

## מעבדת אנליזה תרמית 2020-2021

### 1. מטרות

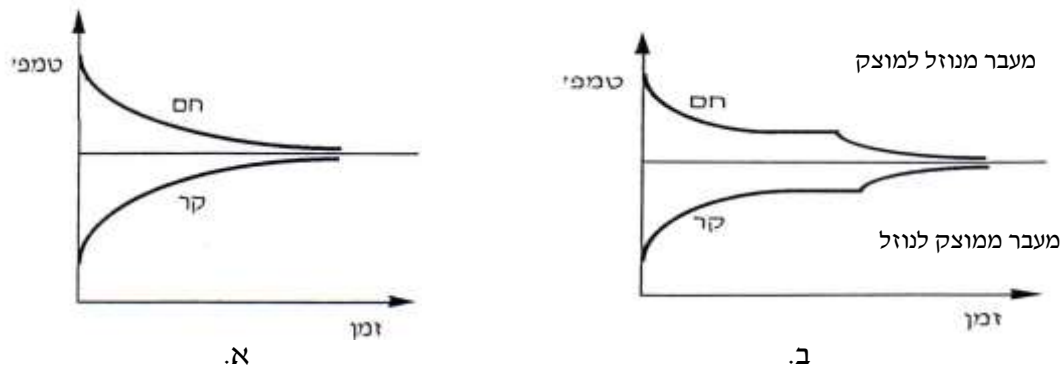
1. הכרת שיטות למדידת טמפרטורה, שינוי נפח, שינוי לחץ ובפרט הכרת השימוש בצמד תרמי.
2. הדגמת חוק האפס של התרמודינאמיקה במקרה של מעבר חום.
3. מדידת קיבול חום עבור מתכת ותחמוצת.
4. הכרת תנור אוויר והתפלגות הטמפרטורה בתוכו
5. הכרת שתי השיטות של אנליזה תרמית DTA ו TGA.
6. למידת תגובת הפירוק הכימי של מגנזיום הידרוקסיד  $Mg(OH)_2$ .
7. שימוש והכרת שיטת דילטומטריה ומציאת מקדמי התפשטות של חומרים.

### 2. הקדמה ותאור הניסוי

#### 2.1 תרמודינמיקה וקיבול חום

מד החום הראשון נבנה על ידי גלילאו גלילאי בשנת 1600 לערך. במד-חום זה שימש השינוי בנפח הגז הנגרם עקב שינוי הטמפרטורה (בתנאים של לחץ קבוע) כתכונה המאפשרת מדידה של הטמפרטורה. חוקרים ששיפרו את המצאתו של גלילאו מדדו ומצאו שלכל הגופים הנמצאים בתנאים חיצוניים קבועים, יש טמפרטורה אחידה. זוהי אחת התצפיות מהן הוסקה האקסיומה של התרמודינמיקה. לפי האקסיומה תגיע כל מערכת הנמצאת בתנאי סביבה קבועים, למצב יציב. למצב זה, שאינו משתנה כל עוד תנאי הסביבה קבועים, קוראים **מצב שווי-משקל**. קל להדגים כי כאשר שני גופים מצומדים יחדיו, הגוף בעל הטמפרטורה הגבוהה מתקרר ומאידיך - הגוף בעל הטמפרטורה הנמוכה מתחמם, עד אשר הם מגיעים למצב בו הטמפרטורה אינה משתנה. ניתן לומר כי שניהם הגיעו לשווי משקל תרמי.

בניסוי הראשון נדגים את מהלך ההגעה לאיזון תרמי, כשנעקוב אחר שינוי הטמפרטורה של חומר חם מהסביבה ושל חומר קר מהסביבה. החומר החם יתקרר והקר יתחמם (איור 1). בשני המקרים קצב שינוי הטמפרטורה קטן ככול שהחומר מתקרב לטמפרטורת החדר (מצב שווי משקל). השתנות זו מלמדת שהכוח המניע את מעבר החום קשור להפרש הטמפרטורה בין החומר לסביבה, לכן הטמפרטורה היא הפוטנציאל של מעבר החום. כשאין הפרש פוטנציאלים – אין מעבר חום.



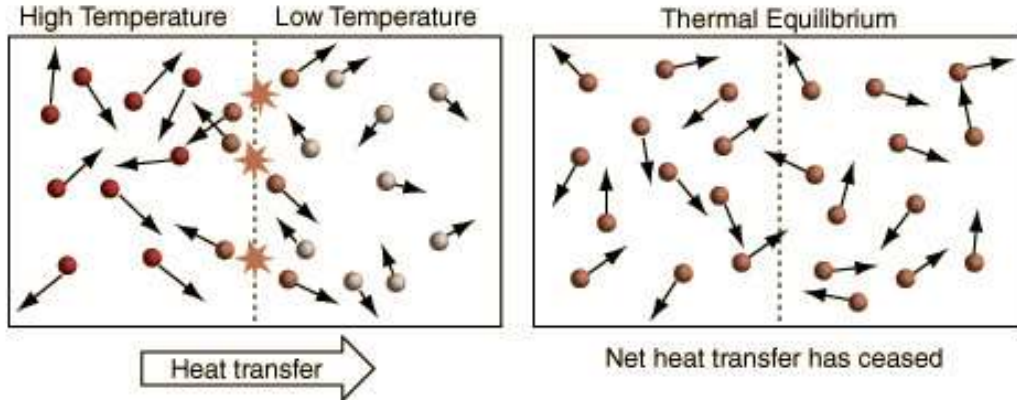
איור 1: שינוי הטמפרטורה עם הזמן (א) של גוף חם מהסביבה ושל גוף קר מהסביבה (ב) של מוצק שניתך ושל נוזל שקופא

כשקירור של נוזל מלווה בקפיאה תיעצר הירידה בטמפרטורה עד שהנוזל יקפא כולו וכשחימום של מוצק מלווה בהיתוך, תיעצר העלייה בטמפרטורה עד שהמוצק יותך כולו. ראה איור 1ב.

חום וטמפרטורה

מהו הדבר שעובר מגוף חם לגוף קר עד להשוואת הטמפרטורה ביניהם?

החוקרים רמפורד, מאייר וג'ואל הוכיחו שהחום הוא צורת תנועה של פרודות החומר שמתקיימת בקנה-מידה כזה שהתנועה נסתרת מעינינו (איור 2).

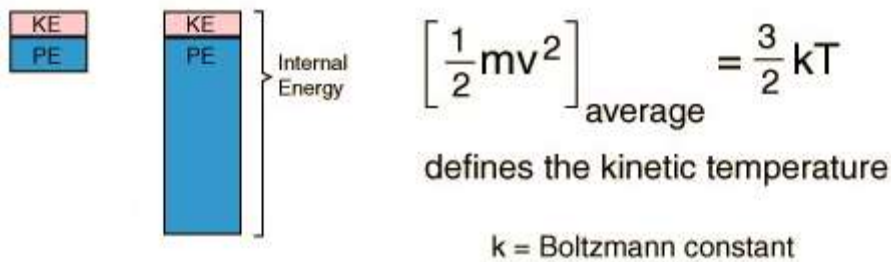


איור 2 : הדגמה של מעבר חום ותיאור של טמפרטורה קינטית

חומר נמצא בטמפרטורה גבוהה כאשר האנרגיה הקינטית הממוצעת של חלקיקי החומר גבוהה. חומר נמצא בטמפרטורה נמוכה כאשר האנרגיה הקינטית הממוצעת של חלקיקי החומר קטנה. על פי חוק שימור התנע, התנגשויות בין מולקולות מהירות למולקולות איטיות מובילות בממוצע להגדלת המהירות של המולקולות האיטיות ובו זמנית להקטנת המהירות של המולקולות המהירות. לכן, אחרי מספיק התנגשויות נצפה בתוצאה שאנרגיה מאזור בו הטמפרטורה הגבוהה עברה לאזור בו הטמפרטורה הנמוכה. ככול שחולף הזמן, המולקולות של שני האזורים תגענה לאנרגיה קינטית ממוצעת זהה. במצב זה הטמפרטורה זהה והתופעה של מעבר אנרגיה מגוף אחד לגוף שני תיפסק.

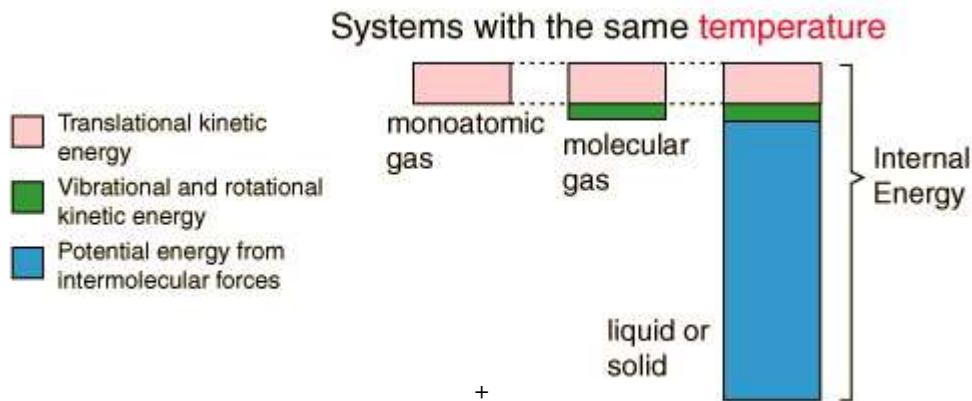
התופעה של מעבר האנרגיה נקראת **מעבר חום**. מעבר החום **חולף** (נעלם) כשהגופים הגיעו לטמפרטורה זהה. **הטמפרטורה היא מדד לאנרגיה הקינטית הממוצעת של המון אטומים** (בדומה לחץ שהוא סכום הכוחות שמפעיל מספר עצום של מולקולות על יחידת שטח של דופן הכלי). ולכן הטמפרטורה היא **מדד לכוח המניע את מעבר החום** (או הפוטנציאל של מעבר החום).

האנרגיה הפנימית של חומר היא סכום האנרגיה הקינטית והאנרגיה הפוטנציאלית של חלקיקי החומר. לכן באופן כללי, הטמפרטורה **אינה** פרופורציונאלית לאנרגיה הפנימית מאחר והטמפרטורה מודדת רק את האנרגיה הקינטית. לכן שני גופים בעלי אותה טמפרטורה אינם בהכרח בעלי אותה אנרגיה פנימית (איור 3).



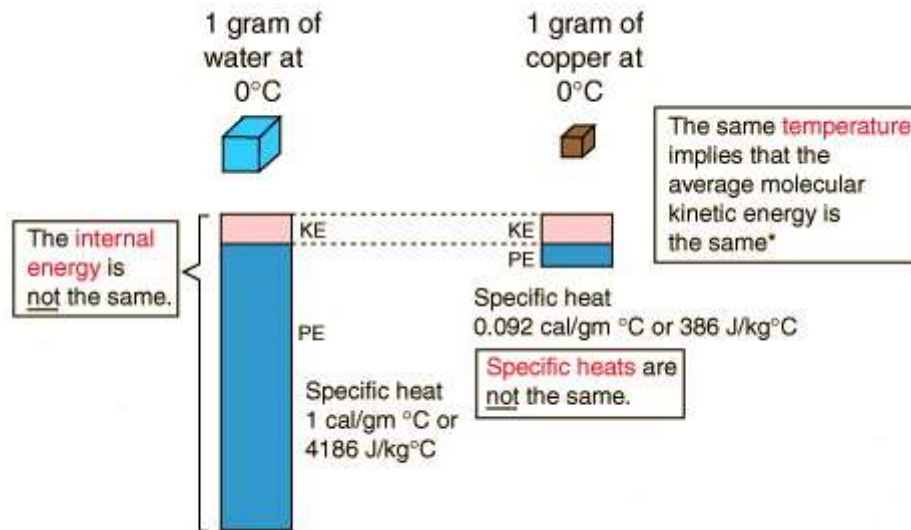
איור 3: השוואה בין שני חומרים בעלי אותה טמפרטורה אך אנרגיה פנימית שונה.

לחלקיקים של גז חד אטומי אידיאלי יש רק אנרגיה של תנועה ליניארית של "כדורים קשיחים". בגזים רב-אטומים יש גם אנרגיה קינטית של תנודות רטט ושל תנודות סיבוב. ובנוזלים ומוצקים יש גם אנרגיה פוטנציאלית המשויכת לכוחות הבין אטומיים (איור 4).



איור 4 : השוואה של האנרגיה הפנימית בין גז חד אטומי, גז מולקולרי, נוזל או מוצק המצויים בטמפרטורה זהה

קיבול החום הוא גודל המסומן באות  $C$ , ומשמעותו היא כמות האנרגיה הדרושה על מנת להגדיל את האנרגיה של פרודות החומר בשיעור שיתגלה לחושנו כשינוי ביחידת טמפרטורה. בחומרים פשוטים אפשר להניח שדרושה אנרגיה מסוימת לכל אטום, כדי שהטמפרטורה תעלה ביחידה אחת ולפי הנחה זו צריך קיבול החום של מול אחד של חומר להיות גודל משותף לכל היסודות.



איור 5: השוואה בין קיבול החום של גרם מים לגרם נחושת המצויים ב-  $0^{\circ}\text{C}$

דילון ופטי אכן קבעו שקיבול חום של יסודות, במצב של נפח קבוע, הוא  $3R$ , כאשר  $R$  הוא קבוע הגזים האידיאליים. אולם לא כל החומרים מצייתים לחוק דילון-פטי. כאשר מים ונחושת מחוממים במעלת צלזיוס אחת, תוספת האנרגיה הקינטית היא זהה בשני החומרים, מאחר והטמפרטורה מודדת את שינוי האנרגיה הקינטית. אך כדי להשיג את אותה עלייה בטמפרטורה של המים, יש להשקיע אנרגיה רבה יותר באנרגיה הפוטנציאלית של המים, שמהווה חלק גדול מהאנרגיה הפנימית שלהם. סך כל האנרגיה הדרוש על מנת להעלות את טמפרטורת המים היא הרבה יותר גבוהה, ואומרים שקיבול החום של המים גדול יותר (ראה איור 5). בניסוי הבא ננסה לשחזר את חוק דילון-פטי.

## תרמומטריה

שינוי באנרגיה הפנימית של חומרים גורם לשינויי בתכונות פיזיקאליות שונות כגון:

1. שינוי נפח.

2. שינוי לחץ.

4. שינוי באנרגיה הקינטית של האלקטרונים.

תכונות אלו ואחרות יכולות לשמש לקביעת ה**טמפרטורה**. אזי התכונה המשמשת למדידת הטמפרטורה תקרא תכונה תרמומטרית והחומר המשמש לקביעת הטמפרטורה יקרא חומר תרמומטרי. לצורך זה יש לבחור מצב יחוס בו הטמפרטורה ידועה ולקבוע את היחס בין שינוי הטמפרטורה לשינוי התכונה התרמומטרית על פי גודל התכונה במצב היחוס.

### **כיצד מודדים טמפרטורה ?**

תרמומטר - הוא מכשיר המודד את הטמפרטורה בצורה כמותית.

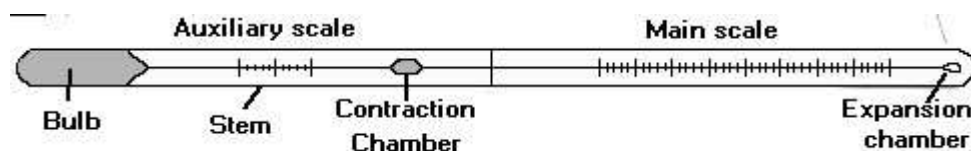
1. **שינוי נפח**: השיטה הקלה ביותר למדידת טמפרטורה היא למצוא חומר בעל התפשטות נפחית יחסית לטמפרטורה.

עבור חומר תרמומטרי כזה אפשר לרשום:  $T(V) = aV + b$

כאשר  $V$  הוא נפח החומר התרמומטרי ו- $T$  היא הטמפרטורה של החומר המשמש בתרמומטר.

הקבועים  $a, b$  תלויים בחומר התרמומטרי.

לדוגמא, היסוד כספית הוא נוזל בטווח הטמפרטורות של  $356^{\circ}\text{C} - 38.9^{\circ}\text{C}$ . כספית מתפשטת כאשר היא מתחממת, וכנוזל היא מקבלת את מימדי הכלי בו היא נמצאת. קצב ההתפשטות עם הטמפרטורה הוא ליניארי בקירוב ולכן ניתן לכייל את שינויי הנפח עם שינוי הטמפרטורה. איור 6 מדגים את תרמומטר הכספית. הכספית הנמצאת בתוך גולה יכולה להתפשט לתוך קפילרה (צינורית דקה – נים).



איור 6: תרמומטר כספית

2. **שינוי לחץ** - בנוסף לשיטת השינוי הנפחי, טמפרטורת חומר ניתנת למדידה גם דרך מדידת שינוי לחץ. שיטה זו עובדת עקרונית על סמך שיווי המשקל התרמודינמי בין נוזל לגז הנמצאים בכלי שנפחו קבוע במשך המדידה. המכשיר הנמצא במעבדה זו מכיל מערכת תרמודינמית סגורה המורכבת מצינור עשוי קוורץ בעל נפח קבוע אשר מכיל בתוכו מים מזוקקים. צינור זה הינו אטום מצד אחד ומהצד השני מחובר למד לחץ הנקרא BET. מדידת הטמפרטורה נעשית על ידי טבילת הצינור בתוך החומר הנמדד, השינוי בלחץ של אדי המים המזוקקים מתורגם על ידי נוסחת הגזים ודיאגרמת המים (איור 7) לערכים של טמפרטורה:

$$PV = nRT$$

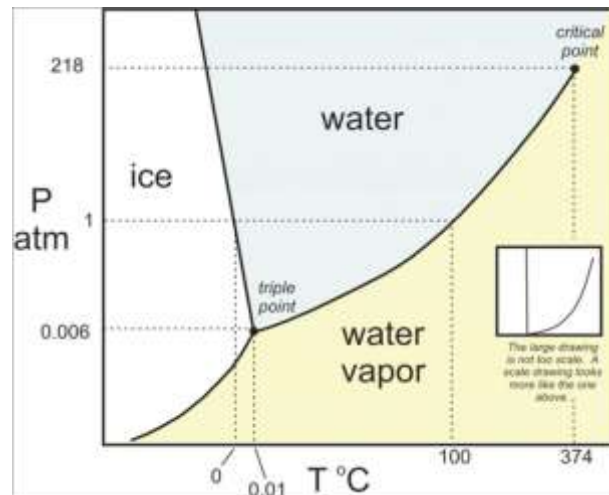
P: לחץ אדים (הערך הנמדד)

V : נפח המערכת (קבוע)

n: כמות החומר במולים (קבוע)

R : קבוע גזים

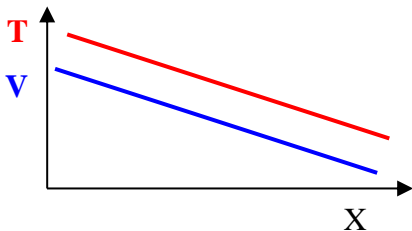
T : טמפרטורה (הערך הנאמד)



איור 7- מצבי צבירה של מים בטווח טמפרטורה ולחצים שונים

3. צמד תרמי - אמצעי מדידת הטמפרטורה השני בתפוצתו הוא ה-"צמד התרמי" שפעולתו מבוססת על המופע התרמו-חשמלי. תופעה זו התגלתה על ידי T.J. Seebeck בשנת 1822.

כאשר הטמפרטורה במוליך אינה אחידה, האנרגיה הקינטית של האלקטרונים באזור החם (בדומה לאנרגיה הקינטית של האטומים) גבוהה מהאנרגיה הקינטית של האלקטרונים באזור הקר. לכן לאלקטרונים באזור החם יש מהירות ממוצעת גבוהה מזו שבאזור הקר - וכיוונה של המהירות הממוצעת יהיה אל האזור הקר, כלומר זרם של אלקטרונים יזרום מהאזור החם אל האזור הקר. האלקטרונים שמצטברים באזור הקר בעודף יוצרים הפרש פוטנציאלים בין האזור הקר (השלילי) לאזור החם (החיובי), הפרש הפוטנציאלים עוצר את המשך זרימת האלקטרונים אל האזור הקר (איור 8).



איור 8: לאורך מוליך בו קיים מפל

טמפרטורה T

נוצר מפל צפיפות אלקטרונים ומפל מתח V.

צפיפות האלקטרונים



הפרש הפוטנציאלים בין האזור החם לאזור הקר תלוי ביחס ישר במפל הטמפרטורה:

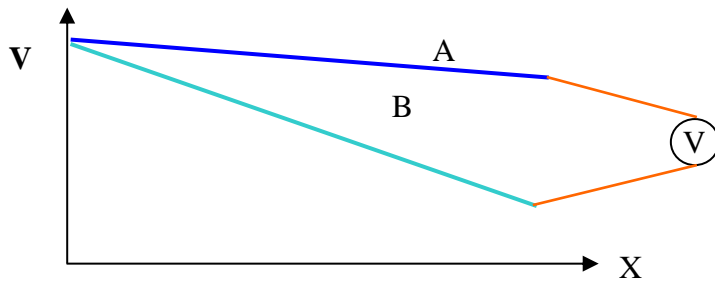
$$\Delta V = Q(T_1 - T_{ref})$$

V הוא הפוטנציאל החשמלי ו-Q נקרא הכוח התרמוחשמלי או מקדם Zeebeck. היווצרות שדה חשמלי במוליך כתוצאה ממפל טמפרטורה נקרא **המופע התרמו-חשמלי**.

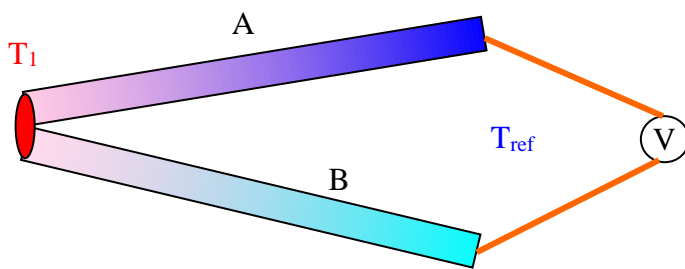
$$Q = -\frac{\pi^2 k^2}{2e\varepsilon_F} T$$

מקדם זיבֶק תלוי בסוג החומר, בקירוב:

k קבוע בולצמן, e מטען האלקטרון ו- $\varepsilon_F$  אנרגיית פרמי של המתכת, שהיא תכונה של החומר. מכיוון שהפרש הפוטנציאלים בין קצות המוליך תלוי בהבדל הטמפרטורה בין קצותיו, הפרש הפוטנציאלים מאפשר את מדידת הבדל הטמפרטורה. אולם, מדידה ישירה של הפרש זה אינה אפשרית: מכיוון שגם חיבורי המוליך לוולטמטר ימצאו בשתי טמפרטורות שונות והפרש הפוטנציאלים שיימדד יהיה תלוי גם בהפרש הפוטנציאלים שנוצר בחיבורים לוולטמטר! על כן חיבורי הצמד תרמי לוולטמטר צריכים להימצא **באותה טמפרטורה**. המעגל יהיה מורכב אם כך משתי מתכות שונות, כך שאחת הצמתות ביניהם נמצאת בטמפרטורה הנמדדת  $T_1$  ובפוטנציאל משותף. הצומת השנייה תמצא בטמפרטורת ייחוס  $T_{ref}$  ותהיה מגושרת על ידי הוולטמטר. במדידה זו נקבע את ההבדל בפוטנציאלים התרמוחשמליים בין שתי המתכות (איור 9).



איור 9: צמד תרמי מפלי מתח חשמלי וצפיפות אלקטרונים



כשעומדים למדוד טמפרטורה באמצעות צמד תרמי יש לבחור:

א. **צמד המתכות**- יש לבחור צמד מתכות (צמד תרמי) כך שהפרש המתחים ביניהן יהיה גדול וקל למדידה. לכל צמד תרמי נמדדו הפרשי הפוטנציאלים שנוצרים כתוצאה מהפרש הטמפ' בין צומת בטמפ'  $T_1$  לצומת בטמפ' הייחוס  $T_{ref}$  ונרשמו בטבלת המרה. באמצעות הטבלה מתרגמים את הפרש המתחים לטמפ' הנמדדת. לצמדים תרמיים ממתכות אצילות (פלטינה, רודיום, פלדיום וזהב) תגובה ליניארית כמעט לטמפ'. הם עמידים בטמפ' גבוהה ונחשבים אמינים ביותר. צמדים ממתכות בסיסיות

(אלומיניום, כרום, ניקל, נחושת) יוצרים הפרשי פוטנציאלים גדולים יחסית להפרש הטמפרטורות, הם זולים יותר אך עמידים רק בטמפ' נמוכות יותר (טבלה 1).

**טבלה 1: תכונות של צמדדים תרמיים נפוצים**

טמפרטורת שירות מרבית*	$Q_{AB} \left[ \frac{\mu V}{^{\circ}C} \right]$	קצה שלילי	קצה חיובי
1500	0.84	<i>Pt</i>	90% <i>Pt</i> – 10% <i>Rh</i>
1500	0.8	<i>Pt</i>	87% <i>Pt</i> – 13% <i>Rh</i>
**1100	4.1	95% <i>Ni</i> – 5% ( <i>Al</i> + <i>Si</i> + <i>Mn</i> )	90% <i>Ni</i> – 10% <i>Cr</i>
500	4.94	Constantan	<i>Cu</i>

\* טמפרטורת שירות מרבית לפעולה ממושכת.  
\*\* ידוע בכינוי כרומל-אלומל.

ב. **טמפרטורת הייחוס**  $T_{re}$  - טמפ' הייחוס הנוחה ביותר היא הטמפרטורה של תערובת מים וקרח ( $0^{\circ}C$ ). טמפרטורה חלופית היא טמפרטורת הסביבה. כאשר עושים שימוש בטמפרטורת הסביבה יש להוסיף את המתח הצפוי להיווצר בצמד בטמפרטורת הסביבה-  $\Delta V_{ref}$  להפרש המתחים שנמדד למעשה  $\Delta V_1$ . ואז מחפשים בטבלת הצמד התרמי את הטמפרטורה המתאימה למתח:  $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_{ref}$ .



## מעבר חום ואקסיומת שווי המשקל

לשתי יחידות נחושת בצורת תיבה, אשר שווים מבחינת נפח וזהים מבחינת ממדים, מחוברים צמדים תרמיים אשר בעזרתם נמדדת הטמפרטורה של גופי הנחושת. בהתחלה מניחים את אחת מהן (תיבת נחושת) על פלטת חימום ואת השנייה על משטח בטמפרטורת החדר (מומלץ להרטיב את המשטח במים על מנת לעזור בפינוי החום). עוקבים אחרי הטמפרטורות של שני גופי הנחושת אשר מוצגים ע"י המחשב המחובר לרשם, ברגע שהגוף החם מגיע ל- 90 מעלות צלזיוס, מוצאים את הנחושת החמה מפלטת החימום ומניחים אותה על גבי הנחושת הנמצאת בטמפרטורת החדר. עוקבים אחרי התנהגות הגרפים.



איור 10: מערכת הניסוי חוק האפס- שתי יחידות נחושת המחוברות לתרמוקפלים.

### קיבול החום של מתכות ותחמוצות

כשלקוס מים בטמפרטורת החדר מכניסים גוף מתכת לתחמוצת חמים, מגיעים המים והמתכת לתחמוצת במהרה לטמפרטורה משותפת. הטמפרטורה המשותפת (טמפרטורת שווי משקל) יכולה לשמש לקביעת קיבול החום של המתכת, כשנעזרים בעובדה שכמות החום שנמסרה למתכת שווה לכמות החום שמסרו המים:

$$m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot |\Delta T_{H_2O}| = m_{mt} \cdot C_{mt} \cdot |\Delta T_{mt}|$$

$$C_{mt} = \frac{m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot |\Delta T_{H_2O}|}{m_{mt} \cdot |\Delta T_{mt}|}$$

$m_{H_2O}$  ו- $C_{H_2O}$  הם מסת המים וקיבול החום של המים (1cal/gr) בהתאמה.

$m_{mt}$  ו- $C_{mt}$  הם מסת המתכת וקיבול החום שלה בהתאמה.

$\Delta T_{H_2O}$  ו- $\Delta T_{mt}$  הן ההפרש בין הטמפרטורה ההתחלתית לטמפרטורה הסופית (המשותפת) של המים

$$\Delta T = T - T_0 \text{ והמתכת.}$$

חישוב זה מניח שעד להשוואת הטמפרטורה לא היה איבוד חום לסביבה, אך בכוס מים לא מבודדת איבוד חום זה הוא משמעותי. לכן נקבע את קצב ירידת הטמפרטורה של כוס מים בניסוי נפרד. בחישוב יש להציב עבור  $T$  את הטמפרטורה שהייתה נמדדת אם חום לא היה מתפזר לסביבה במשך הניסוי:

$$T = T_{ex} + \Delta T_{los}$$

כאשר  $T_{ex}$  היא הטמפרטורה שנמדדת בניסוי למעשה,  $t$  שניות לאחר הכנסת המתכת למים

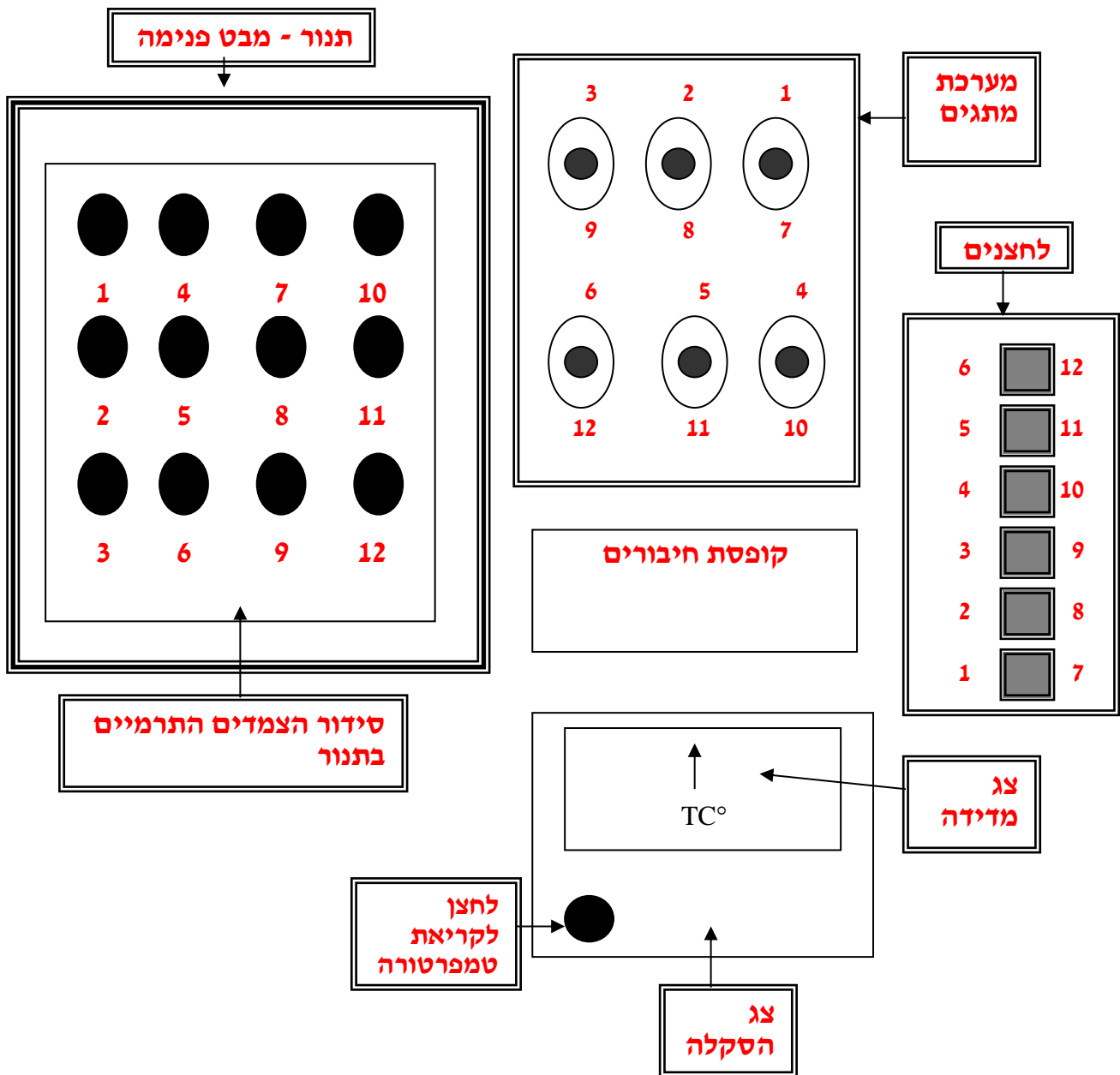
ו-  $\Delta T_{los}$  היא שיעור ירידת הטמפרטורה של כוס המים במשך  $t$  שניות (הכוס תכיל רק מים).



איור 11: תנור אוויר

## קביעת פילוג הטמפרטורה בתנור

בניסוי זה מודגמת אי האחידות של הטמפרטורה בתנור אוויר רגיל שצורתו צורת תיבה. מערכת של צמדים תרמיים מוצבת בנקודות שונות של התנור ומאפשרת מדידת טמפרטורה בנקודות אלה. אופן מדידת הטמפי של צמד תרמי מסוים נעשה ע"י מיתוג הצמד המבוקש בקופסת המתגים לאחר מכן לחיצה על לחצן הצמד המבוקש בקופסת הלחצנים ולחיצה על לחצן קריאת הטמפי. הסבר את אי אחידות הטמפרטורה על פי מבנה התנור. עקוב אחר תנודות הטמפרטורה סביב הערך שנקבע בפקח. פתח את התנור ועקוב אחר תגובת התנור.



## אנליזה תרמית של חומרים

שיטות אנליזה תרמית הן: שיטות (טבלה 2) בהם תכונה/ות פיזיקליות של חומר או תוצרי תגובה נמדדים כפונקציה של הטמפרטורה בזמן שהחומר נתון למהלך טמפרטורה מבוקר.

### טבלה 2- שיטות אנליזה תרמיות

Property	Technique	Acronym
Mass	Thermogravimetry	TG
Apparent mass*	Thermomagnetometry	TM
Volatiles	Evolved gas detection	EGD
	Evolved gas analysis	EGA
	Thermal desorption	
Radioactive decay	Emanation thermal analysis	ETA
Temperature	Differential thermal analysis	TA
Heat <sup>b</sup> or heat flux <sup>c</sup>	Differential scanning calorimetry	DSC
Dimensions	Thermodilatometry	TD
Mechanical properties	Thermomechanical analysis	TMA
	Dynamic mechanical analysis	DMA
Acoustical properties	Thermosonimetry (emission)	TS
	Thermoacoustimetry (velocity)	
Electrical properties	Thermoelectrometry (resistance)	
	(voltage)	
	(current)	
Optical properties	(dielectric)	
	Thermooptometry (spectroscopy) <sup>d</sup>	
	Thermoluminescence (emission)	
	Thermomicroscopy (structure)	
	Thermoparticulate analysis	TPA

במהלך מעבדה זו נכיר שתי שיטות ממשפחת השיטות לאנליזה תרמית:

Differential Thermal Analysis (DTA) -

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) -

אנליזה תרמית היא שיטה רגישה מאוד לקביעה מדויקת של טמפרטורה של מעברי פאזות. שיטה זו יכולה לשמש גם להערכה של חום המעבר בין הפאזות.

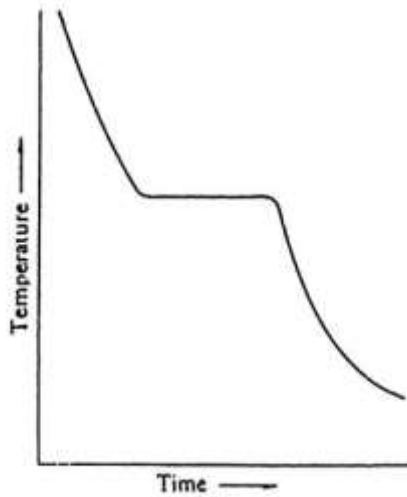
אנליזה תרמית מתבססת על חוק הפאזות של גיבס והמבוטא ע"י המשוואה:  $F=C+2-P$  כאשר:

F- מספר דרגות החופש

C - מספר מרכיבי הנתך

P- הוא מספר הפאזות

עפ"י חוק זה, שתי פאזות של חומר טהור יכולות להתקיים בלחץ קבוע רק בטמפרטורה אחת יחידה (אפס דרגות חופש) לפיכך, כשמקררים חומר טהור ממצב נוזלי, הוא הופך למוצק בטמפרטורה קבועה איור 10 .



איור 10- עקומת קירור של מערכת בת מרכיב אחד

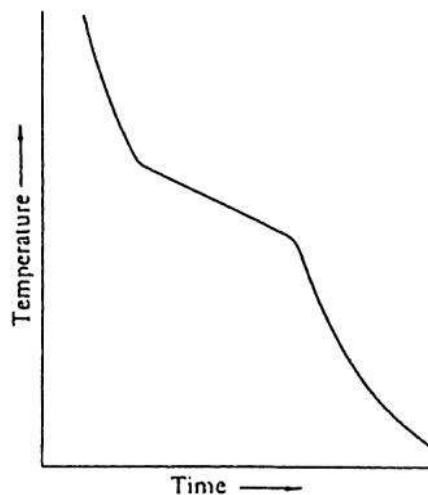
$$F=C+2-P=1+2-2=1$$

אם  $P$  קבוע (לחץ) אז  $F=0$  כלומר יש טמפ' אחת בלבד .

ע"פ החוק שיווי משקל של שתי פאזות בנתך דו מרכיבי (בינארי), ייתכן תחום של טמפ' (מספר דרגות החופש הוא אחד).

$$F=C+2-P=2+2-2=2$$

אם  $P$  קבוע (לחץ) אז  $F=1$  כלומר הטמפ' לא קבועה איור 11.



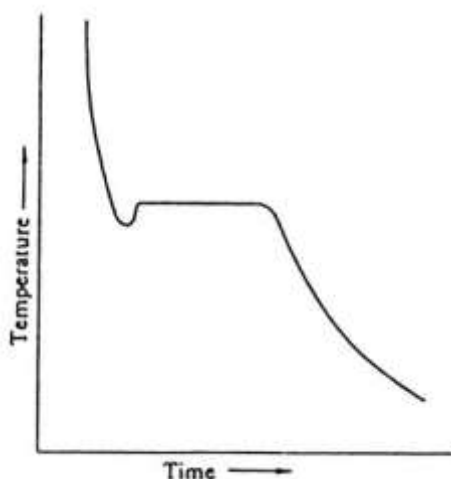
איור 11- עקומת קירור של נתך בינרי

בנתך בינארי יכולות להתקיים, במצב שיווי משקל, שלוש פאזות, אך הן יתקיימו רק בטמפרטורה אחת.

הטמפרטורות (במהלך קירור או חימום של חומרים) בהן חל שינוי בשיפוע עקומי הקירור או החימום הן הטמפרטורות המציינות מעבר פאזה. בעזרת קביעת טמפרטורות אלו ניתן לחשב את דיאגרמת הפאזות של נתכים.

קצב החימום או הקירור צריך להיות איטי כדי להבטיח השגת שיווי משקל בכל שלב של הניסוי. בקצבים מהירים מידי מפגרת הטמפרטורה של הצמד התרמי אחר טמפרטורת הדגם, והשינויים בשיפועי העקומה מתעגלים. בקצבים איטיים מידי חום המעבר לא מספיק ליצור אפקט מורגש על הטמפרטורה.

בד"כ מניחים שבקירור מטמפרטורות גבוהות מושג שיווי משקל תרמודינמי בקלות יותר מאשר בחימום. עם זאת בקירור ישנה תופעת קירור יתר בה הנוזל מתקרר אל מתחת לנקודת ההיתוך וכשהוא מתחיל לקפוא עולה הטמפרטורה לטמפרטורת ההיתוך עד תום הגיבוש. (איור 12) לכן, כאשר אפקט הקירור היתר גדול, עדיף להשתמש בעקומות חימום.



**איור 12- עקומת קירור של מערכת חד מרכיבית העוברת קירור יתר**

באופן מעשי, לא מתקבלות בד"כ עקומות בהם תחילת הטמפרטורה וסופה נראים בצורה חדה. יש מעברי פאזות שהאנרגיה הנפלטת או הנבלעת בהן היא כה קטנה, שאין רואים שינוי בעקומה. הדבר שכיח במיוחד בטמפרטורות המתרחשות במצב מוצק.

#### **אנליזה תרמית דיפרנציאלית**

באנליזה התרמית הדיפרנציאלית מודדים את הפרש הטמפרטורה בין דגם לחומר סטנדרטי, כאשר שניהם מחוממים או מקוררים באותו קצב. בהעדר מעבר פאזות, נמצאים הדגם והסטנדרט באותה הטמפרטורה לעומת זאת, כאשר הדגם עובר מעבר פאזות, הוא קולט חום כשהמעבר הוא אנדותרמי או פולט חום כאשר המעבר אקסותרמי. באיור 13 עקומות ההפרש (DTA) משוות לעקומות הקירור / חימום באיור במקרים בהם מתקיים מעבר פאזות בטמפרטורה קבועה ובטמפרטורה משתנה. שיטת ה DTA-מאפשרת להבחין בהפרשים קטנים מאוד של טמפרטורה ולזהות ולאפיין תהליכים חשובים שמתרחשים בחומרים בגלל היותם מלווים ב "אפקטים תרמיים" ( פליטה או קליטה של חום )

גם קטנים ביותר. מלבד היתוך וקפיאה המלווים חילופי חום גדולים, ניתן להבחין במעברי פאזות במצב מוצק ( כמו מעבר מפריט לאוסטניט ) גיבוש מחדש, גידול גרעינים ותהליכי החלמה, ריפוי, שחרור מאמצים ועוד.

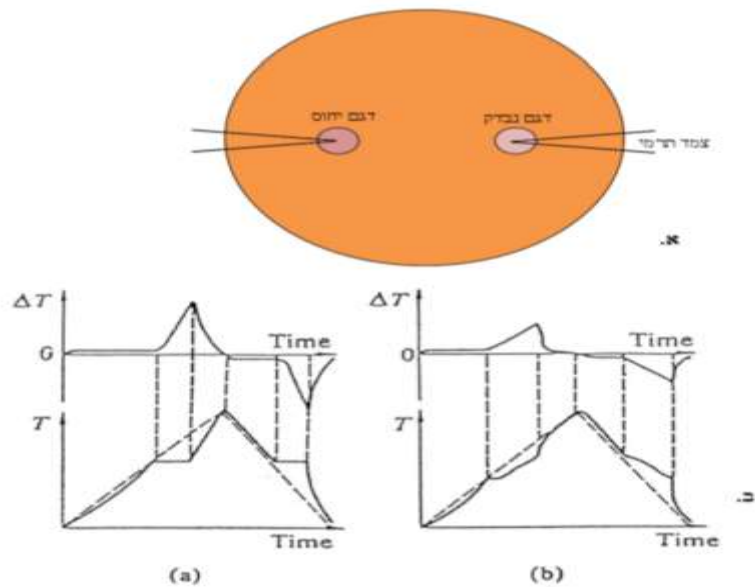
הגרף הדיפרנציאלי מצביע על תחילת מעבר הפאזות וה"פיק" על סופה. מכאן ניתן לקבוע את טמפרטורת המעבר או את תחום טמפרטורת המעבר.

חומר הייחוס האידיאלי צריך להיבחר כך:

א. שקיבול החום שלו יהיה קרוב לזה של הדגם בכדי שלא יתקבל הפרש טמפ' גדול בינו לבין הדגם כל זמן שאין מעבר פאזות.

ב. שלא יעבור כל טרנספורמציה בתחום טמפ' המדידה.

ג. שצפיפותו תהיה קרובה לזו של הדגם הנבדק, כך שנפח הדגם והסטנדרט יהיו קרובים



איור 13 : א. מערכת הניסוי ב. עקומות חימום/קירור (למטה) וגרף דיפרנציאלי (למעלה) a. מעבר פאזות בטמפרטורה קבועה b. מעבר פאזות בטווח טמפרטורות.

## **אנליזה תרמו-גרומיטרית (TGA) Thermal Gravimetric Analysis**

בדיקת ה-TGA באה למדוד את השינוי במסה המתרחש בדגם במהלך החימום או הקירור. איבוד/תוספת משקל לחומר בטווח טמפרטורה מוגדר, נותן אינדיקציה למעבר פאזות, הרכב, תהליך חימצון או חיזור יציבות תרמית וכו.

**הערה חשובה:**

**חומר נוסף הדרוש למעבדה זו נמצא בספר הנ"ל:**

**Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science-  
(Chapter 4, P 45-71)**

4. ספרות

1. F.W. Sears & G.L. Salinger "Thermodynamics Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics" Addison Wesley, 1975 , chs 1-3.

2. גדעון שמואלי: "מכשור ופיקוד בתעשייה" -- פרק י"ד - מדידת טמפרטורה - לוני כהן ושות' 1991.