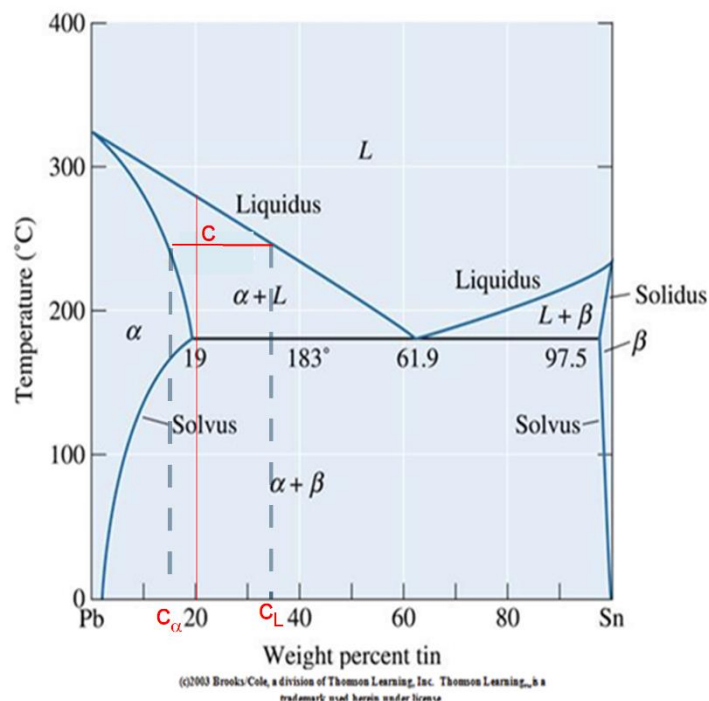
Rys. 4. Konstrukcja diagramu fazowego układu eutektycznego Sn-Pb na podstawie przebiegu krzywych chłodzenia.

Reguła dźwigni:

Reguła dźwigni pozwala wyznaczyć udziały wagowe poszczególnych faz w układzie dwuskładnikowym. Reguła dźwigni dotyczy obszarów w układach podwójnych, gdzie $s=1$. Z fazy o składzie c rosną fazy c_α i c_L . Podczas krzepnięcia stopów ilość fazy ciekłej maleje, natomiast wzrasta ilość fazy stałej. Niech w_α i w_L oznaczają udziały faz α i L (rysunek poniżej), ich wartości wyznaczamy z proporcji:

$$w_\alpha = \frac{c_L - c}{c_L - c_\alpha} = \frac{35 - 20}{35 - 15} = 0,75$$

$$w_L = \frac{c - c_\alpha}{c_L - c_\alpha} = \frac{20 - 15}{35 - 15} = 0,25$$



Rys. 5. Diagram fazowy dla układu Sn-Pb z ilustracją danych wykorzystywanych w regule dźwigni.

Definicje entalpii, entropii i ciepła właściwego

Entalpia układu jest funkcją stanu co oznacza że jej wartość, nie zależy od drogi, po której układ doszedł do danego stanu. Stąd można powiedzieć np., że efekt cieplny reakcji przebiegającej w danym kierunku jest równy efektowi cieplnemu reakcji odwrotnej z przeciwnym znakiem (prawo Lavoisiera i Laplace'a). Definicja entalpii:

$$H = U + pV,$$

gdzie H - entalpia, U - energia wewnętrzna układu, p , V - ciśnienie i objętość układu.
Różniczkując powyższe równanie otrzymujemy:

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Wstawiając w miejsce dU prawą stronę równania wyrażającego pierwszą zasadę termodynamiki: $dU = Q_{el} - pdV + W_{el}^o$ i przyjmując, że praca nie jest objętościowa $W_{el}^o = 0$:

$$dU = Q_{el} + Vdp.$$

Jeżeli proces przebiega przy stałym ciśnieniu (proces izobaryczny), to:

$$dH = (Q_{el})_p,$$

czyli pomiar efektu cieplnego w takim procesie jednoznacznie określa zmianę entalpii (energii) układu. Ujemne ΔH oznacza, że ciepło jest uwalniane podczas przechodzenia od substratów do produktów, podczas gdy dodatnie ΔH oznacza, że ciepło jest pochłaniane.

W procesie izochorycznym zmiana entalpii wyznaczana jest ze wzoru:

$$dH = Q_V + dn_g RT,$$

gdzie dn_g jest zmianą liczby moli substancji.

Entropia jest kolejną z funkcji stanu, określającą kierunek przebiegu zjawisk związanych z przemianami i przepływem energii. Jest funkcją określoną dla stanu równowagi, taką że dla procesu odwracalnego jej zmiany możemy powiązać z ciepłem wymienianym przez układ z otoczeniem.

$$dS = dQT \text{ lub } S = \int dQT,$$

gdzie dQ jest ciepłem dostarczanym do układu w procesie odwracalnym. Entropię układu można opisać na gruncie mechaniki statystycznej. W takim podejściu entropia jest miarą nieuporządkowania układu cząstek. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki dla procesów zachodzących w przyrodzie entropia układu (wraz z otoczeniem) rośnie to znaczy, że rośnie również nieuporządkowanie (układu wraz z otoczeniem). Oznacza to, że im większy jest stan nieporządku (położenia i prędkości cząstek) w układzie tym większe jest prawdopodobieństwo, że układ będzie w tym stanie.

Ciepło właściwe substancji definiujemy jako dQ/dT czyli ilość ciepła, którą trzeba dostarczyć do jednostki masy, żeby spowodować jednostkową zmianę jej temperatury. Ciepło właściwe jednego mola gazu utrzymywanego w stałej objętości oznaczamy c_V . Ponieważ

$dV = 0$ i praca nie jest objętościowa $W_{el}=0$, więc zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki $dU = dQ$, a stąd:

$$c_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

Z kolei:

$$c_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

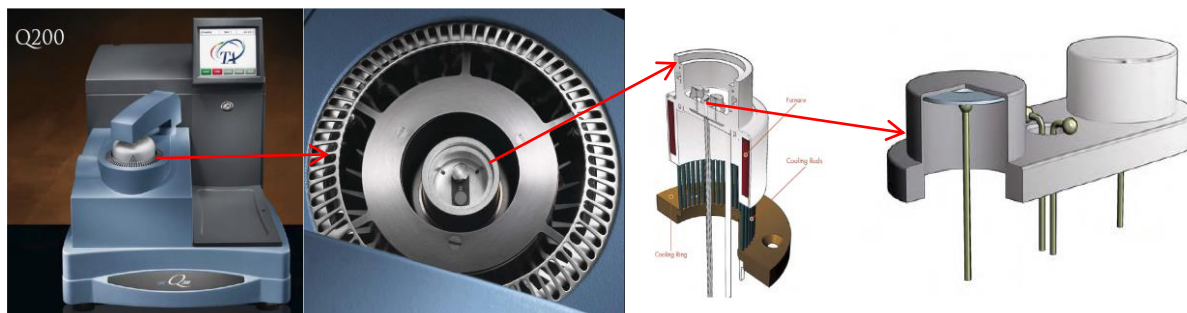
Pomiędzy ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu i stałej objętości istnieje zależność:

$$c_p = c_v + R.$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest większe od ciepła właściwego przy stałej objętości $c_p > c_v$. Dzieje się tak dlatego, że w przemianie izobarycznej trzeba dostarczać ciepła nie tylko na zmianę energii wewnętrznej, związanej ze zmianą temperatury, ale i na wykonanie pracy związanej ze zmianą objętości podczas gdy w przemianie izochorycznej praca jest równa zeru.

Opis wykonania ćwiczenia

Wykorzystany w ćwiczeniu kalorymetr skaningowy TA Q2000 (rys.4) jest kalorymetrem typu przepływu ciepła, w którym rejestruje się różnicę temperatur pomiędzy próbką badaną i próbką odniesienia przy zadanym programie zmian temperatury. Kluczowy element kalorymetru, pokazany w powiększeniu na rys. 6 to cela pomiarowa z czujnikami temperatury (termoparami) pozwalająca na umieszczenie dwóch identycznych, odizolowanych od siebie, naczynek kalorymetrycznych (których na rysunku nie pokazano). Każda z podstawek na naczynko ma własny termometr, przy czym dodatkowo temperatura mierzona jest na elemencie łączącym podstawki. W czasie ogrzewania do grzejnika (ang. *furnace*) dostarczana jest taka moc, aby zmieniać temperaturę zgodnie z zadanym programem zmian temperatury $T(t)$. Przy idealnej symetrii układu temperatura obu pojemników jest taka sama. Pojawiające się anomalie cieplne w badanej próbce - wywołane np. przejściem fazowym lub reakcją chemiczną w próbce - powodują, że temperatury podstawek będą różne, ponieważ odnośnik zwykle jest tak dobierany, że nie wykazuje żadnych przejść w danym zakresie temperatur. Wskutek tego w obszarze anomalii wystąpią chwilowe różnice temperatur między pojemnikiem z próbką a odnośnikiem. Ta różnica przeliczana jest przez układ na strumień cieplny pomiędzy próbką badaną a próbką odniesienia.



Rys. 6. Widok ogólny kalorymetru TA Q200 oraz umiejscowienie próbek referencyjnej i badanej we wnęce pomiarowej. Schematyczny przekrój i budowa celi pomiarowej.

1. Zważyć puste (referencyjne) i wypełnione stopem Sn-Pb o znanym składzie tygielki kalorymetryczne, wyniki zanotować. Nie dotykać naczynek rękami!
2. Przeprowadzić pomiar próbek dla prędkości skanowania temperaturowego $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Wyznaczyć temperatury onset i maksimum przejścia, wyznaczyć entalpię przejścia.
3. Nanosząc wyznaczone temperatury na kartce odwzorować diagram fazowy dla układu Sn-Pb.
4. Zapisać wyniki (zbiory danych oraz pliki graficzne) na płycie CD.

Sposób przygotowania sprawozdania

1. Opisać zastosowaną metodę kalorymetryczną.
2. W punktach przedstawić sekwencje wykonanych czynności i pomiarów.
3. Podać zestawienie badanych próbek i ich mas.
4. Na uzyskanych krzywych DSC wskazać procesy topnienia i krystalizacji.

Lista pytań i zagadnień do kolokwium pisemnego

1. Jaki jest cel ćwiczenia i na czym polega jego wykonanie?
2. Przemiany fizyczne w materii skondensowanej pod wpływem zmian temperatury.
3. Czemu służą kalorymetryczne metody analizy termicznej?
4. Zalety techniki DSC.
5. Jakie są dwie podstawowe techniki pomiaru DSC?
6. Podać regułę faz Gibbsa.
7. Podać regułę dźwigni.
8. Podać definicje entalpii, entropii i ciepła właściwego.

Literatura

1. Dietrich Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1974
2. Wojciech Zielenkiewicz, *Pomiary efektów cieplnych. Metody i zastosowania*, PAN CUN, Warszawa 2000
3. Wojciech Balcerowiak: *Różnicowa kalorymetria skaningowa*. Zakopane: Mat. Konf. Szkoła Analizy Termicznej, 2002, s. 33.