

Piotr Janas

Zakład Fizyki, Uniwersytet Rolniczy

ĆWICZENIE 17

POMIAR TEMPERATURY I CIEPŁA UTAJONEGO PRZEMIANY FAZOWEJ CIAŁO STAŁE – CIECZ METODĄ SKANINGOWEJ KALORYMETRII RÓŻNICOWEJ DSC.

Kraków, 2016

I. WSTĘP

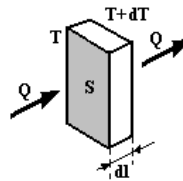
1. Stacjonarny transport ciepła.

Jednym ze sposobów wymiany ciepła pomiędzy ciałami o różnych temperaturach jest przewodzenie (transport) ciepła. Proces przewodzenia ciepła opisuje równanie Fouriera, zgodnie z którym szybkość przekazu ciepła (strumień ciepła - dQ/dt) jest wprost proporcjonalny gradientu temperatury dT/dl :

$$\frac{dQ}{dt} = -S\lambda \frac{dT}{dl} \quad 1)$$

gdzie S – powierzchnia, λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego danego materiału.

Rys.1 Transport ciepła przez ciało o powierzchni S i grubości dl .



Podobieństwo procesu przewodzenia ciepła do procesu przewodnictwa elektrycznego powoduje, że równanie 1) przedstawia się często w uproszczonej postaci, analogicznej do elektrycznego równania Ohma:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\Delta T}{R} \quad 2)$$

gdzie wielkość $R = \frac{l}{\lambda S}$ nazywana jest rezystancją cieplną ciała.

Odpowiednikiem strumienia cieplnego dQ/dt jest natężenie prądu dq/dt , odpowiednikiem różnicy temperatur ΔT jest napięcie (różnica potencjałów ΔV), odpowiednikiem rezystancji cieplnej jest rezystancja elektryczna $R = \rho l/S$. Podobieństwo obu procesów nie ogranicza się wyłącznie do prawa Ohma, przepływ ciepła przez układy ciał opisują równania analogiczne do elektrycznych równań Kirchhoffa, identyczne są zasady obliczania rezystancji cieplnych w połączeniach ciał szeregowym i równoległym. W efekcie procesy transportu ciepła w układach termodynamicznych modeluje się często wykorzystując symbolikę stosowaną w elektryczności.

2. Nagrzewanie ciała przez źródło o stałej temperaturze T_0 .

Jeżeli ciało o masie m , cieple właściwym c i temperaturze T znajdzie się w kontakcie cieplnym ze źródłem ciepła o temperaturze $T_0 > T$, to do ciała, na drodze przewodnictwa, dopływać będzie strumień ciepła $dQ/dt = mcdT/dt$ malejący stopniowo na skutek wzrostu temperatury T . Zgodnie z równaniem 2), w dowolnie wybranej chwili t , temperatura ciała T , będzie niższa od temperatury T_0 o $Rmc dT/dt$:

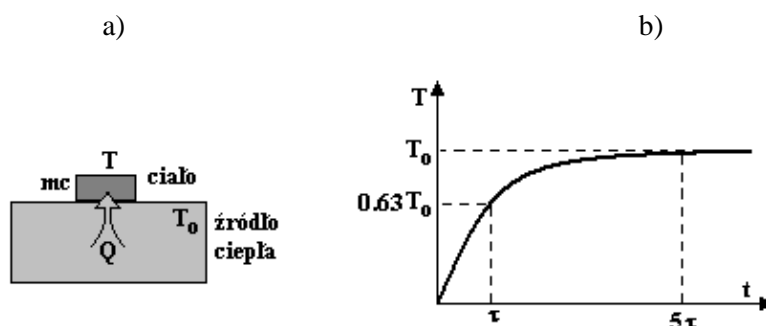
$$T = T_0 - Rmc \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

gdzie R - rezystancja cieplna na drodze źródło ciepła – ciało.

Powyższe równanie jest równaniem różniczkowym, a jego rozwiązanie ma postać wykładniczą:

$$T = T_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (4)$$

Temperatura ciała T wzrasta wykładniczo w funkcji czasu, dążąc ze stałą czasową $\tau = Rmc$ do granicznej wartości T_0 . Sens fizyczny stałej czasowej jest następujący; jest to czas po którym temperatura ciała osiąga wartość $T_0(1 - e^{-1})$, tzn. $T \approx 0.63T_0$. Dla czasu $t = 5\tau$ różnica pomiędzy T i T_0 nie przekracza 1% wartości T_0 i można uznać, że układ osiąga stan stacjonarny. Równanie 4) ma postać analogiczną jak równanie opisujące proces ładowania pojemności elektrycznej C ze źródła napięcia stałego U_0 przez opór elektryczny R . Iloczyn mc nazywany jest pojemnością cieplną ciała i oznaczany literą C (odniesienie do pojemności elektrycznej przewodnika).



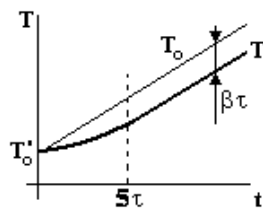
Rys. 2. a) Ciało nagrzewane przez źródło ciepła o stałej temperaturze T_0 , b) charakterystyka czasowa zmian temperatury ciała.

3. Nagrzewanie ciała przez źródło o zmiennej temperaturze T_0 .

Jeżeli temperatura źródła ciepła wzrasta liniowo w czasie $T_0 = T_0' + \beta t$ (gdzie $\beta = dT_0/dt$ jest szybkością zmian temperatury), to równanie (3) przyjmuje bardziej złożoną postać a jego rozwiązanie można przedstawić następująco:

$$T = T_0' + \beta[(t - \tau) + \tau e^{-\frac{t}{\tau}}] \quad (5)$$

gdzie T_0' oznacza temperaturę początkową ciała i źródła ciepła chwili $t = 0$.

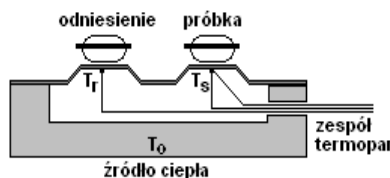


Rys. 3. Charakterystyka czasowa zmian temperatury T ciała nagrzewanego przez źródło o liniowo rosnącej temperaturze T_0 .

Z równania 5) wynika, że po czasie $t > 5\tau$, gdy $\exp(-t/\tau) \approx 0$, temperatura T nagrzewanego ciała wzrasta liniowo z identyczną szybkością jak temperatura T_0 źródła ciepła, ale jest niższa od temperatury T_0 o stałą w czasie wielkość $\Delta T = \beta\tau = \beta Rmc$ (patrz Rys. 3). Zależność ta stanowi podstawę idei pomiaru skaningowego - różnica temperatur pomiędzy badanym ciałem a źródłem ciepła o liniowo narastającej temperaturze jest wprost proporcjonalna do pojemności cieplnej ciała $C = mc$. W kalorymetrach produkowanych seryjnie stosuje się niemal wyłącznie metodę pomiaru różnicowego, wielokrotnie zwiększającą czułość pomiarową przyrządu, w której mierzy się różnicę temperatury próbki i ciała wzorcowego (odniesienia) nagrzewanych jednocześnie przez to samo źródło ciepła. Typ kalorymetrów działających według takiej zasady pomiarowej nazywany jest skrótowo DTA (od nazwy metody – differential thermal analysis). Nieco odmienna jest zasada działania przyrządów typu DSC (differential scanning calorimetry).

4. Zasada działania skaningowego kalorymetru różnicowego DSC.

Istotą działania skaningowego kalorymetru różnicowego jest pomiar różnicy strumieni ciepłych docierających do identycznych naczynek zawierających badaną próbkę i odniesienie. Naczynka spoczywają na metalowej lub ceramicznej płytce o niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego umieszczonej wewnątrz nagrzewanej ze stałą szybkością komory pomiarowej (Rys. 4). Wielkościami pomiarowymi są różnica temperatur $\Delta T = T_s - T_r$ i temperatura T_s wyznaczone poprzez pomiar napięć powstających w układzie termopar, których styki przymocowane są do krążka pod naczynekami pomiarowymi (T_s, T_r , - oznaczają odpowiednio temperaturę próbki i odniesienia). W niektórych rozwiązaniach praktycznych materiał krążka (konstantan) wykorzystywany jest jako jedna z gałęzi termopary pomiarowej. Umieszczenie spoin termopar pod próbką i odniesieniem eliminuje wpływ przewodnictwa cieplnego badanego materiału. Ze względu na symetrię układu opór cieplny na drodze grzejnik-próbka, grzejnik-odniesienie jest identyczny i różnica temperatur spoin jest proporcjonalna do różnicy strumieni ciepła pobieranego przez próbkę i odniesienie.



Rys.4 Schemat budowy kalorymetru DSC.

Podczas pomiaru kalorymetrycznego w warunkach ustalonych (gdy szybkości nagrzewania próbki i odniesienia są równe szybkości nagrzewania źródła ciepła) różnicę strumieni ciepłych dQ/dt docierających do naczynek pomiarowych można przedstawić w następującej postaci:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_s - T_0}{R} - \frac{T_r - T_0}{R} = \frac{T_s - T_r}{R} \quad 6)$$

gdzie R - rezystancja cieplna pomiędzy próbką (odniesieniem) a źródłem ciepła.

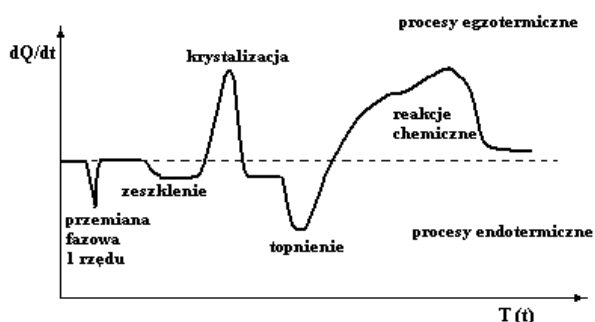
Oznaczając przez ΔU – napięcie termoelektryczne miernika różnicy temperatur, a przez k – czułość termopary różnicowej ($\Delta U = k \Delta T$) uzyskuje się

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta U}{Rk} = \frac{\Delta U}{E} \quad 7)$$

gdzie $E = Rk$ – czułość kalorymetryczna DSC (mV/mW).

Dla dużej części produkowanych współcześnie kalorymetrów DSC równanie 7) stanowi teoretyczną podstawę działania, wartość stałej E , zależnej od temperatury T_0 , wyznacza się doświadczalnie drogą kalibracji. W przyrządach najwyższej klasy i precyzji pomiarowej wyznacza się pełny zestaw parametrów aparaturowych (R_s, R_r, C_s, C_r), a nawet uwzględnia indywidualne parametry naczynek pomiarowych.

W zależności od celu badawczego i możliwości konkretnego przyrządu metodą kalorymetrii DSC można prowadzić pomiary w szerokim zakresie zmian szybkości nagrzewania (od ok. 0.01K/min do 100K/min) i w szerokim przedziale zmian temperatury (od temp. ciekłego azotu -196°C do ok. 800°C). Próbkę stałą i ciekłą o niewielkich masach (od μg do 100mg) umieszczane są, i hermetycznie zamykane, w specjalnych naczynkach pomiarowych. Oprócz najprostszych pomiarów charakterystyk temperaturowych ciepła właściwego DSC wykorzystywane jest w badaniach przebiegu klasycznych przemian fazowych (I i II rodzaju), procesów topnienia, krzepnięcia, krystalizacji czy kinetyki reakcji chemicznych. Przykłady różnego rodzaju widm pomiarowych uzyskiwanych metodą DSC przedstawiono na Rys. 5. Polaryzacja sygnału wyjściowego zależy od egzo- lub endotermiczności badanego procesu.



Rys.5 Widma DSC różnych przemian i procesów fizyko-chemicznych.

5. Pomiar ciepła właściwego metodą DSC.

Pomiary ciepła właściwego przeprowadza się przeważnie wykorzystując pomocnicze ciało wzorcowe o dobrze znanych właściwościach termodynamicznych, które w interesującym przedziale temperatur nie ulega żadnej przemianie termodynamicznej. Wyznaczając przy identycznej szybkości nagrzewania zależność napięcia pomiarowego (sygnału DSC) od temperatury (tak zwaną linię bazową) z użyciem ciała wzorcowego a następnie badanego, zgodnie z równaniem 7) uzyskuje się:

$$m_w c_w \frac{dT}{dt} = \frac{\Delta U_w}{E} \quad m_x c_x \frac{dT}{dt} = \frac{\Delta U_x}{E} \quad 8)$$

gdzie indeksy w i x odnoszą się odpowiednio do ciała wzorcowego i badanego.

Poszukiwaną charakterystykę $c_x(T)$ można zatem wyznaczyć z pomiarów przesunięcia linii bazowej korzystając z zależności :

$$c_x = \frac{c_w m_w}{m_x} \frac{\Delta U_x}{\Delta U_w} \quad 9)$$

6. Pomiar ciepła utajonego Q_p przemiany fazowej.

Jeżeli w materiale ogrzewanej próbki w pewnej temperaturze (lub przedziale temperatur) zachodzi reakcja termodynamiczna o ciepłe utajonym Q_p (np. przemiana fazowa), strumień ciepła docierający do próbki zmienia się gwałtownie (wzrasta dla reakcji endotermicznej, maleje dla egzotermicznej) skutkując pojawieniem się w widmie DSC charakterystycznego dla danej reakcji piku (patrz Rys. 6), którego wielkość jest proporcjonalna do ciepła Q_p . Można udowodnić, że wartość ciepła Q_p określa równanie:

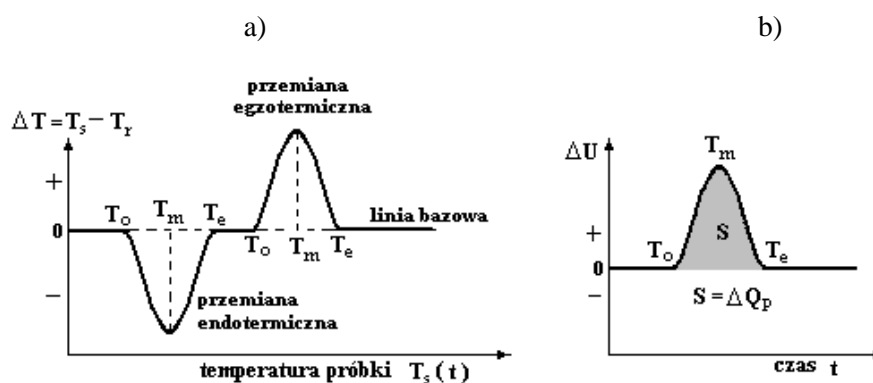
$$Q_p = \int_0^{\infty} \frac{\Delta T}{R} dt \quad 10)$$

Zgodnie z geometryczną interpretacją całki oznaczonej, Q_p jest zatem równe powierzchni piku reakcji zarejestrowanego w postaci zależności sygnału ΔT od czasu. Uwzględniając, że w kalorymetrze sygnał pomiarowy stanowi proporcjonalne do ΔT napięcie $\Delta U = k \Delta T$, ciepło utajone reakcji na jednostkę masy ciała (zwane zmianą entalpii ΔH wyrażaną w J/g) jest równe:

$$\Delta H = \frac{1}{mE} \int_0^{\infty} \Delta U dt = \frac{S}{mE} \quad 11)$$

gdzie S – powierzchnia pod zarejestrowanym w postaci $\Delta U(t)$ pikiem przemiany.

Utajone ciepło przemiany fazowej jest wielkością charakterystyczną dla danego ciała, niezależną od warunków pomiarowych. Pole powierzchni S piku DSC wyznaczone z charakterystyki $\Delta U(t)$, zgodnie z równaniem 11) nie zależy od szybkości nagrzewania β . Ponieważ kalorymetr rejestruje zmiany sygnału ΔU w funkcji temperatury T_s próbki, pole S' piku $\Delta U(T_s)$ wzrasta w przybliżeniu proporcjonalnie do szybkości nagrzewania: $S' \approx \beta S$.



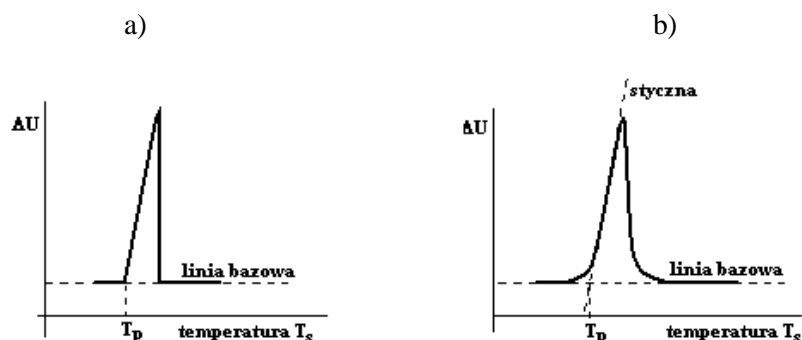
Rys.6 a) Wyznaczanie temperatur charakterystycznych dla przemiany egzo- i endotermicznej (T_0 – początku przemiany, T_m – maksymalnej szybkości i T_e – końca przemiany), b) wyznaczenie ciepła przemiany z powierzchni piku DSC.

Efekt ten wykorzystuje się w badaniach niskoenergetycznych przemian i reakcji (o niewielkich wartościach ciepła utajonego), gdy pik przemiany uwidacznia się dopiero dla odpowiednio wysokiej szybkości nagrzewania. Niestety zwiększanie szybkości pomiarowej skutkuje niekorzystnym dla precyzji pomiarowej, efektem tzw. rozmycia widm DSC. Wraz ze wzrostem β maleje zdolność rozdzielcza kalorymetru, kształt piku doświadczalnego ulega deformacji a jego położenie na osi

temperatur systematycznemu przesunięciu. Ponieważ skutki rozmycia są na ogół trudne do oszacowania wybór optymalnych warunków pomiarowych w technice DSC decyduje o precyzji i dokładności wyników pomiarowych.

7. Pomiar temperatury T_p przemiany fazowej.

Gdy podczas nagrzewania próbka ulega przemianie fazowej równowaga strumieni ciepłych docierających do próbki i odniesienia ulega zaburzeniu. W najprostszym przypadku przemiany I rodzaju (np. topienie ciał krystalicznych), po osiągnięciu przez próbkę temperatury T_p przejścia fazowego, strumień dochodzący do próbki zaczyna liniowo narastać (temperatura próbki jest stała a źródła ciepła wzrasta) aż do chwili, gdy cała masa próbki ulegnie przemianie. Po zakończeniu przemiany strumień maleje do poziomu określonego ciepłem właściwym ciekłej próbki. W idealnym kalorymetrze, widmo takiej przemiany powinno mieć formę piłokształtną (Rys.7a). Efekt rozmycia widm DSC powoduje jednak, że w praktyce ulega ono deformacji do postaci przedstawionej na Rys.7b., a temperatura przejścia fazowego T_p nie pokrywa się dokładnie z początkiem wzrostu sygnału. Przyjmuje się, że najbardziej prawdopodobną wartość T_p wyznacza przecięcie stycznej do narastającej części widma z linią bazową.



Rys.7 a) Postać widma przemiany fazowej I rodzaju w idealnym DSC, b) Rozmycie widma w rzeczywistym kalorymetrze, sposób wyznaczania temperatury przejścia fazowego T_p .

II. Cel ćwiczenia.

Pomiar temperatury i ciepła utajonego przemiany fazowej ciała stałe – ciecz w naftalenie metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC.

III. Wykonanie ćwiczenia.

1. Przygotowanie kalorymetru.

1.1 Otworzyć komorę pomiarową DSC-2 zdejmując 4 pokrywy ochronne.

1.2 Przy pomocy pęsety wprowadzić do wnętrza komory naczynko pomiarowe z badaną próbką naftalenu i puste naczynko odniesienia. Próbkę umieścić w miejscu oznaczonym literą P, odniesienie w miejscu oznaczonym literą O.

1.2 Zamknąć komorę pomiarową DSC-2.

2. Pomiar.

- 2.1 Włączyć komputer i uruchomić program DSC2-c (ikona startu na Pulpicie).
- 2.2 Zanotować wyświetlony na ekranie numer pliku pomiarowego.
- 2.3 Ustalić warunki pomiarowe: szybkość nagrzewania 5 K/min , temperaturę początkową $T_p = 70^\circ\text{C}$ i końcową $T_k = 90^\circ\text{C}$ (wpis zatwierdza ENTER, przesuw strzałkami kursora).
- 2.4 Zatwierdzić wprowadzone dane naciśnięciem ENTER w pozycji START.
- 2.5 Po wyświetleniu na ekranie komunikatu RUN-naciśnij ENTER rozpocząć pomiar.
- 2.6 Po zakończeniu pomiaru DSC przejdzie w fazę chłodzenia próbki, Gdy temperatura komory obniży się poniżej 45°C wyłączyć DSC i zakończyć pracę programu klawiszem **Esc**.

IV. Opracowanie wyników.

Opracowanie wyników pomiarowych można przeprowadzić przy pomocy programu kalkulacyjnego EXEL.

1. Konwersja danych pomiarowych DSC do postaci analizowanej przez arkusz EXEL.

- 1.1 Otworzyć plik przy użyciu programu EXEL (zaznaczając typ pliku – **wszystkie pliki**). Wyniki pomiarowe zapisane są w postaci trzech kolumn danych: temperatura w $^\circ\text{C}$, czas w sekundach i napięcie pomiarowe w mV.
- 2.2 W kreatorze konwersji tekstu na dane liczbowe (DANE , Tekst jako kolumny), zaznaczyć - **stała szerokość i zakończ**.

2. Wyznaczenie temperatury przejścia fazowego (temperatury topnienia naftalenu).

- 2.1 Utworzyć wykres $U(T)$.
- 2.2 Z wykresu przy pomocy kursora, odczytać temperaturę początku topnienia T_o i temperaturę maksimum piku topnienia T_m . Obliczyć temperaturę topnienia naftalenu w uproszczony sposób, jako średnią z temperatur T_o i T_m .

3. Wyznaczenie ciepła topnienia naftalenu.

- 3.1 Sporządzić wykres $U(t)$.
- 3.2 Na wykresie przy pomocy kursora ustalić współrzędne dwóch punktów przez które powinna przechodzić linia bazowa (patrz Rys.6).
- 3.3 Wpisać te współrzędne w dowolne wolne miejsce arkusza i wprowadzić do wykresu jako drugą serię pomiarową (Wykres, Dane źródłowe, Dodaj serię 2).
- 3.4 Ustalić równanie prostej przechodzącego przez te punkty $U = at + b$ (Wykres, Dodaj linię trendu (seria2), Opcje- Wyświetl równanie na wykresie).
- 3.5 Obliczyć napięcie pomiarowe DSC z uwzględnieniem położenia linii bazowej:

Utworzyć kolumnę $U(t_i) - at_i - b$, gdzie a, b – współczynnik kierunkowy i wyraz wolny równania linii bazowej.

3.6 Sporządzić nowy wykres $U(t)$ dla skorygowanych danych pomiarowych (patrz Rys.6b).

3.7 Utworzyć kolumnę powierzchni pod krzywą DSC:
$$\Delta S = 1.2 \frac{U(t_i) + U(t_{i+1})}{2}$$

(dla szybkości nagrzewania $\beta = 5\text{K/min}$ w DSC-2 kolejne pomiary zapisywane są co 1.2s).

3.8 Obliczyć całkę z widma DSC (zaznaczyć kolumnę ΔS i obliczyć Σ).

3.9 Obliczyć ciepło topnienia naftalenu z równania 11) przyjmując, że czułość pomiarowa DSC-2 wynosi

$E = 50 \text{ mV/mW}$ (jeżeli powierzchnia pików wyrażona jest w mVs a masa próbki w mg, ciepło przemiany będzie w jednostkach J/g). Masa próbki naftalenu w naczynku opisanym cyfrą 2 wynosi 2.0mg, cyfrą 3 wynosi 3.4mg.

SUPLEMENT

1. Naftalen (gr. *náphtha* - olej skalny, *naftalina*), C_{10}H_8 – organiczny związek chemiczny, najprostszy z policyklicznych węglowodorów aromatycznych o dwóch skondensowanych pierścieniach benzenowych.

Masa molowa 128.17 g/mol

Temperatura przejścia fazowego ciało stałe-ciecz $T_{tr} = 80.20^\circ\text{C}$

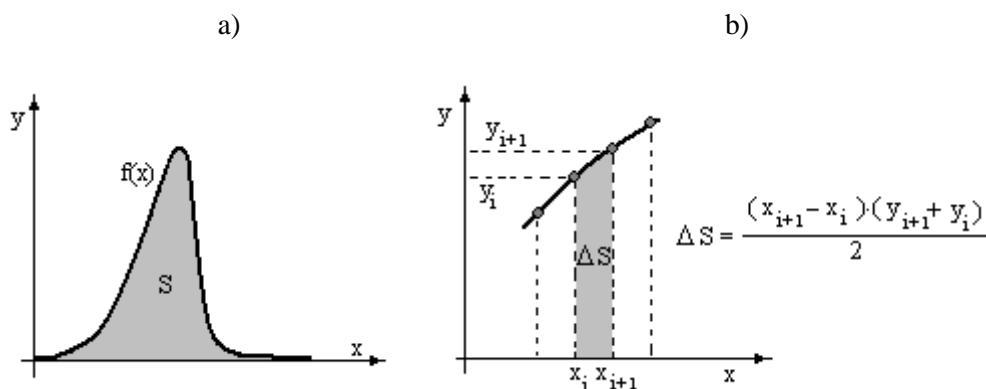
Entalpia przejścia fazowego $\Delta H = 148.70 \text{ J/g}$

1. Wikipedia

2. Harvoort et al.: DSC calibration, J. Therm. Anal. Cal., 69,2002

2. Całkowanie numeryczne.

Określenie wartości zmiany entalpii przemiany fazowej ΔH na podstawie wyników pomiaru DSC wymaga znajomości wartości całki opisanej równaniem 17). Całkę oznaczoną z funkcji dyskretnej $f(x)$ (zadanej w formie serii punktów $y_i(x_i)$) można wyznaczyć wyłącznie metodą numeryczną obliczając pole powierzchni zawartej pod krzywą $f(x)$ (Rys. 7a) . W najprostszym przypadku pole elementarnego składnika całki ΔS przybliża się i oblicza jako pole trapezu (Ry.7 b)). Obliczenia można przeprowadzić wykorzystując arkusz kalkulacyjny Excel . Sposób postępowania ilustruje Rys. 8).



Rys. 7 Całkowanie numeryczne funkcji dyskretnej (znanej w postaci serii punktów $y_i(x_i)$) – przybliżenie trapezowe.

Nr pom.	czas t	napięcie U	całka ΔS
1			
i	t_i	U_i	
i+1	t_{i+1}	U_{i+1}	← $= (t_{i+1} - t_i) * (U_{i+1} + U_i) / 2$
N			
			← Σ całka

Rys. 8 Przykład obliczania całki oznaczonej funkcji dyskretnej w arkuszu kalkulacyjnym Excel.