ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

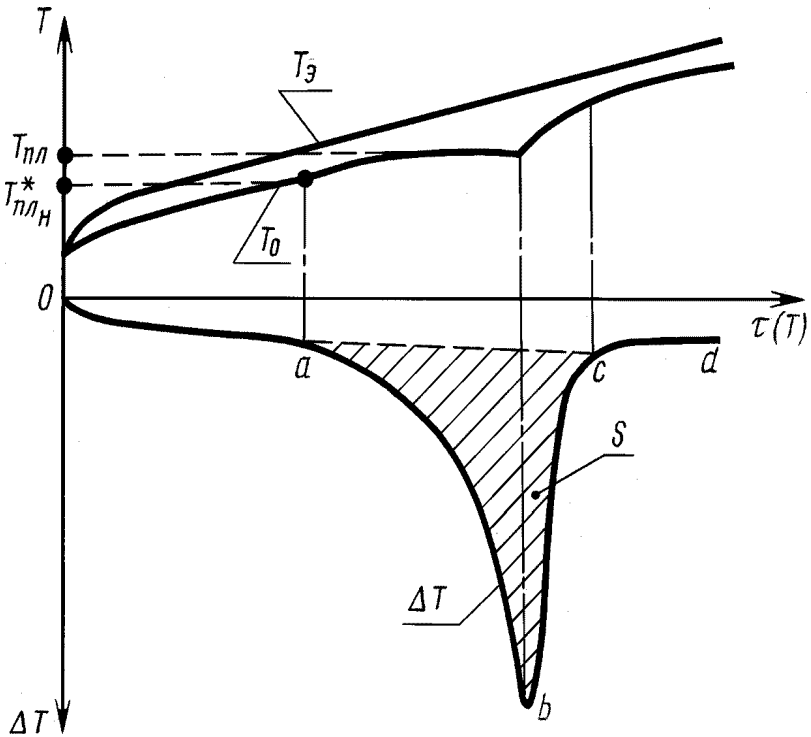
Термические методы анализа

Белова Екатерина

Основная литература

- Методическая разработка к лабораторному практикуму «Термические методы анализа» (Емелина А.Л., 2014)
- Методическая разработка к задаче практикума «Фазовая диаграмма бинарной системы» (Белова Е.В., 2018)

Выложены на сайте



Что такое «термический анализ»?

Методы термического анализа

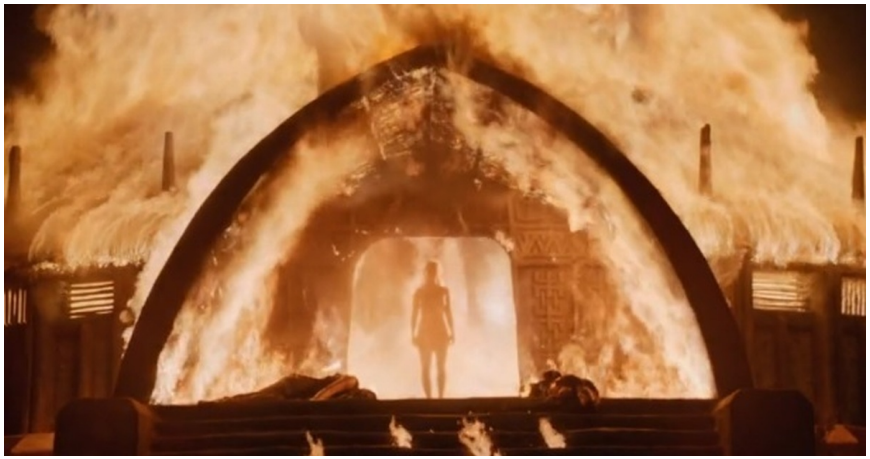
Дифференциальный термический анализ (ДТА) Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Фазовые переходы, температуры переходов, изменение энтальпии, удельной теплоемкости -180 … 2400°C
Термогравиметрия (ТГА) СТА=ТГА+ДСК+МС	Изменение массы из-за разложения, выделения газов или взаимодействия с атмосферой -150 … 2400°C
Термомеханический анализ (DIL, TMA, DMA, прочее)	Изменение размеров, деформации, вязко-эластичные свойства, фазовые переходы, плотность -260 … 2800°C
Измерение теплофизических свойств (LFA, TCT, HFM, прочее)	Температуропроводность, теплопроводность, транспортные свойства -125 … 2800°C
Диэлектрический анализ (DEA)	Ионная вязкость, поведение при отверждении, диэлектрические свойства комн. ... 400°C

Возможен анализ газов

ДСК и ДТА

Теплота или температура?

«Горячий» **vs.** **«Холодный»**

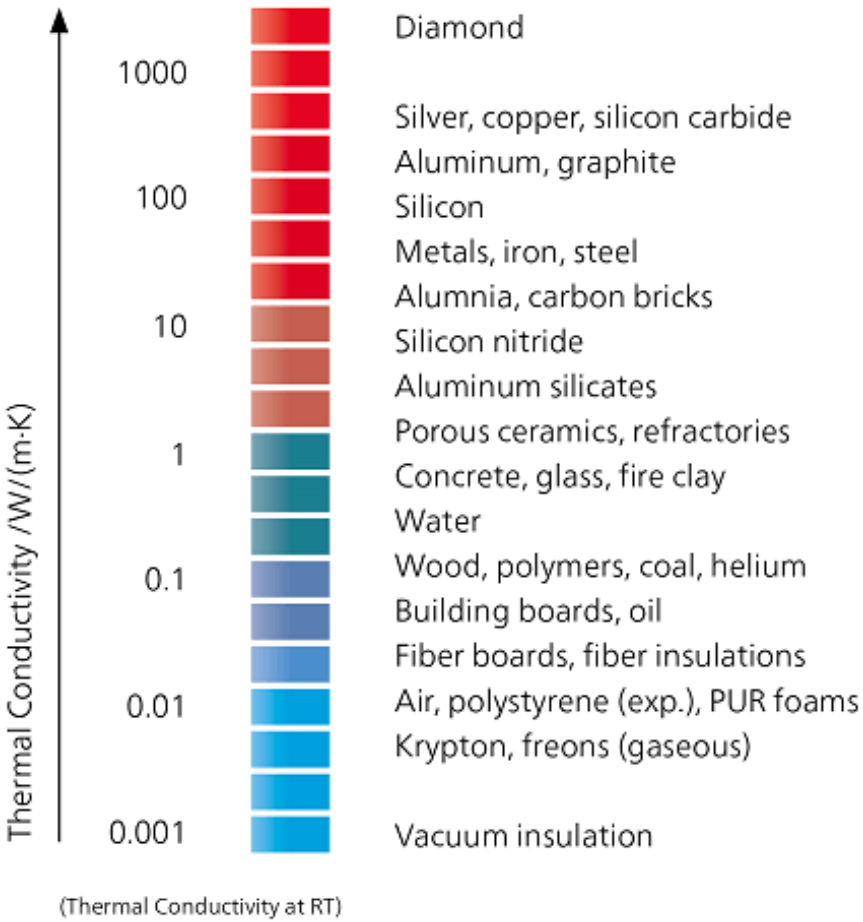


T=35 °C. Жаркий день. Холодный чай

T=19 °C. Теплый день. Холодная вода

Почему?

Теплопроводность и теплоемкость



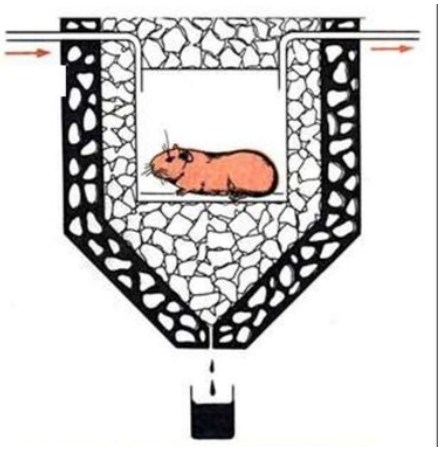
https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/landing-pages/opredelenie-teploprovodnosti/

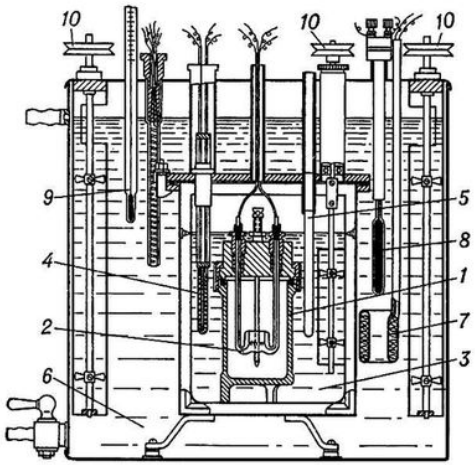
- Вода в 100 раз быстрее проводит тепло, чем воздух
- Вода имеет в 4 раза большую удельную теплоемкость (на кг), чем воздух

Металлы имеют **меньшую теплоемкость**, но **большую теплопроводность**

Калориметрия vs. термоанализ

- Измеряем количество теплоты?

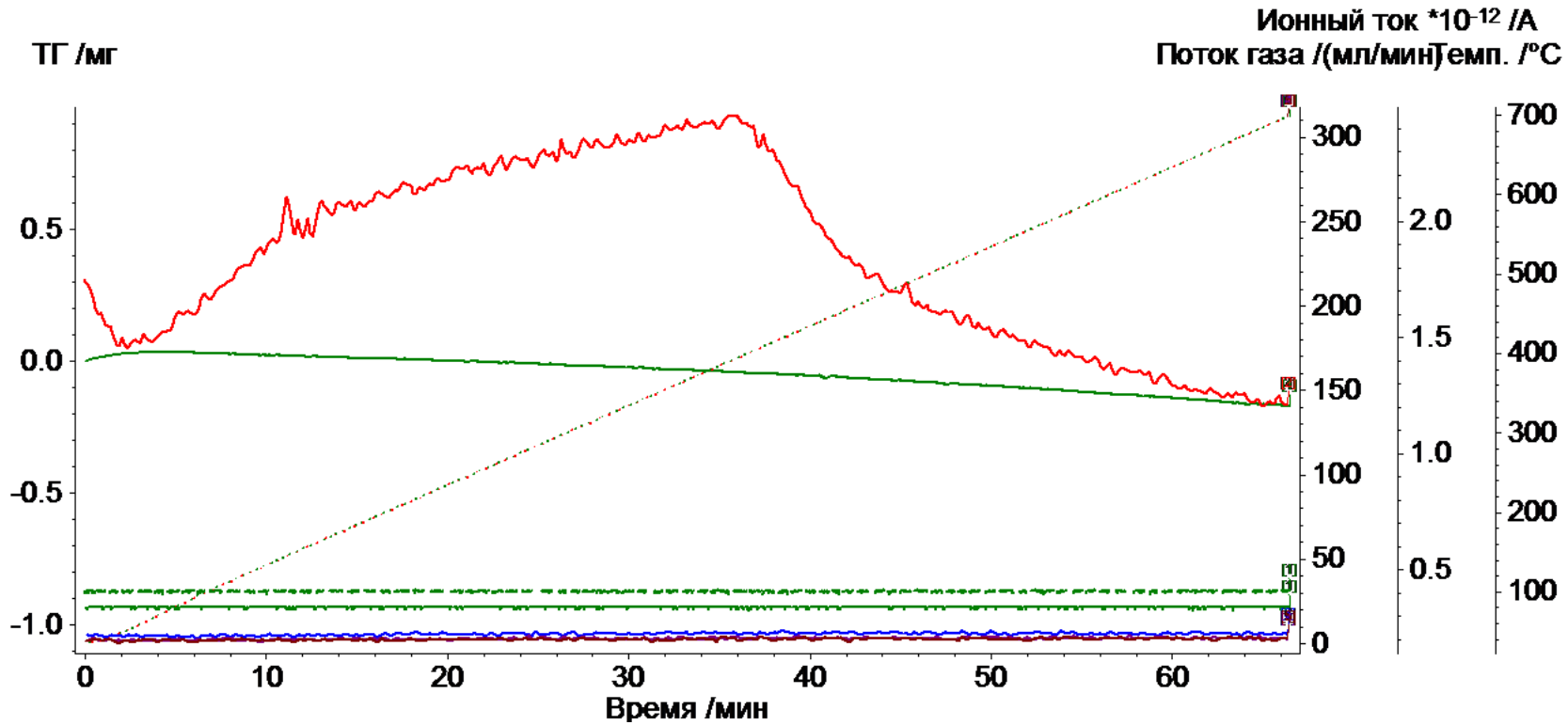




- Калориметрия!
  - Адиабатическая (нет обмена тепла с окружающей средой, меняется температура)
  - Изотермическая (обмен тепла с окружающей средой, температура не меняется)
  - Теплового потока (определяется не тепло, а поток тепла при обмене с окружающей среды)

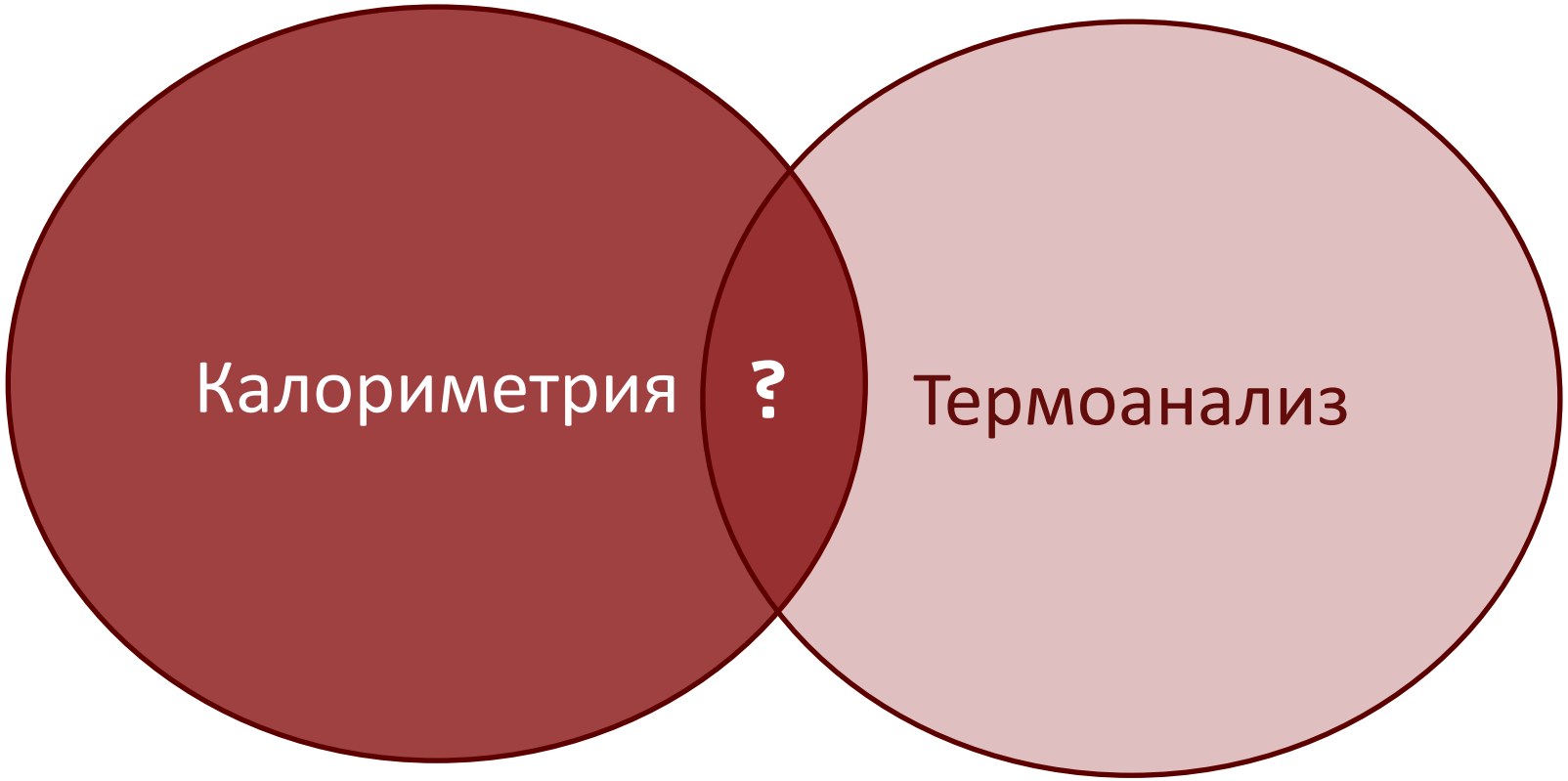
Калориметрия vs. термоанализ

- Измеряем изменение свойства P=P(t) при известной зависимости температуры от времени T=T(t)?



- **Термоанализ!**

Калориметрия vs. термоанализ



Калориметрия теплового потока Ф (определяется не тепло, а поток тепла при обмене с окружающей среды со временем при известной функции T=T(t))

Что такое ДСК?

- Д – дифференциальная – измеряется разница между сигналами от образца и образца сравнения
- С – сканирующая, т.е. это метод термоанализа, T=f(t)
- К – калориметрия, в итоге можно определеить количество теплоты (как интегральную величину, исходный сигнал «третьего типа» калориметров – тепловой поток)

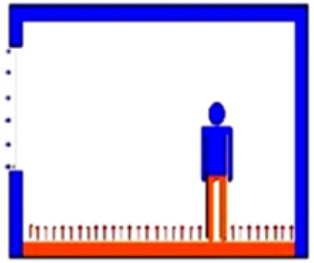
Что измеряют?

Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

- **Химические реакции**
  - Экзотермические
  - Эндотермические
- **Физические процессы**
  - Плавление и кристаллизация
  - Испарение и сублимация
  - Фазовые переходы
  - Переход стеклования
- **Определение теплоемкости**
  - Теплоемкость вещества при нагреве
  - Определение изменения теплоемкости при стекловании

Как «посчитать» тепло?

Прямая теплопередача



Теплопроводность (ФОРМИРУЕТ СИГНАЛ)

Закон Фурье (пример для 1D):

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda(T) S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{1}{r} \Delta T$$

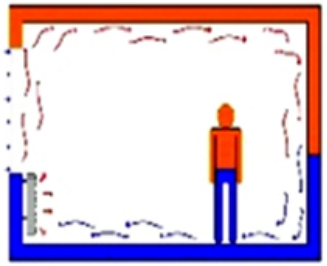
Излучение

Излучение

$$\Phi \sim \Delta T, T$$

Влияет: цвет образца

Конвекция



Конвекция

$$\Phi \sim \Delta T$$

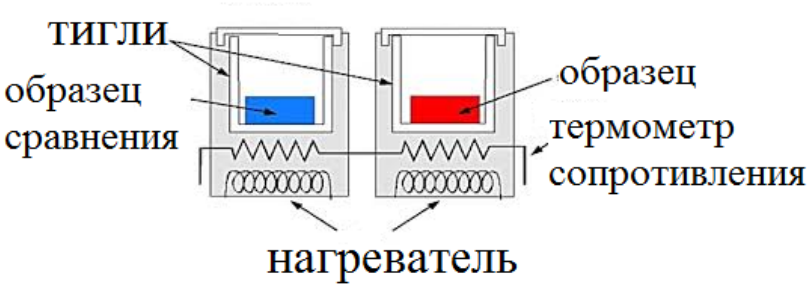
Влияет: поток газа

Как «посчитать» тепло?

•Компенсация мощности

Подавление разницы температур печи и в образце за счёт подачи тока I на образец с сопротивлением R:

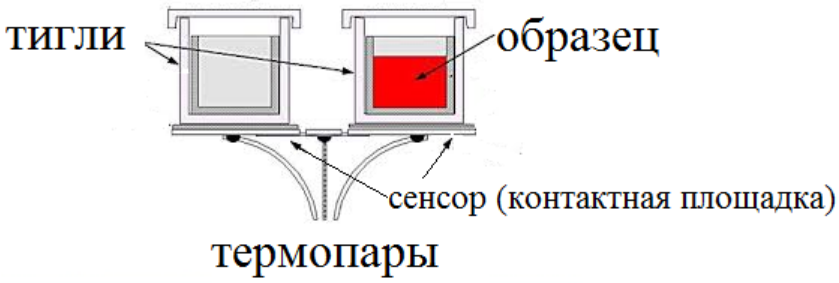
$$\Phi' = I^2 \cdot R$$



• Измерение разницы температур

Используется связь по закону Фурье grad T (температурного градиента) и Φ (теплового потока)

$$\Phi = k \cdot \text{grad } T$$



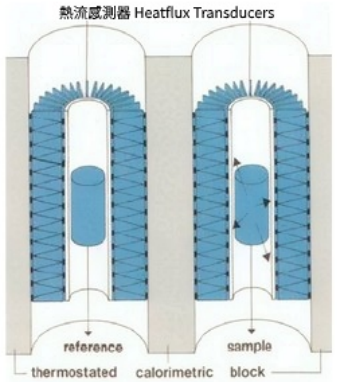
Типы ДСК

- **Heat-flux/flow (теплового потока)**
  - Теплопередача через дно ячейки контактной площадке (большинство ДСК. Так проще и дешевле)
  - Теплопередача от всего образца множеству термопар, объединенных в кольца вокруг цилиндрической ячейке (калориметры Тиана-Кальве)
- **Power-compensated (компенсация мощности) – в образце поглощается-выделяется тепло?**

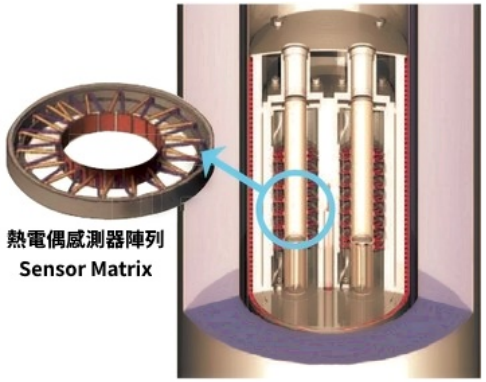
Подведем-отведем соответствующее количество в каждый момент времени, чтобы температура образца от программы не отклонялась. И посчитаем

  - Многие калориметры Тиана-Кальве можно калибровать и в таком режиме, по эффекту Джоуля

Как выглядят сенсоры



卡爾維式量熱儀 CALVET Calorimeter



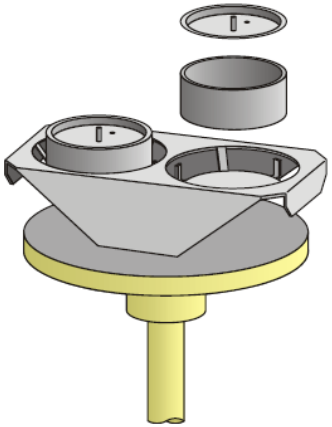
C80 量熱儀斷面 Sectional View

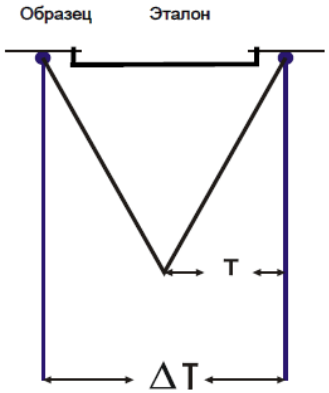
Такие можно использовать в изотермическом режиме, больше возможностей для реакционной калориметрии, определения теплот смешения и адсорбции
На порядок дороже ☹
Есть в **ресурсном центре СПбГУ** и **МИСИС**

ДСК – вариант теплового потока

Потомок метода ДТА. Измеряется разница теплот, выделяющихся в образце и эталоне (посредством измерения температур площадок) в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе

Тепловой поток при **теплопроводности** пропорционален градиенту температуры (з. Фурье)





Контакт термопары с площадками с тиглями образца и эталона делают как можно лучше

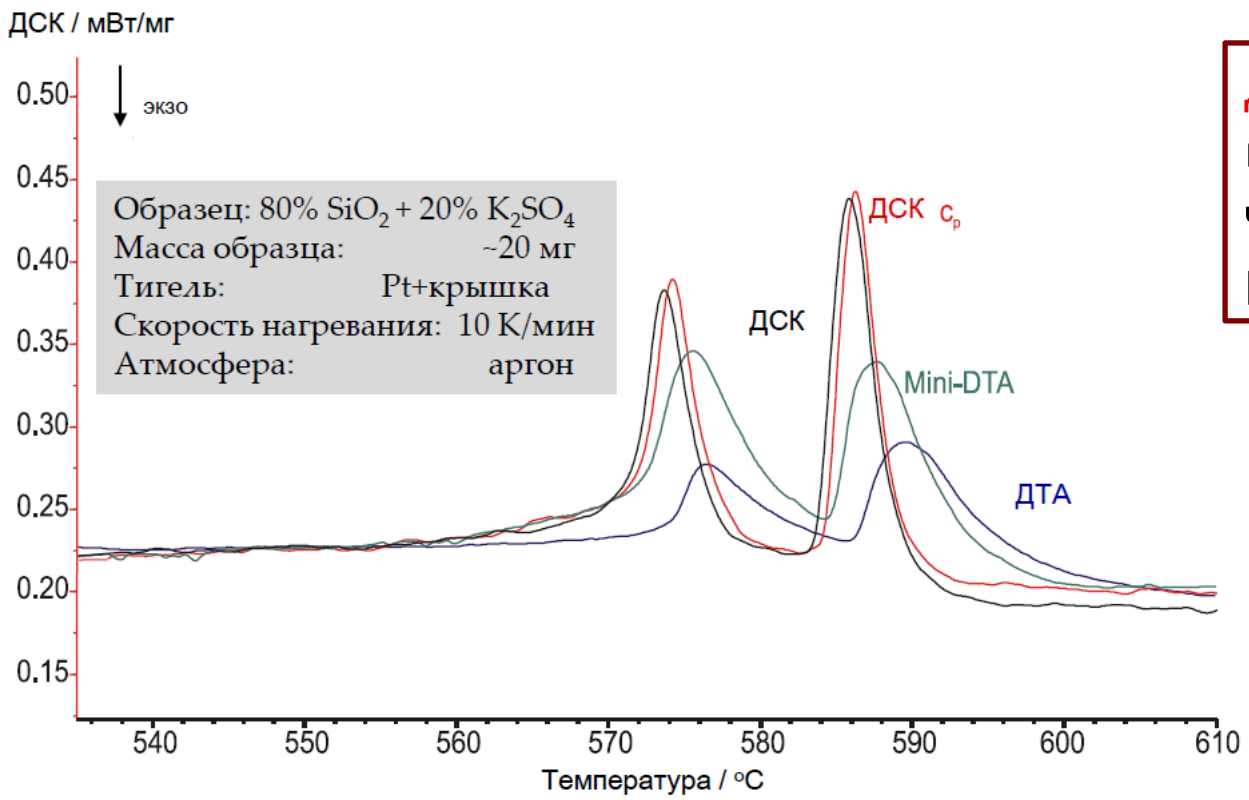
Максимальная передача Q, но не 100%

Почему?

ДСК и ДТА

ДТА – измерение температуры в точке

ДСК – измерение температуры ВСЕЙ контактной площадки

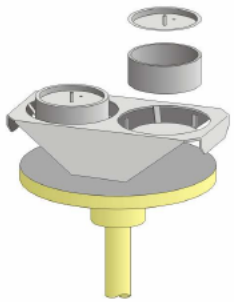


ДСК vs ДТА – выигрыш в чувствительности, разрешении сигнала

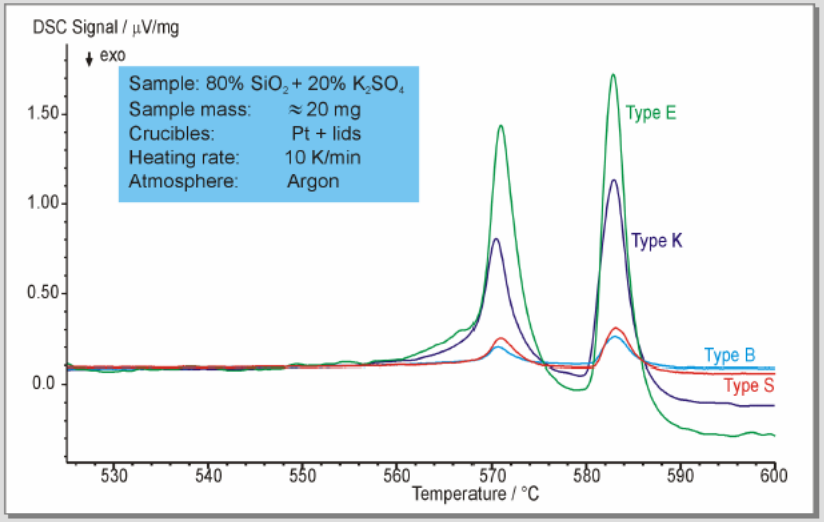
Чувствительность сенсоров

Сравнение различных ДСК-сенсоров

NETZSCH



DSC Sensors
(Different Thermocouples)

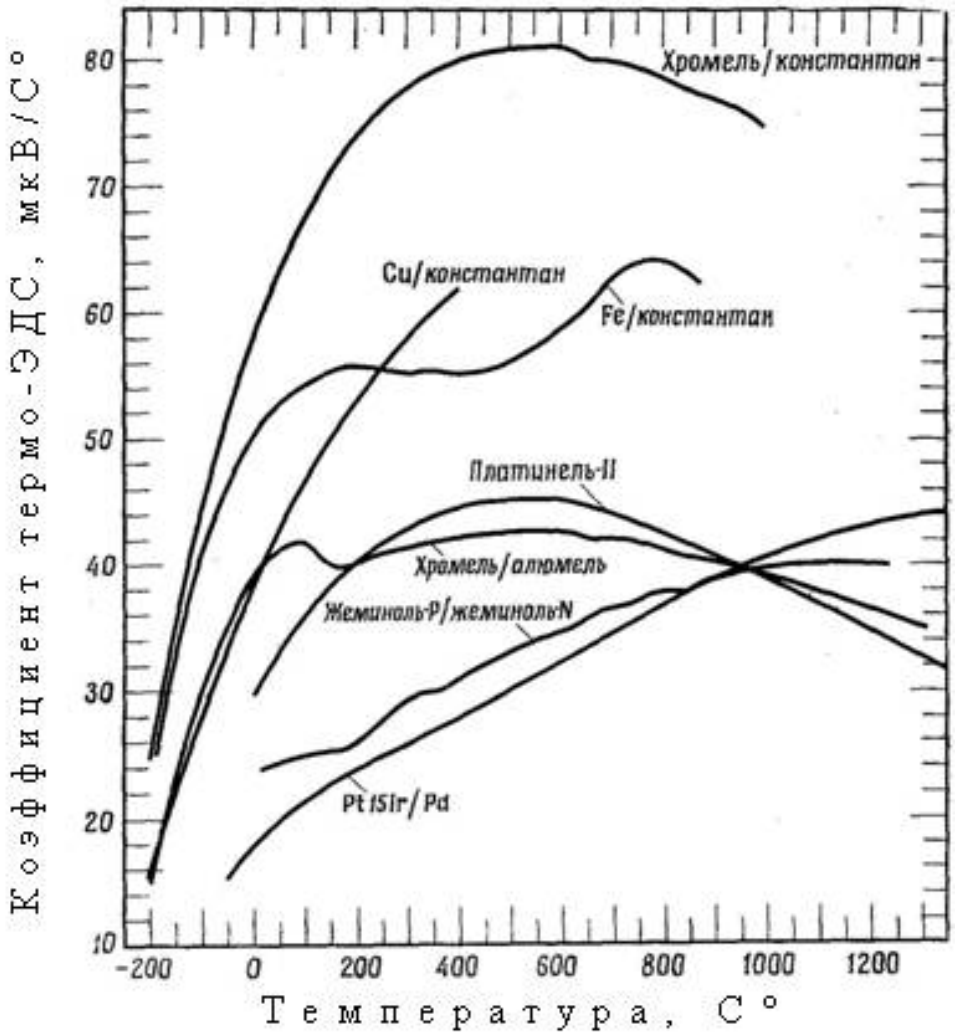


Чувствительность в Pt/Rh тиглях, атмосфера: аргон

B (Pt/Rh30%)	приблизительно 0.5 (мкВ/мВт) (при 500° C)
S (Pt/Rh10%)	приблизительно 1.2 (мкВ/мВт)
K (NiCr-Ni)	приблизительно 8 (мкВ/мВт)
E (NiCr-Constantan)	приблизительно 16 (мкВ/мВт)

Коэффициент термоЭДС

Или почему на калибровке по чувствительности не линия



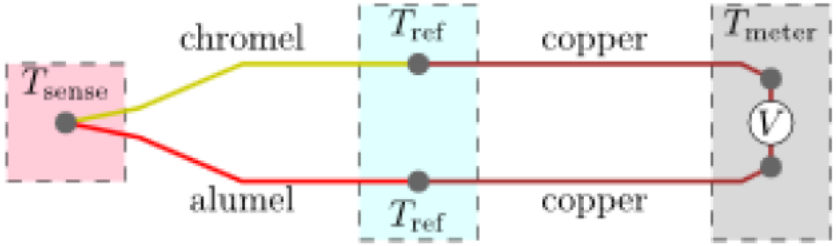
А ещё из-за **потерь тепла**: на конвекцию и излучение

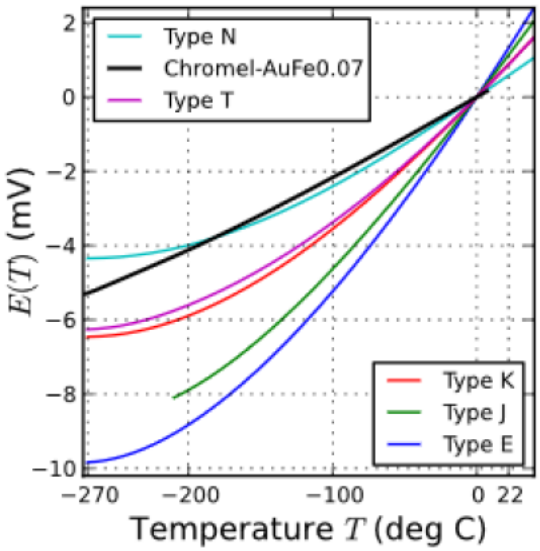
Теплопроводность тиглей и сенсора – велика (если **из металла**), но перенос всё равно не мгновенный, прослойка воздуха – изолятор

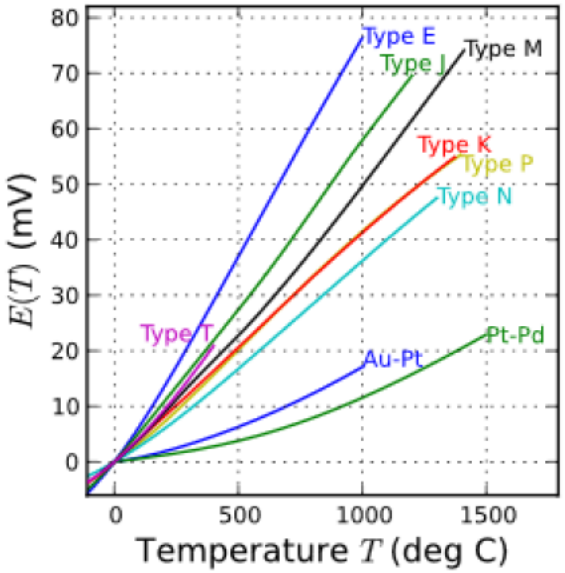
У Perkin Elmer керамические сенсоры – хуже чувствительность, но стойкие к агрессивным образцам

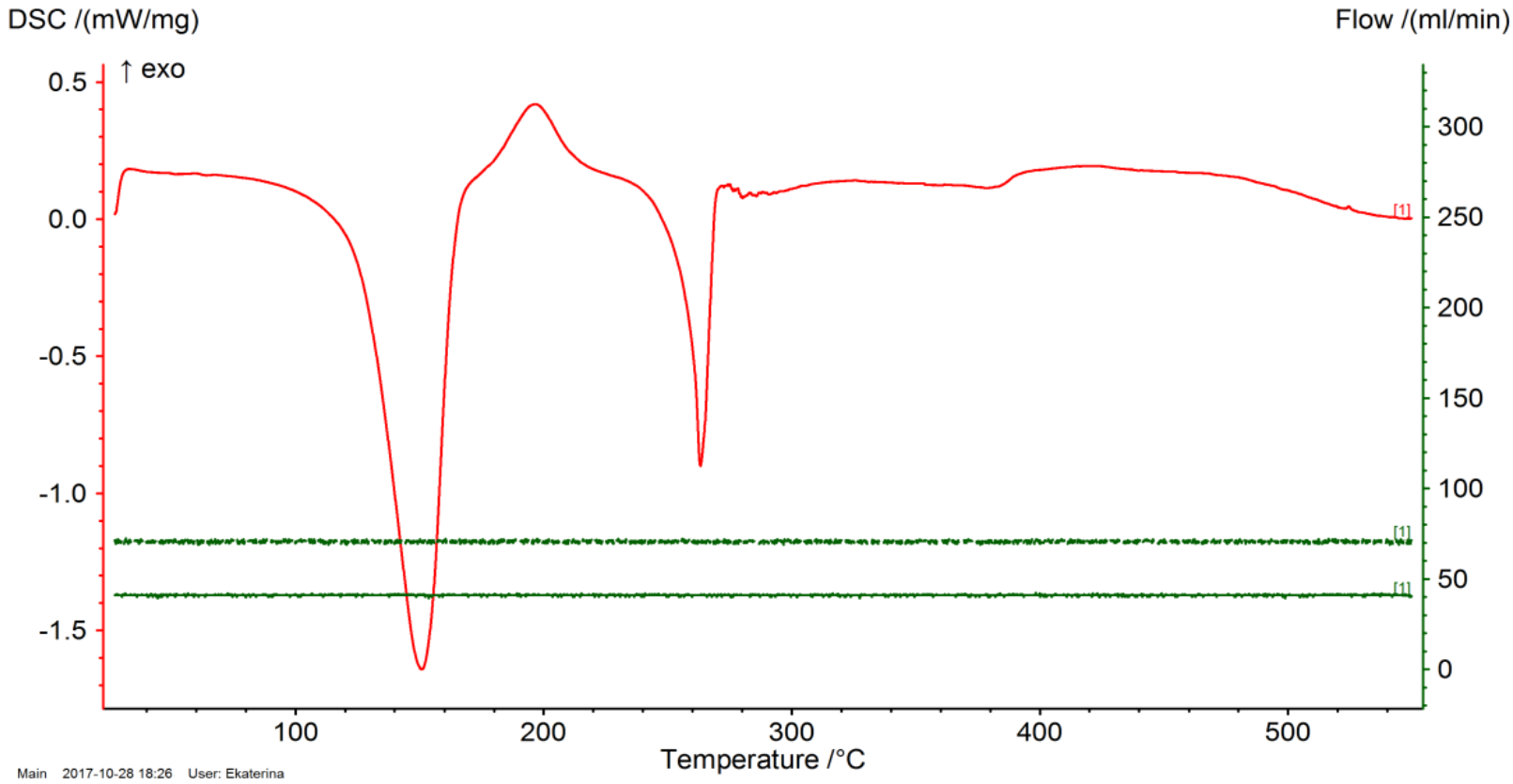
Термопары

$E=\alpha_{12}(T_2-T_1)$



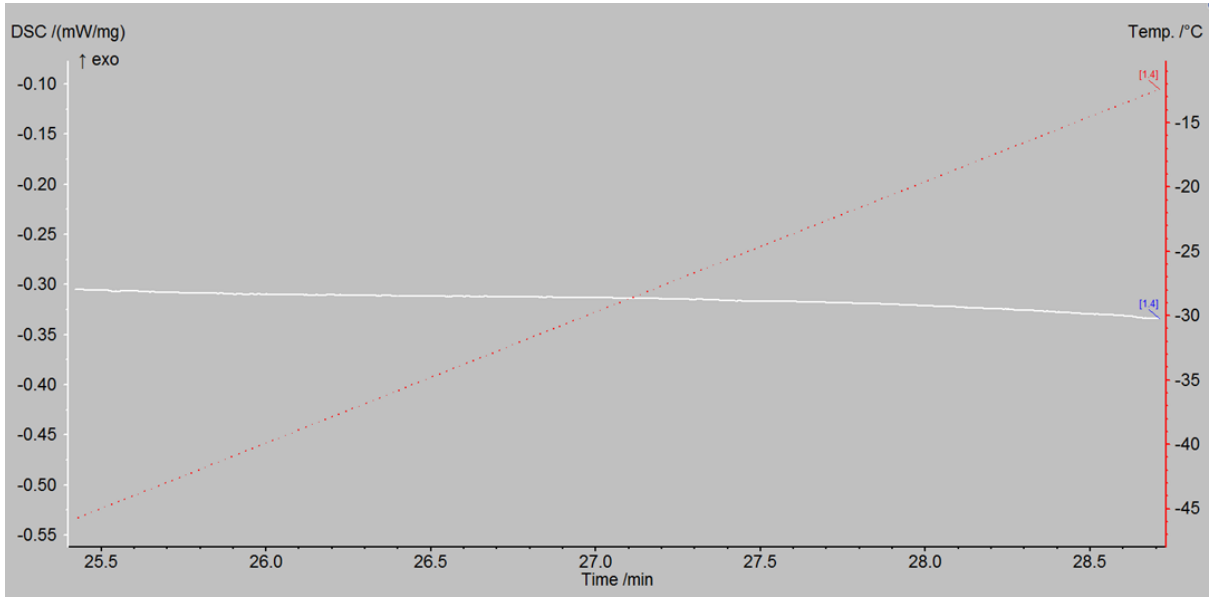






Формирование сигнала ДСК

Нулевое приближение



- Стационарное состояние
- Нет межфазных границ
- Учитывается теплоемкость только образца и образца сравнения
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь

Нулевое приближение

Температурная программа

$$T = T_0 + \beta t$$

Закон Фурье

$$\Phi_{FS} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_S) = \frac{1}{r}\Delta T_{FS}$$

$$\Phi_{FR} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_R) = \frac{1}{r}\Delta T_{FR}$$

Нам известна производная температуры по времени

$$\Phi_{FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,S}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,F} = C_{p,S}\beta$$

$$\Phi_{FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,R}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,F} = C_{p,R}\beta$$

Потоки тепла (образец S и эталон R, F- печь)

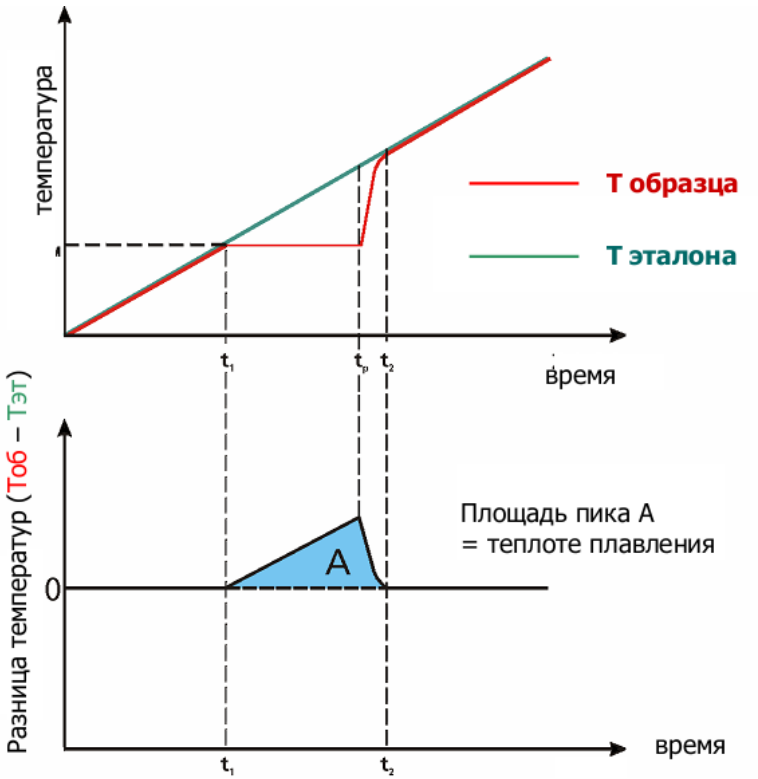
$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \frac{1}{r}(T_F - T_S - T_F + T_R) = -\frac{1}{r}(T_S - T_R)$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta(C_{p,S} - C_{p,R})$$

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\beta\Delta C_{p,SR}$$

Мы можем узнать теплоёмкость образца!

Первое приближение



- Нет межфазных границ
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы
- Передача выделяющегося тепла сенсору происходит мгновенно
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь

система НЕ СТАЦИОНАРНА

Первое приближение

В образце что-то происходит с выделением/поглощением тепла

$$\Phi_{FS} = C_{p,S}\frac{dT_S}{dt} + \Phi_r = C_{p,S}\frac{dT_S}{dt} + \underline{C_{p,S}\frac{dT_R}{dt} - C_{p,S}\frac{dT_R}{dt}} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} = \beta C_{p,S} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta C_{p,S} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r - \beta C_{p,R} = \beta \Delta C_{p,SR} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

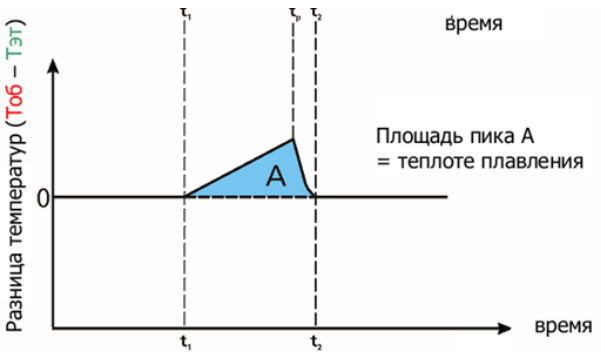
$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} = \Phi_{SR}$$

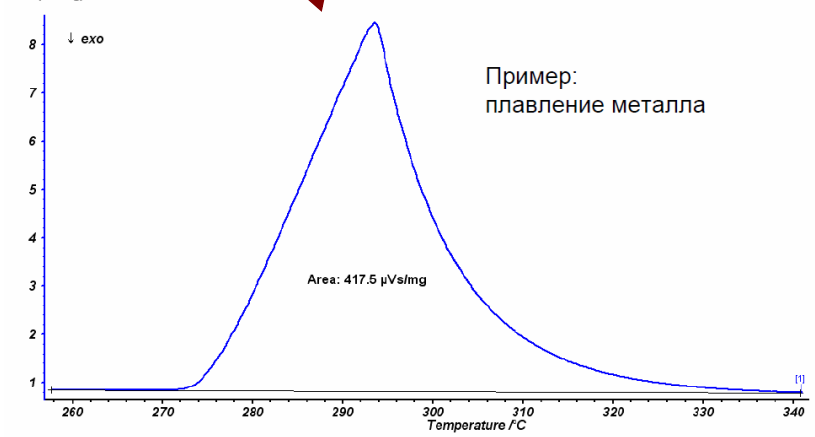
$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

Нам нужна теплота ФП, а не поток, поэтому интегрируем)

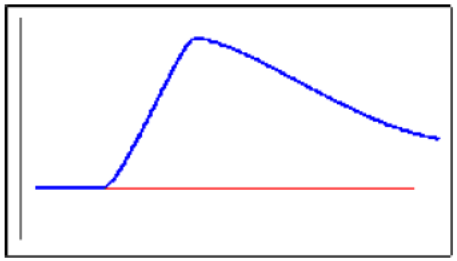
$$\Phi_r = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} - \beta \Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

$$\int_{t_s}^{t_f} \Phi_r dt = Q_r = -\int_{t_s}^{t_f} \frac{1}{r}\Delta T_{SR} dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\beta \Delta C_{p,SR}\right) dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}\right) dt$$

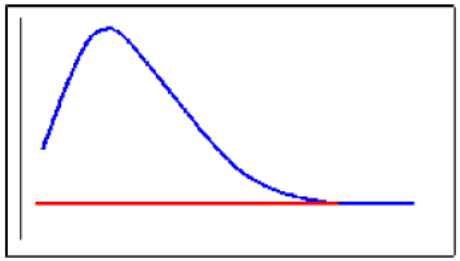




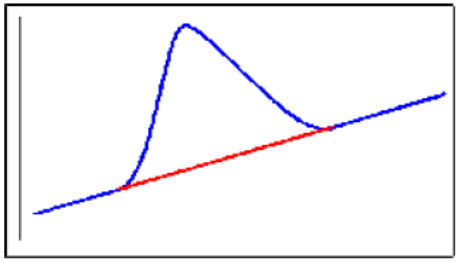
Базовые линии. ДСК



Горизонтальная слева

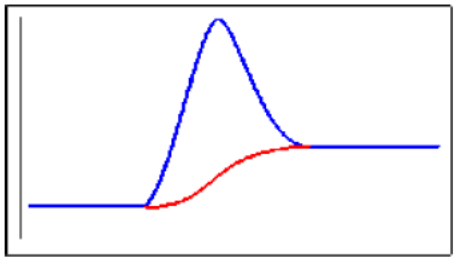


Горизонтальная справа

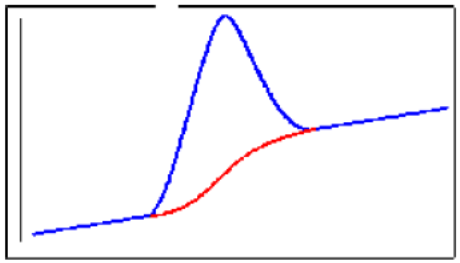


Линейная

Горизонтальная пропорциональная площади



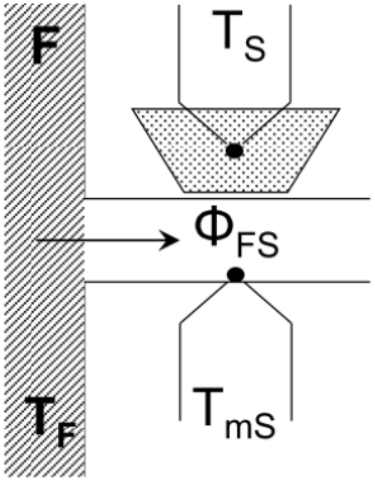
Тангенциальная пропорциональная площади

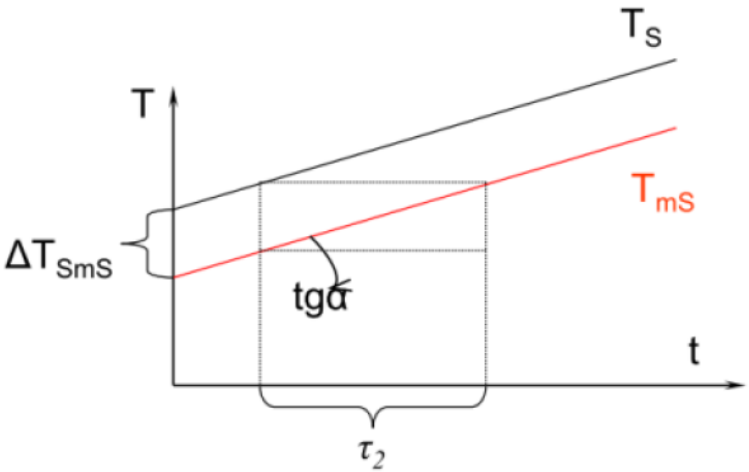


Второе приближение

Всё происходит в пространстве, сигнал будет запаздывать

Вопрос: что произойдет, если температурная программа окажется нелинейной?





$$T_{mS} = T_S - \tau_2 \frac{dT_{mS}}{dt}$$

$$T_{mR} = T_R - \tau_2 \frac{dT_{mR}}{dt}$$

$$\Delta T_{mSmR} = \Delta T_{SR} - \tau_2 \left(\frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} \right)$$

$$\Phi_r(t) = -\frac{1}{r} \left\{ \Delta T_{mSmR} + r\beta \Delta C_{SR} + \tau_1 \frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 \Delta T_{mSmR}}{dt^2} \right\}$$

Коррекция сигнала

- Асимметрия измерительной системы

–Измерение нулевой линии

Снимают для теплоёмкости

…или в случае околофатального загрязнения сенсора

- Коррекция по температуре

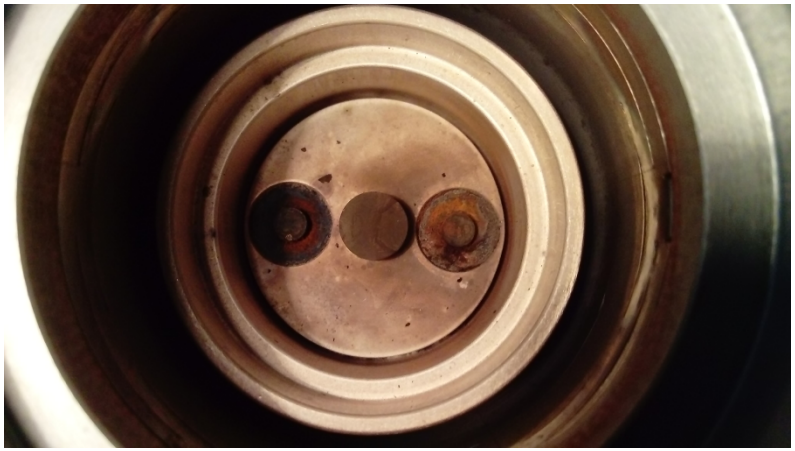
–ДСК(*t*) *(ДСК(TmR))* → *ДСК(TS)*

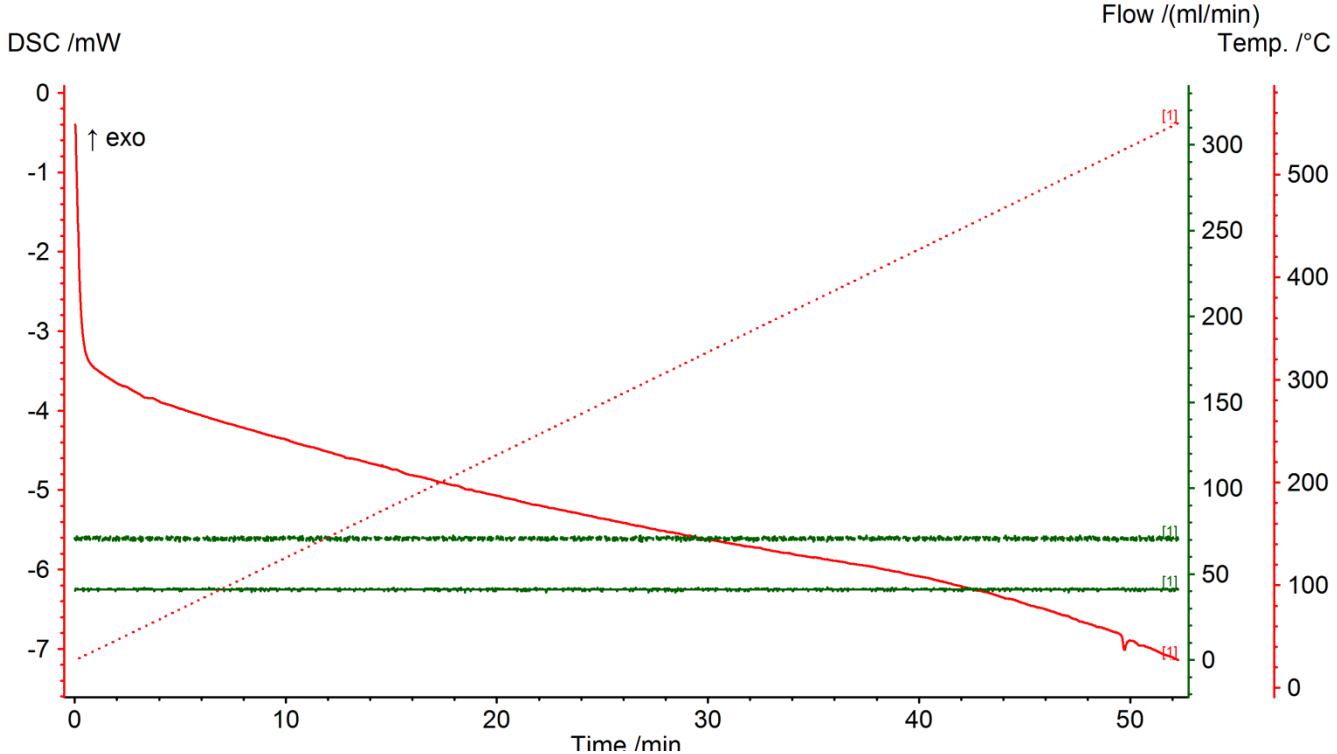
Когда хотят уточнить ***т-ру ликвидуса*** *и текущую температуру при* ***определении чистоты***

- Коррекция по теплоте

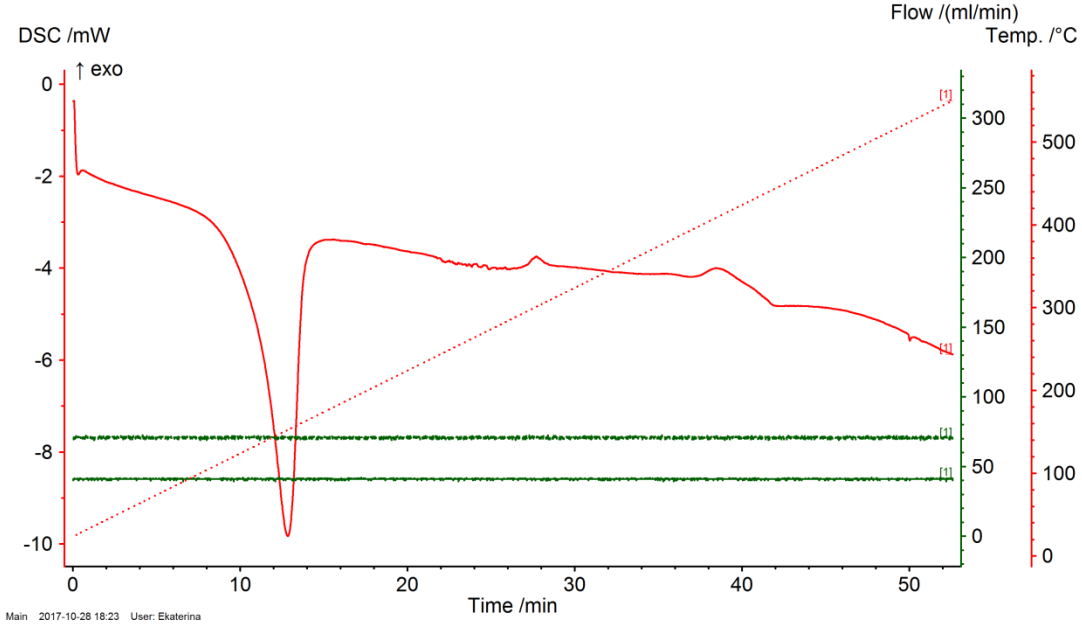
–ДСК (*T*) → *Ф(T)*

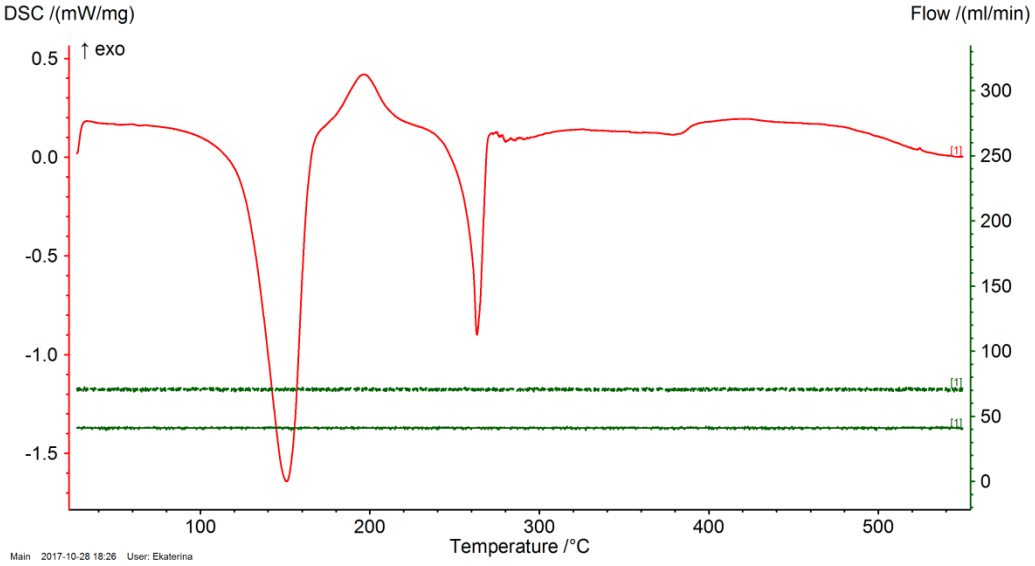
Ассиметрия измерительной системы



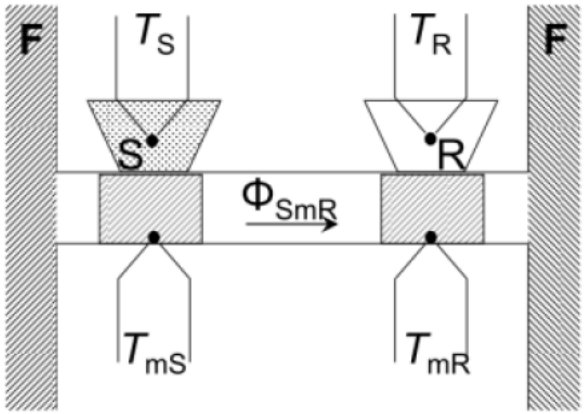


Ассиметрия измерительной системы





Коррекция по температуре



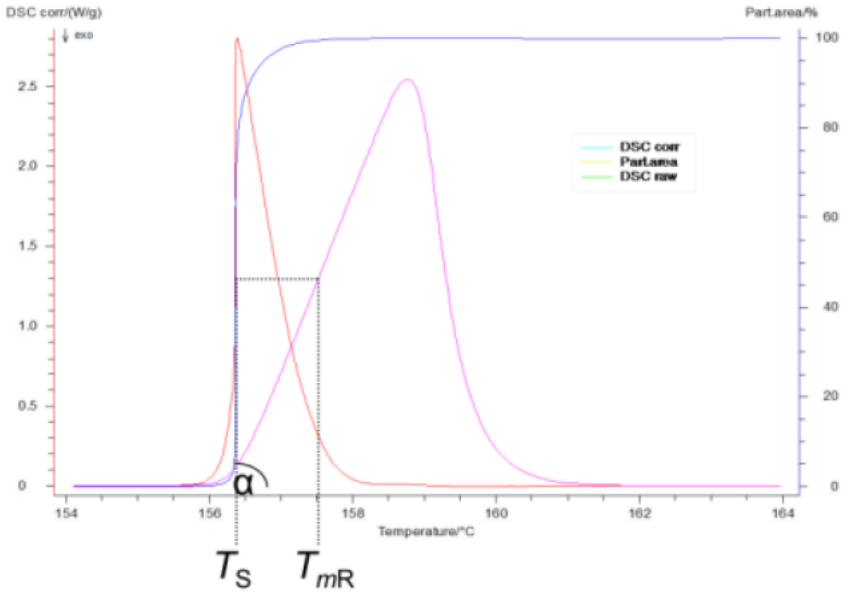
$$T'_S - T_{mR} = r^{eff}_{SmR}\Phi_{SmR} = r^{eff}_{SmR}C^{eff}_{p,SmR}\left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right)$$

$$T'_S - T_{mR} = \tau^{eff}_{SmR}\left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right)$$

$$T'_{St} - T_{mR} = -\frac{1}{tg\alpha}\left(DSC_{St} - DSC_{BL}\right)$$

$$T'_{St} - T_{mR} = \tau^{eff}_{SmR}\left(\frac{dT'_{St}}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right) = -\tau^{eff}_{SmR}\beta$$

$$\tau^{eff}_{SmR} = \frac{1}{\beta tg\alpha}\left(DSC_{St} - DSC_{BL}\right)$$



Что влияет на сигнал ДСК?

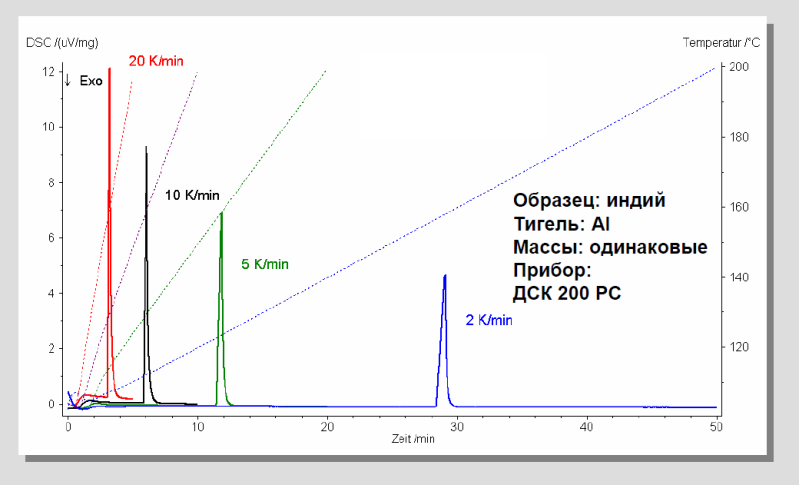
Факторы, связанные с измерительным прибором:

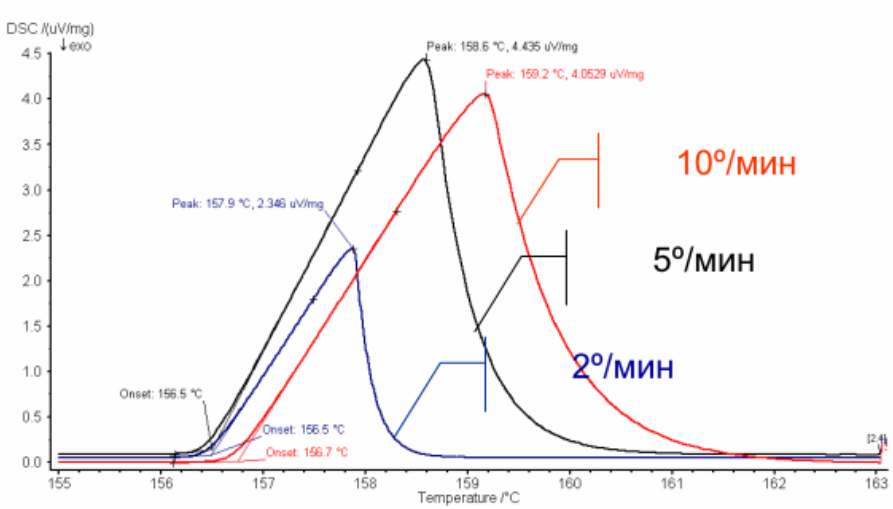
- Атмосфера печи
- Размер и форма печи
- Материал и геометрия держателя образца
- Скорость нагрева
- Размещение термопары относительно образца

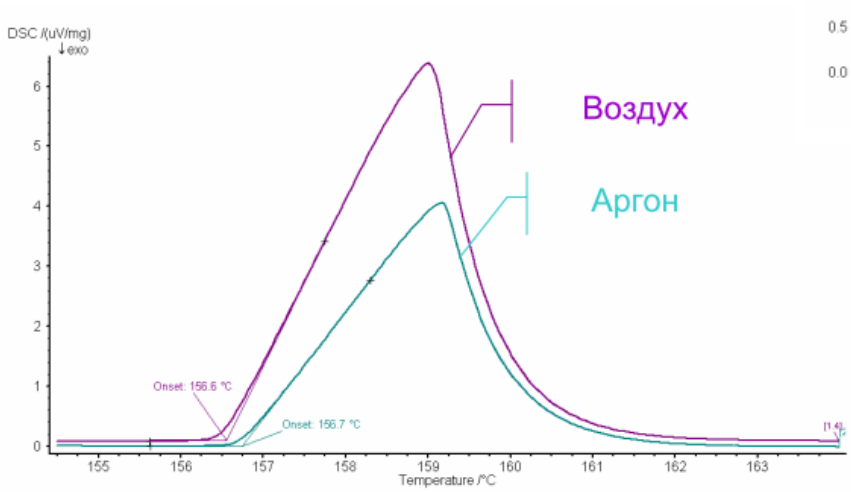
Характеристики образца:

- Размер частиц и плотность упаковки
- Усадка
- Степень кристалличности
- Масса образца
- Теплопроводность
- Теплоемкость

Что влияет на сигнал ДСК?



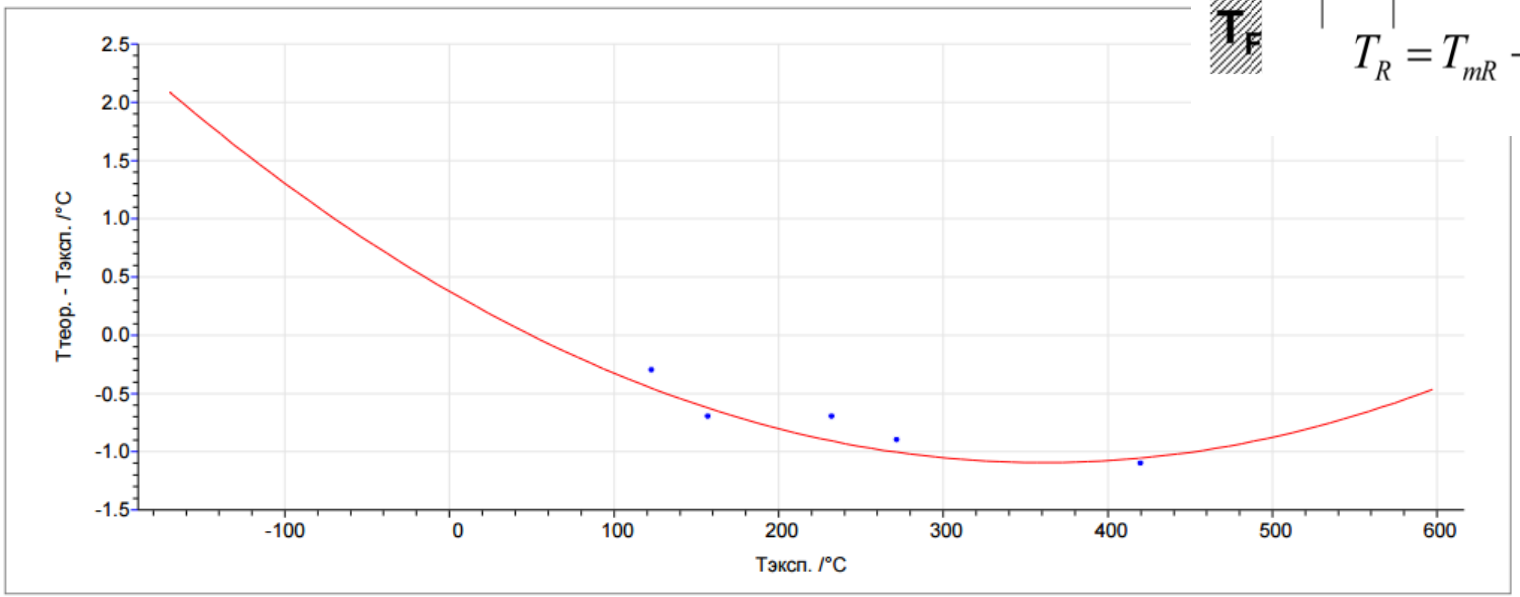


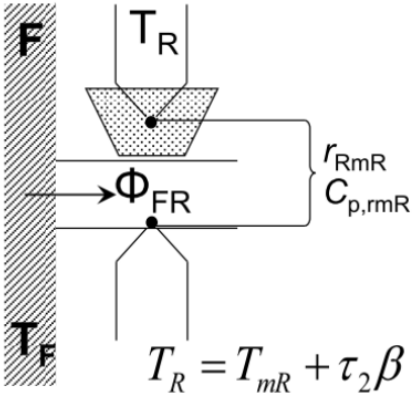


Калибровка по температуре

NETZSCH температурная калибровка - DSC 200F3 t-sensor

Прибор:	NETZSCH DSC 200F3 240-20-067-L
Файл:	5grad_120_420_10.15.ngb-td5
Скорость нагрева:	5.0
Печь:	Std DSC 200F3
Тигель:	Pan Al, pierced lid
Атмосфера:	NITROGEN
Дата:	13.10.2015 15:02:36 (UTC+4)



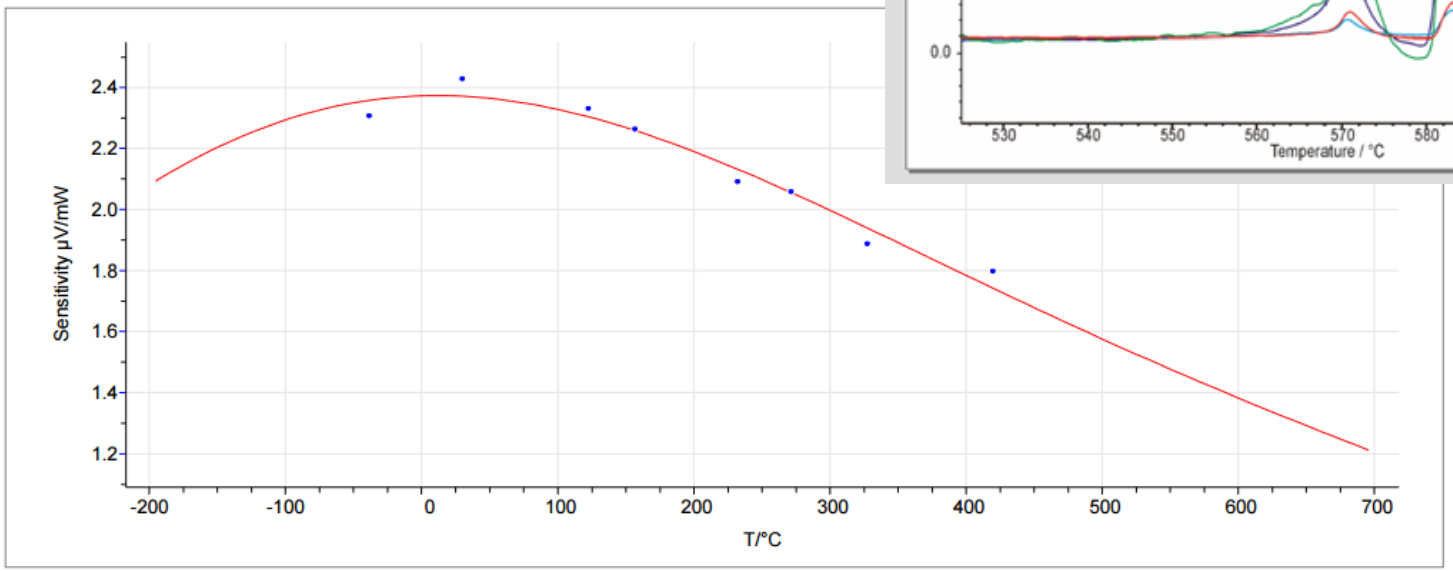


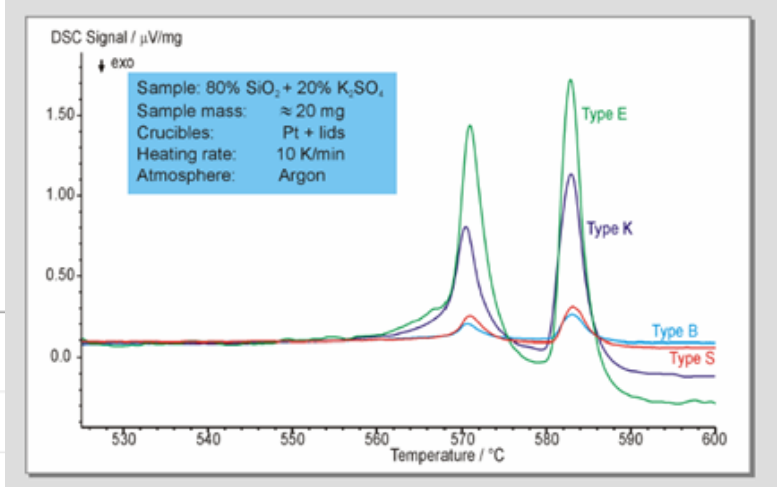
$$T_R = T_{mR} + \tau_2 \beta$$

Калибровка по чувствительности

NETZSCH Sensitivity - DSC 204F1 t-sensor

Instrument:	NETZSCH DSC 204F1 240-10-170-K
File name:	Calibration 10 N2 40_70 .ngb-ed3
Heating rate:	10.0
Furnace:	Standard DSC 204F1
Crucible:	Pan Al, pierced lid
Atmosphere:	NITROGEN
Date:	12.10.2015 17:28:21 (UTC+4)





$$K_Q(T_{onset}) = \frac{\Delta_m H_{T_{onset}}(St)}{\int_{t_S}^{t_F} (DSC_{St} - DSC_{BL})dt}$$

Конвекция, излучение, конструкция прибора, расстояния – аналитически точно не рассчитать

Стандарты

- высокая степень чистоты (не менее 99.999%)
- точно установленные характеристики фазовых переходов
- устойчивость на воздухе и к воздействию излучения
- химическая стабильность
- низкое давление насыщенного пара при температуре фазового перехода
- инертность по отношению к материалу тигля
- близкие к исследуемым образцам теплофизические (теплоемкость, теплопроводность) и физические (масса, толщина) характеристики,
- не слишком мелкие размеры твердых частиц

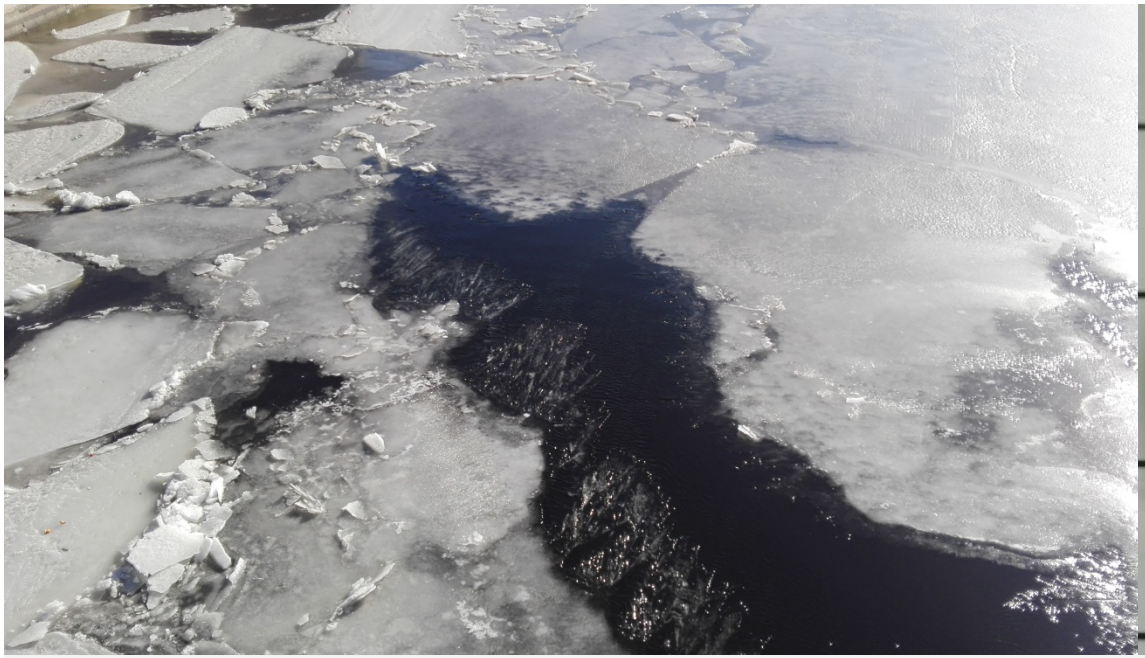
Стандарты

Substance	Temp. /oC	Enthalpy J/g
C6H12	-87.0	-79.400
C10H16	-64.5	-22.000
Hg	-38.8	-11.400
H2O	0.0	-333.400
Ga	29.8	-80.000
Biphenyl	69.2	-120.500
Benzoeacid	122.4	-147.400
KNO3	128.7	-50.000
Indium	156.6	-28.600
RbNO3(trig>kub)	164.2	-26.600
Sn	231.9	-60.500
Bi	271.4	-53.100
KClO4	300.8	-104.900
Pb	327.5	-23.000
Zn	419.5	-107.500
Ag2SO4	426.4	-51.900
CsCl	476.0	-17.200
Al	660.3	-397.000
K2CrO4	668.0	-37.000

О калибровках

Для получения высокоточных измерений и возможности сравнения различных измерений необходимо проводить измерения в одних и тех же условиях:

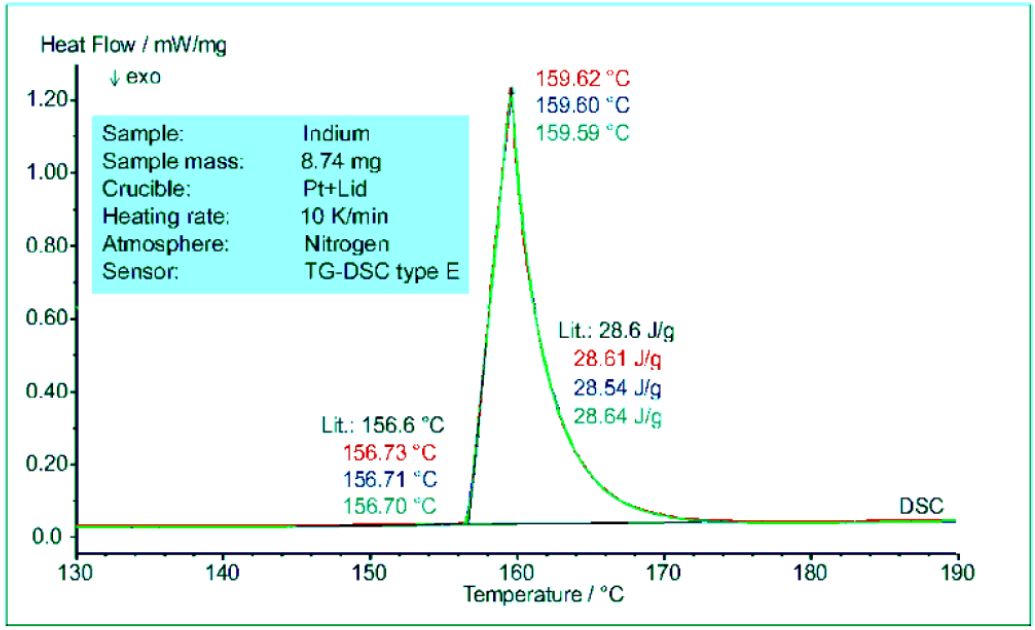
- Один и тот же держатель (ТГ/ДСК или ТГ/ДТА или ТГ)
- Одна и та же термопара (E или K или B или S)
- Один и тот же тип тиглей
- Одна и та же атмосфера (скорость потока, тип газа)
- Одна и та же скорость нагревания образца



Фазовые равновесия

ФП I рода у чистого вещества

Например, плавление In

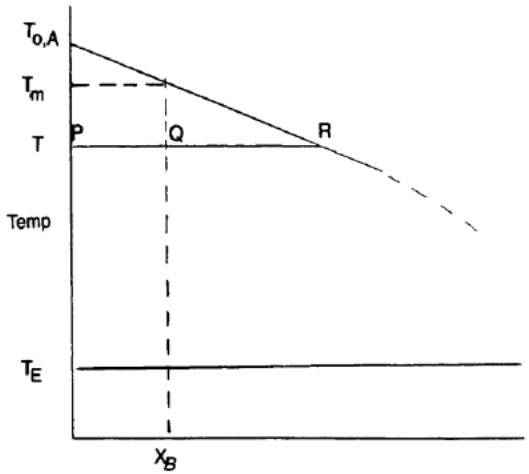


- Температура ФП чистого вещества – температура начала процесса
- Площадь пика – энтальпия ФП

Почему это строго верно только на нагреве?

Плавление вещества с примесью

Определение примесей в веществе по понижению температуры плавления (ASTM E 928)

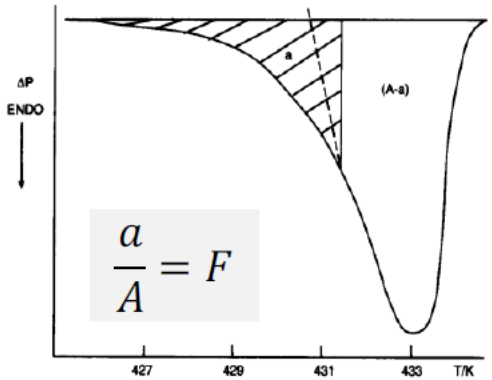


Уравнение Шрёдера

$$\frac{d\left(lnx_A^{(l)}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_A}{RT^2}$$

$$\left(\Delta_{fus}H_A \neq f(T)\right)$$

$$lnx_A = ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{fus}H_A\left(T - T_{0,A}\right)}{RT_{0,A}T} \approx \frac{\Delta_{fus}H_A}{R}\frac{T - T_{0,A}}{T_{0,A}^2}$$



$$\frac{a}{A} = F$$

$$\frac{a}{A} = F = \frac{n_{(l)}(T)}{n_{(s)} + n_{(l)}} = \frac{n_{1,(l)}(T) + n_2}{n_{1,(s)}(T) + n_{1,(l)}(T) + n_2} = \frac{n_{1,(l)}(T) + n_2}{n_1 + n_2}$$

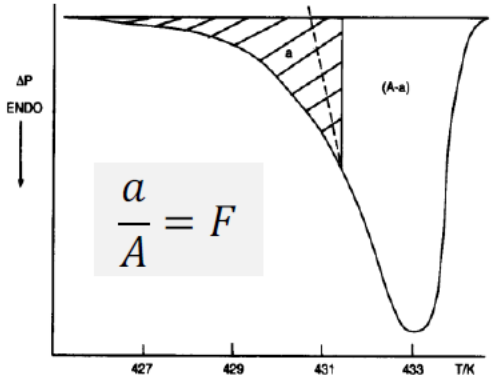
В твердой фазе – только основной компонент!

Определение количества примеси

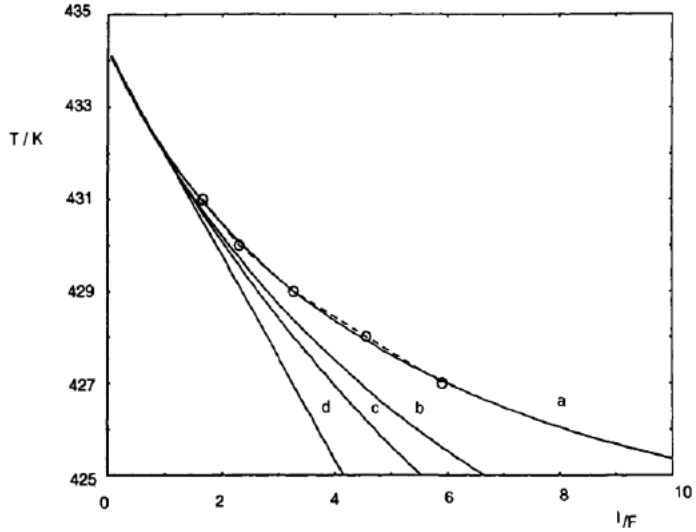
$$x_{2,(l)}(T) = x_2(T) = \frac{n_2}{n_{1,(l)}(T) + n_2} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{x_{2,(l)}(T)}{x_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_{1,(l)}(T) + n_2} = \frac{1}{F}$$

$$T = T_{0,A} + \frac{RT_{0,A}^2}{\Delta_{fus}H_A} ln\left(1 - \frac{x_2}{F}\right)$$



$$\frac{a}{A} = F$$

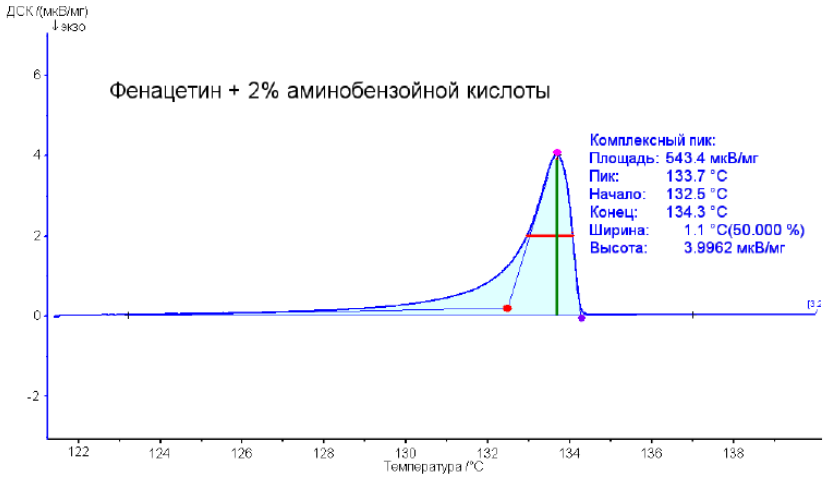


Если примеси оч. мало:

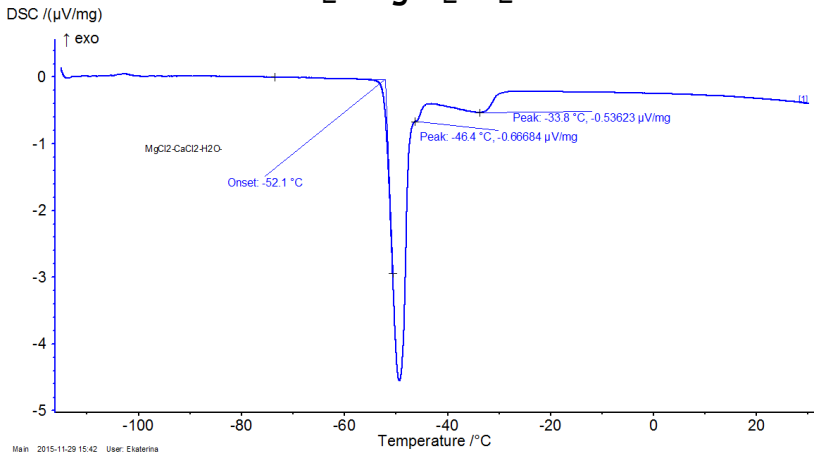
$$T = T_{0,A} - \frac{RT_{0,A}^2}{\Delta_{fus}H_A} x_2 \frac{1}{F}$$

См. слайд 34 как скорректировать температуру

Многокомпонентные смеси

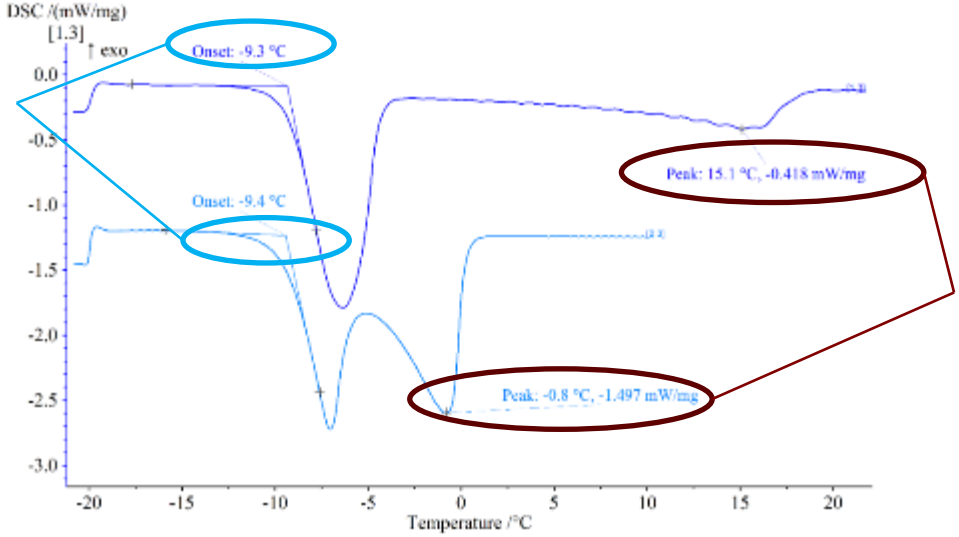


$CaCl_2$-$MgCl_2$-H_2O



$Zn(CH_3SO_3)_2$-H_2O

Солидус.
Как для ФП I рода,
начало процесса



Ликвидус. **Последняя** порция растворивгегося вещества

См. слайд 34 как скорректировать температуру

Фазовые диаграммы

Источники ошибок

Неравновесность исходного образца

- Метастабильная фаза
- Наличие промежуточной фазы
- Неоднородность по составу

Неравновесность условий измерения

- Большая масса образца
- Высокая скорость нагревания
- Высокая скорость охлаждения

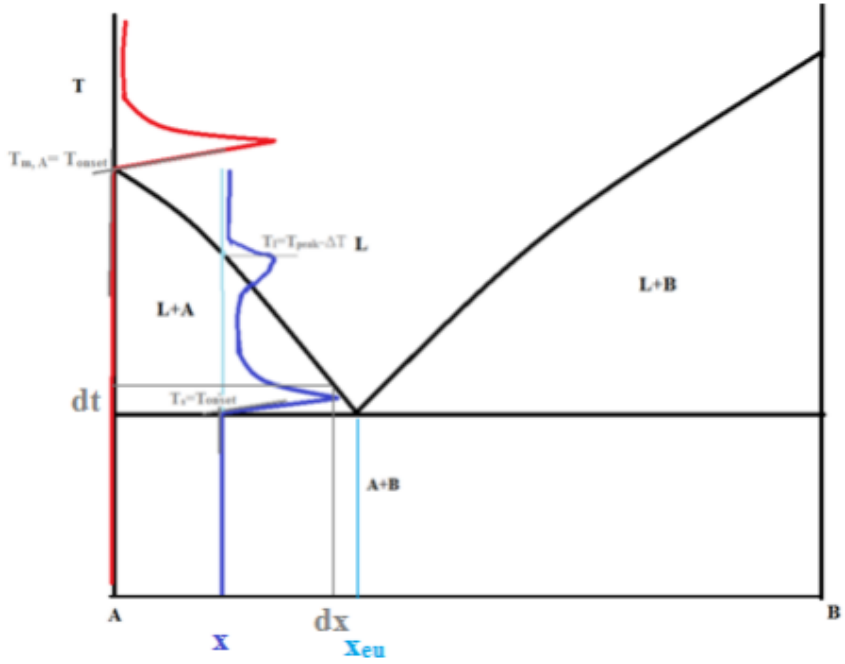
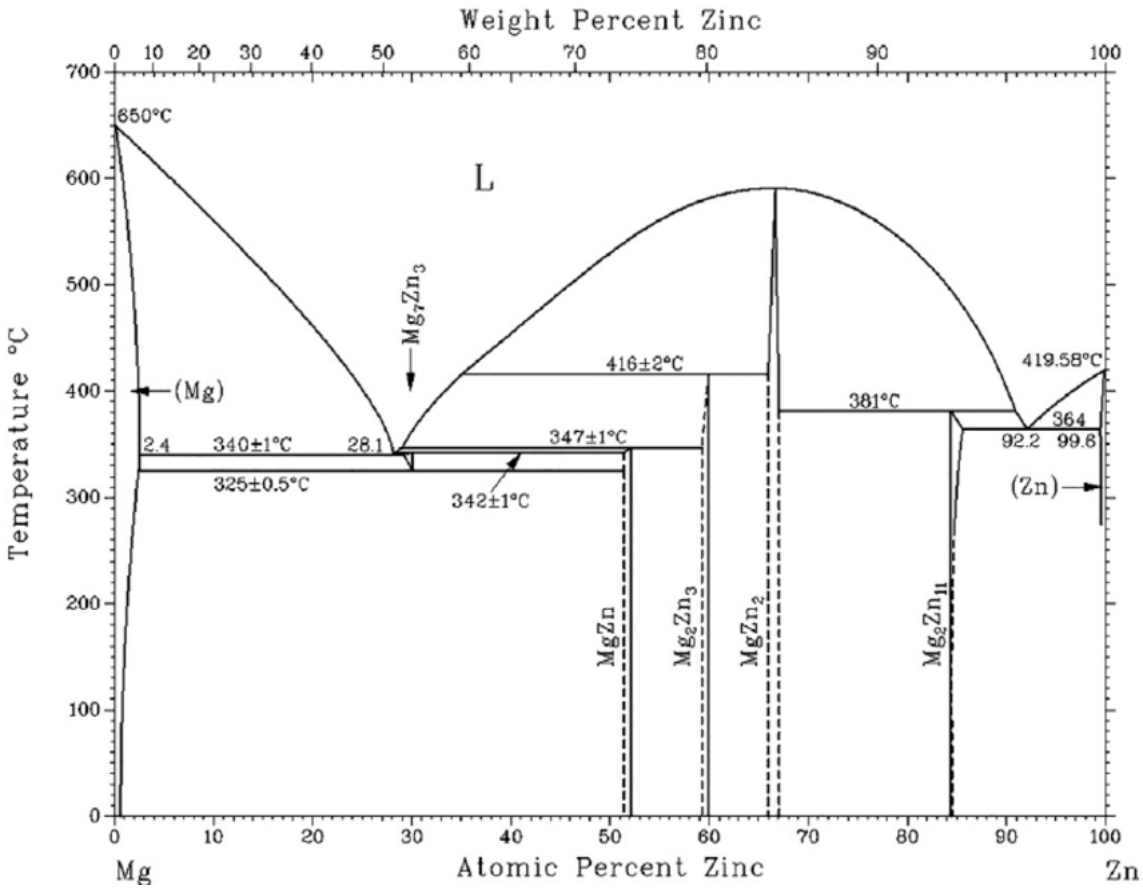


Рис. Фазовая диаграмма гипотетической системы A, B с простой эвтектикой и кривые ДСК чистого A и смеси с составом *x*

Фазовые диаграммы



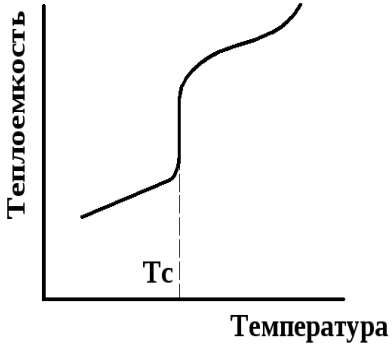
Как будут выглядеть термограммы при разном содержании Zn?

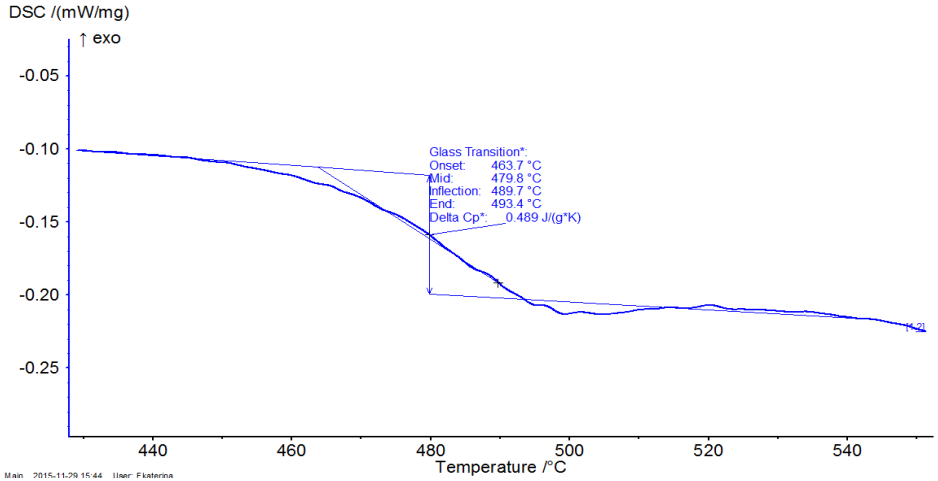
Стеклование

Стеклование

- Не является **фазовым переходом**
- **Зависит** от скорости нагрева, скорости охлаждения из расплава (температурная предистория)
- Есть **несколько определений температуры** этого перехода
  - указывают начало и конец перехода
  - Серединная температура
  - Фиктивная температура

Стеклование





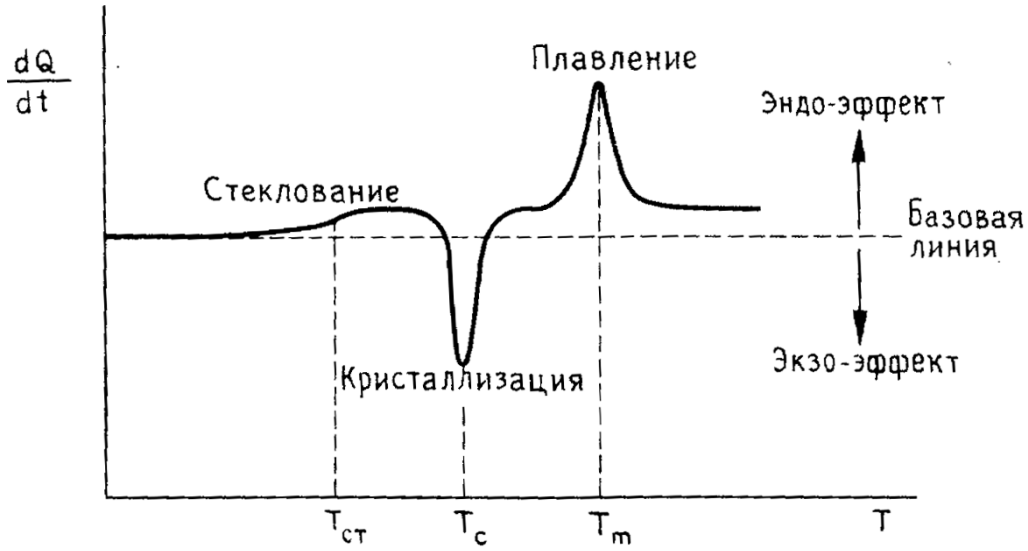
H=const при T=Tg, а Δc_p не 0!

Фиктивная Tg рассчитывается из этого свойства

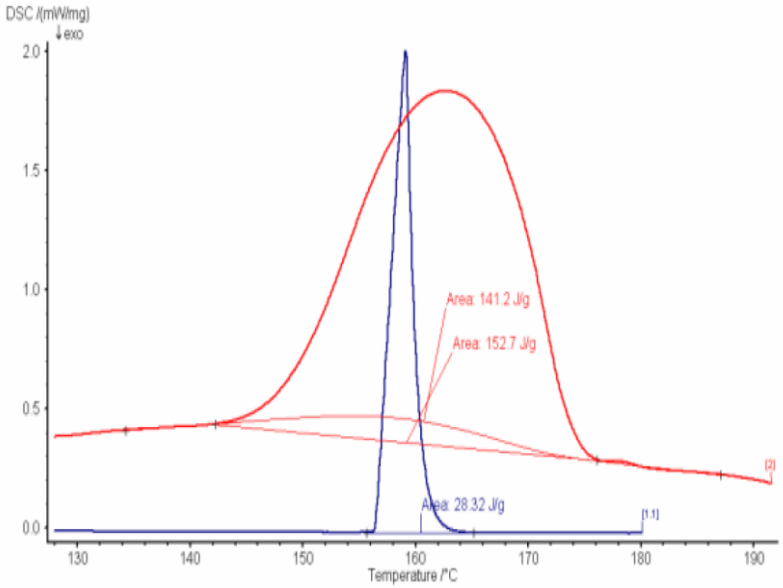
- Температура, полученная из изменения теплоемкости (ДСК) **может не совпадать** с величинами, полученными при определении вязкости, изменения сжимаемости/удлинения

Степень кристалличности

Почему это оценка не является строго корректной с точки зрения термодинамики?



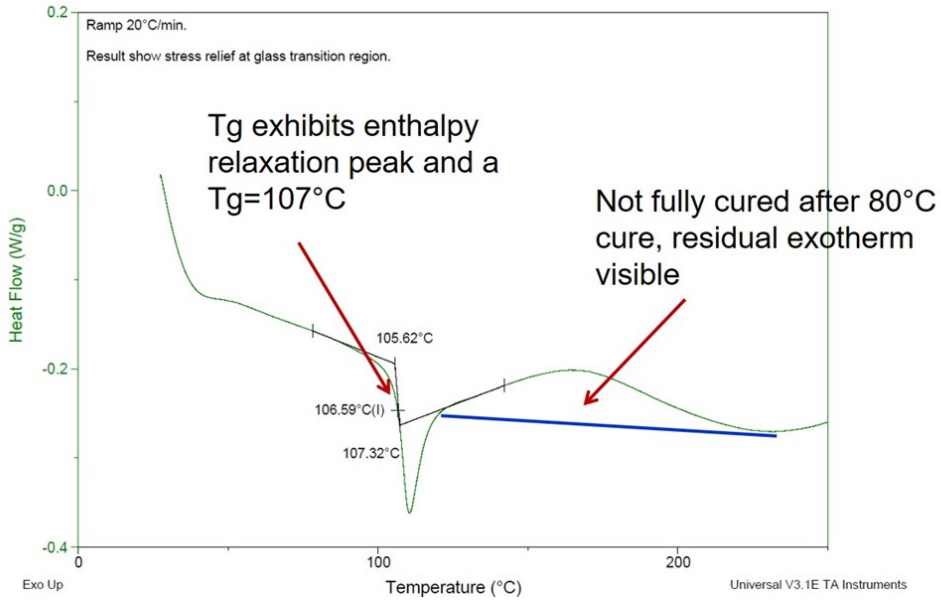
Степень кристалличности, % = $(Q_m-Q_{cr})/\Delta_m H(100\%\ \text{кристалличность})*100$



Химические реакции

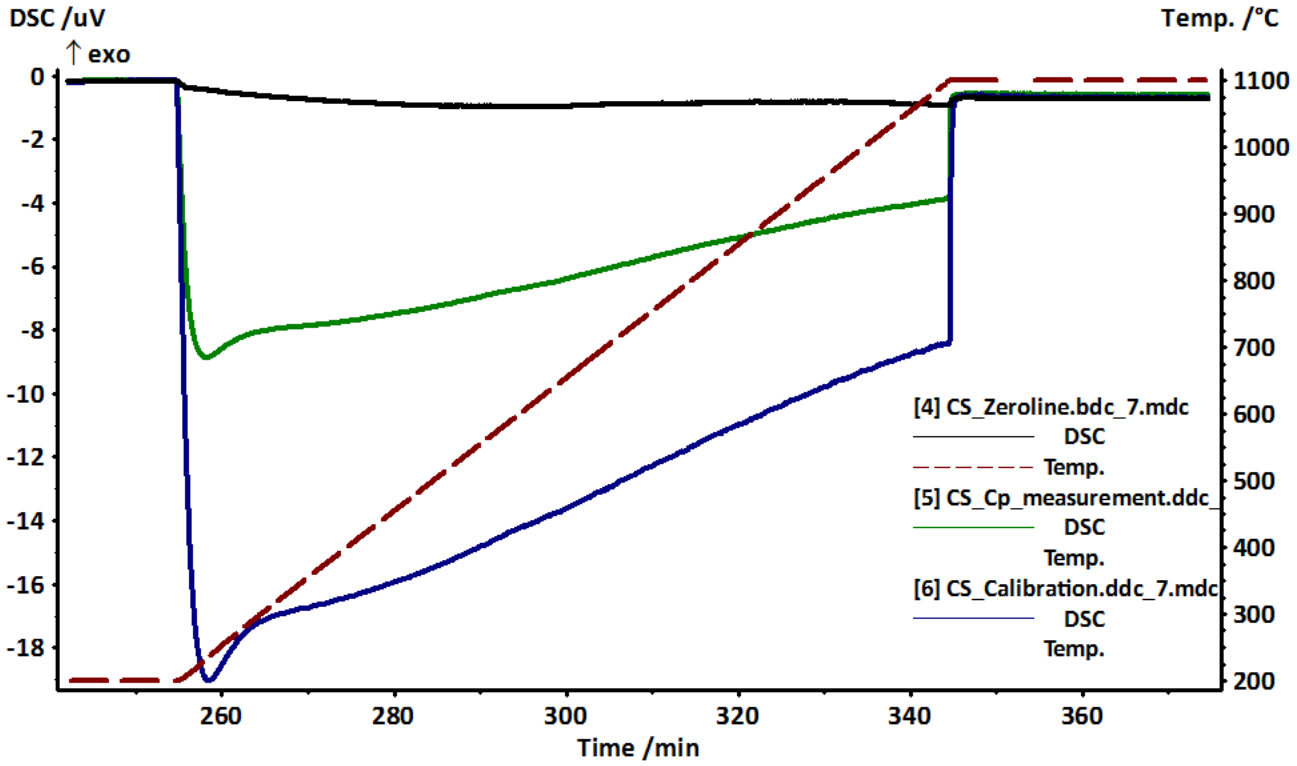
Метод ДСК для химических реакций

- Энтальпию образования/реакции этим методом определить **нельзя**
  - Если есть газообразные продукты/реагенты
  - Если невозможно определить теплоёмкость продуктов (например, они стеклуются)
  - Если реакция протекает не до конца/ не стехиометрическая
- В остальных случаях можно сделать **оценку** энтальпии образования/реакции



Химическая реакция или ФП?

- Есть **изменение массы** – химическая реакция
- **Необратимо** – химическая реакция ИЛИ переход из метастабильной/неравновесной фазы в равновесную (не воспроизводится при циклировании)
- Если не смесь, а индивидуальное соединение – ФП не будет зависеть от скорости **нагрева** (на охлаждении это утверждение неверно. Почему?)
- Фазовый переход I рода vs II рода – если есть гистерезис нагрев – охлаждение, **скорее всего** I рода. Однако по форме сигнала ДСК не всегда можно утверждать, это **изменение теплоёмкости** или **выделение тепла.** Требуется уточнение **структурными методами (РФА, РСА)**



Теплоёмкость

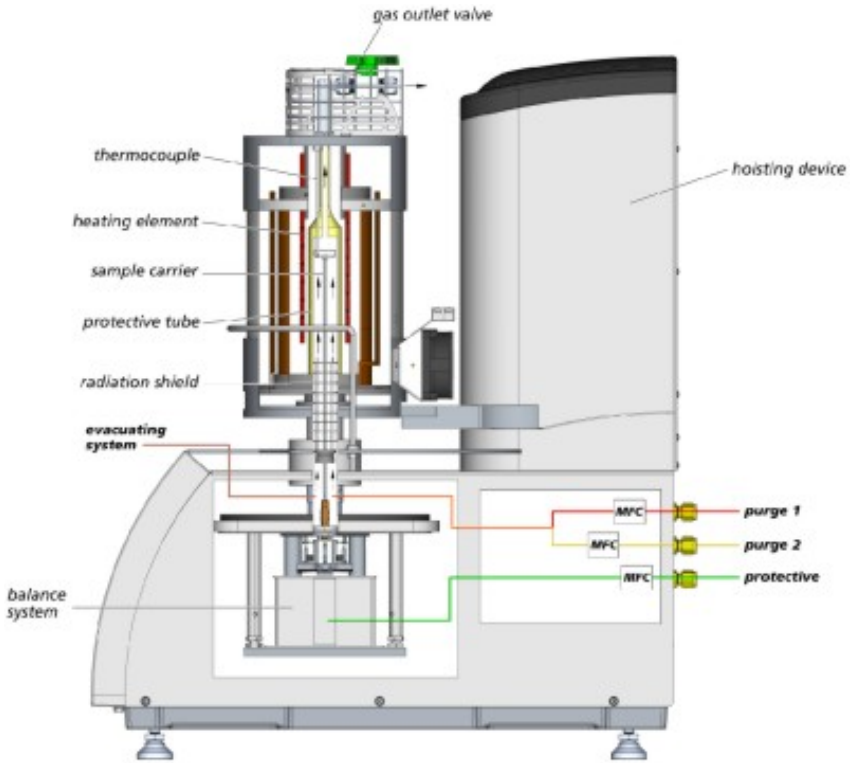
Теплоёмкость

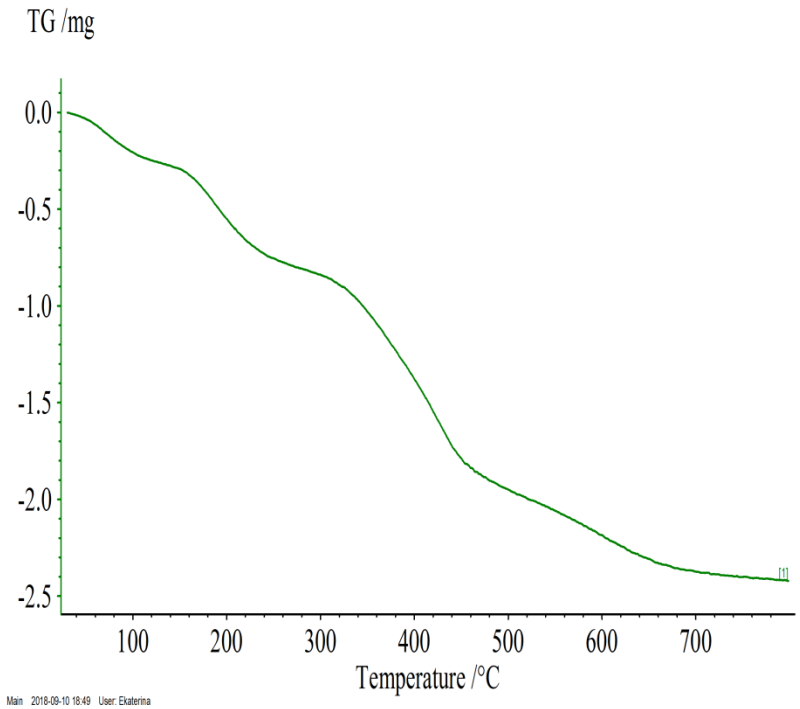
DSC vs. Адиабатическая калориметрия

- **Дешевле**
- **Быстрее**
- **Меньше навески (20-40 мг vs. 1-2 г)**
- Температурный диапазон (120 K – 1200 K) vs. (4 K – 300 K)
- Погрешность (3-7%) vs. (0.5-1.5%)

Источник ошибок

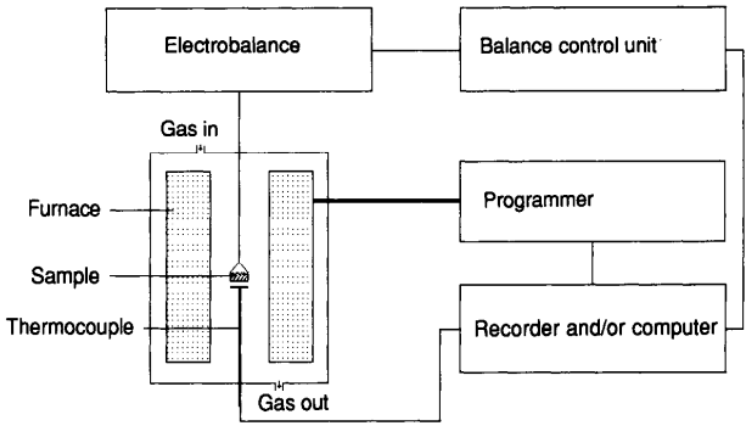
- Изменение положения тигля в ячейке
- Различие теплофизических характеристик образца и сштандарта
- Отличие средней температуры образца от измеряемой температуры
- Дрейф нулевой линии (ASTM E-1269: T^W7 – TY[< 200°C, β = 5 ÷ 20°/мин)

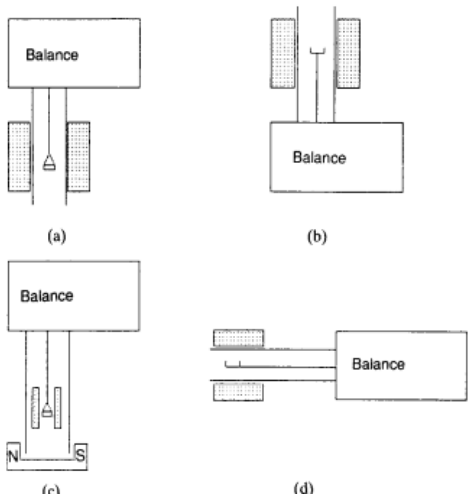


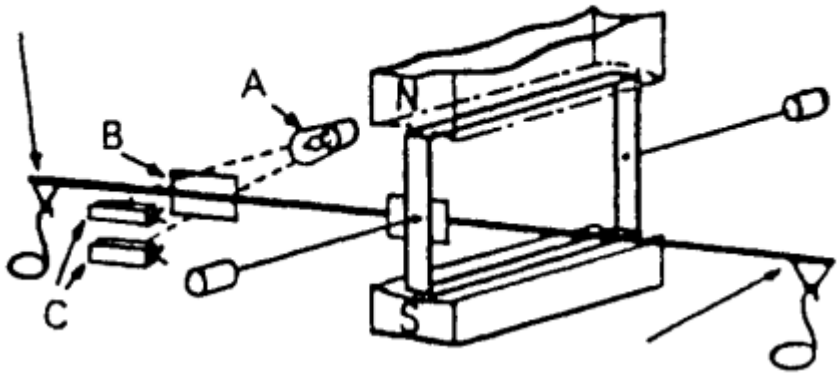


Термогравиметрия

Устройство прибора







Процессы

- **Химические реакции**

– Термическое разложение

– Старение материалов

– Окисление

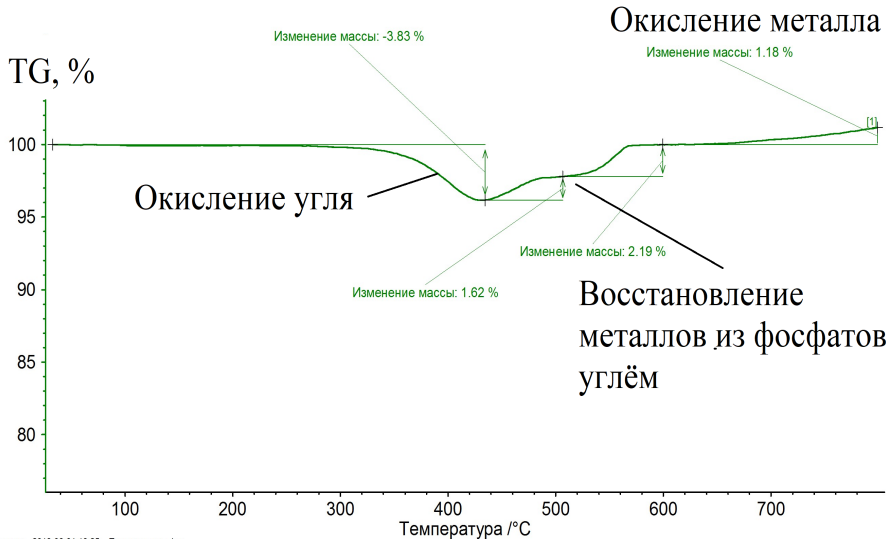
Возможен термокинетический анализ

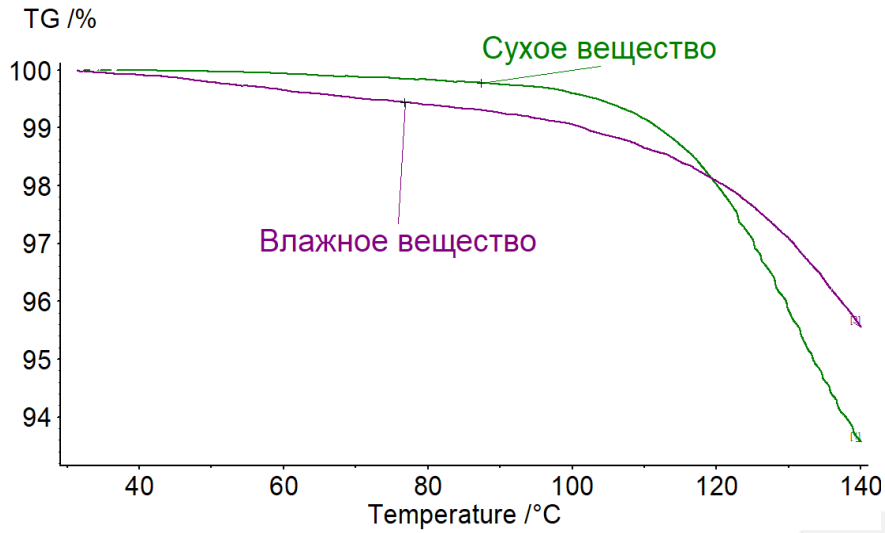
- **Физические процессы**

– Испарение воды или другого растворителя

– Сублимация

– Адсобрция / десорбция





Что влияет на результат?

Факторы, связанные с прибором:

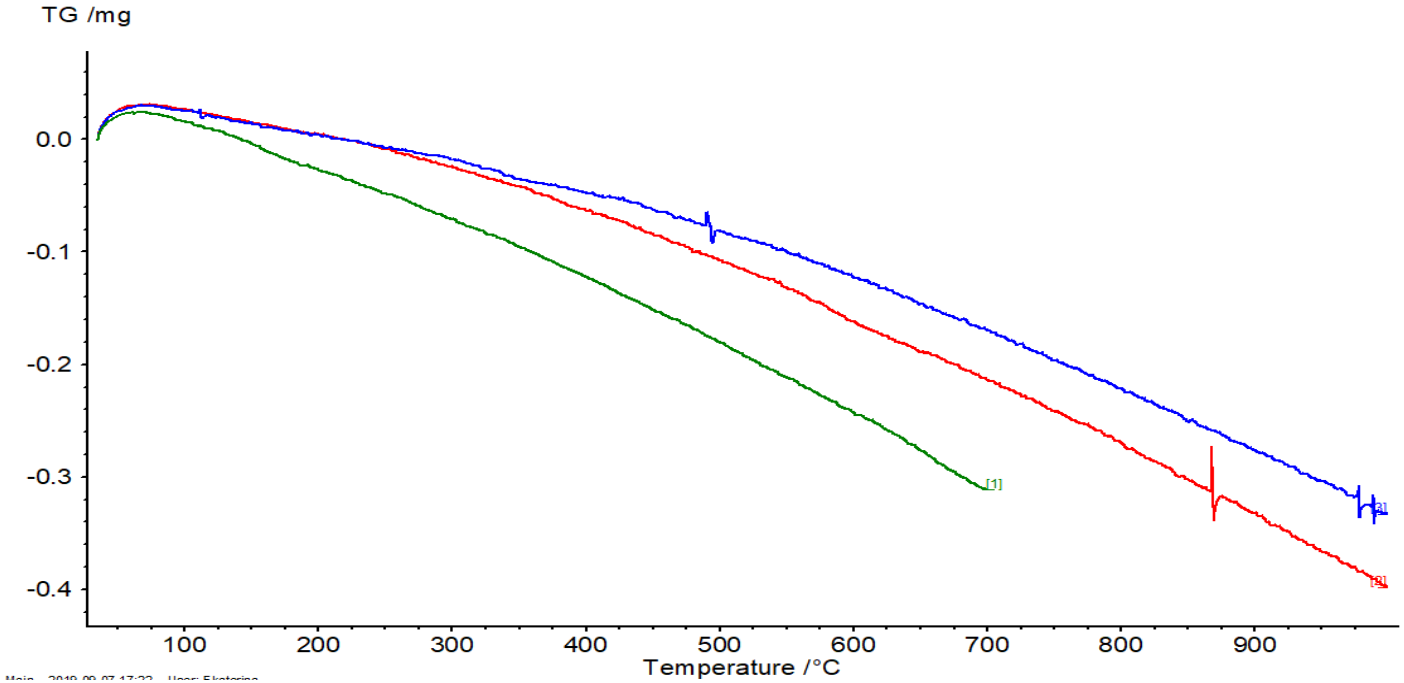
–Скорость нагрева
–Форма держателя образца, печи и контейнера для образца
–Атмосфера печи
–Чувствительность записывающего устройства
–Химический состав материала контейнера для образца

Факторы, связанные с образцом:

–Масса
–Состав
–Растворимость в нём выделяющихся газов
–Размер частиц и плотность упаковки
–Теплота реакции
–Теплопроводность

Побочные процессы

- Все перечисленные для загрязненного тигля (хим. реакция. испарение)
- Изменение выталкивающей силы в зависимости от температуры условий съемки
- Сигналы, связанные с устройством прибора (скачки напряжения, сильный удар по поверхности, где установлены весы)



Атмосфера

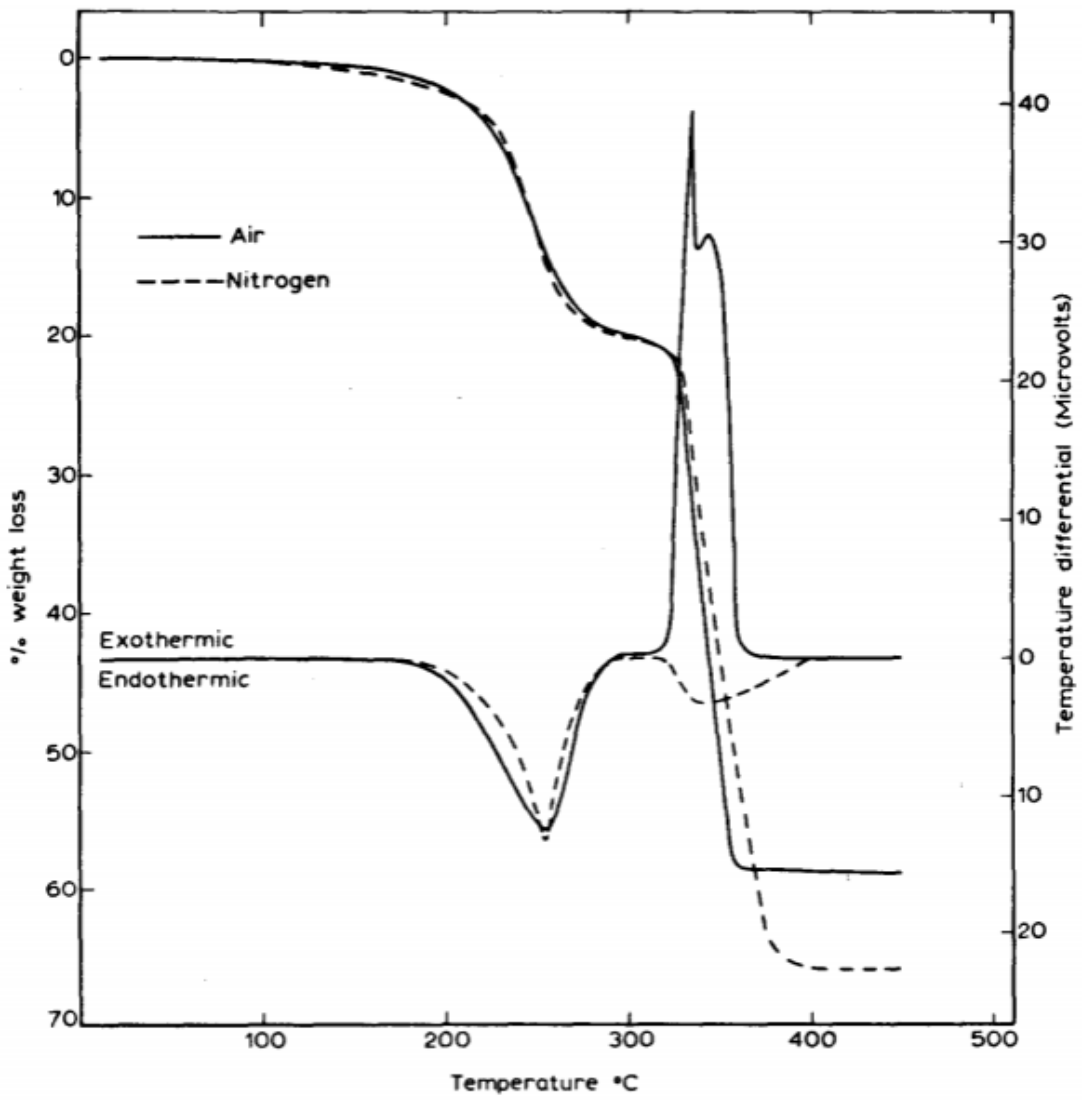


Fig. 2. DTA and TGA of nickelous oxalate dihydrate in air and nitrogen.

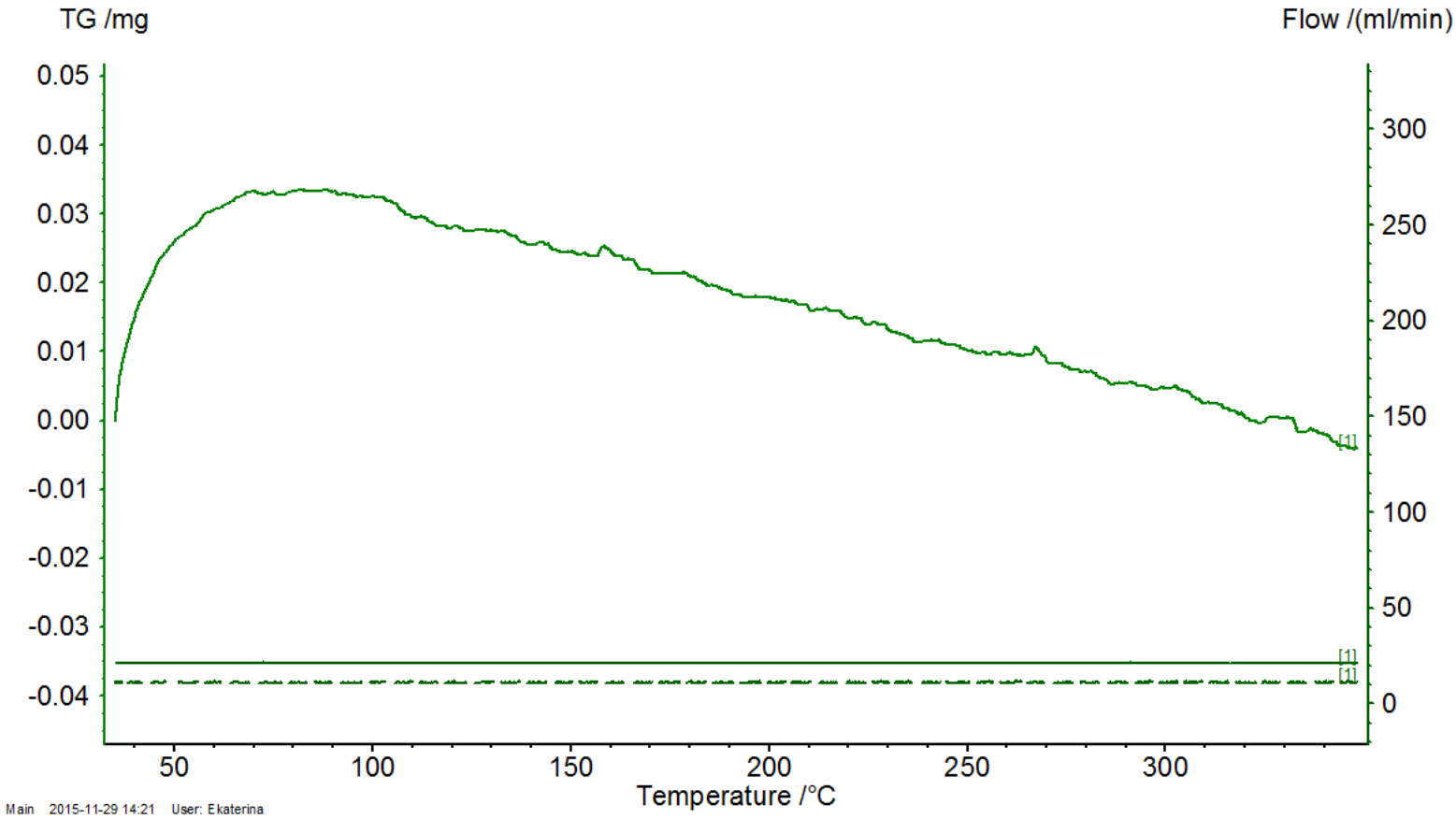
Разложение NiC_2O_4

Пунктир – N_2

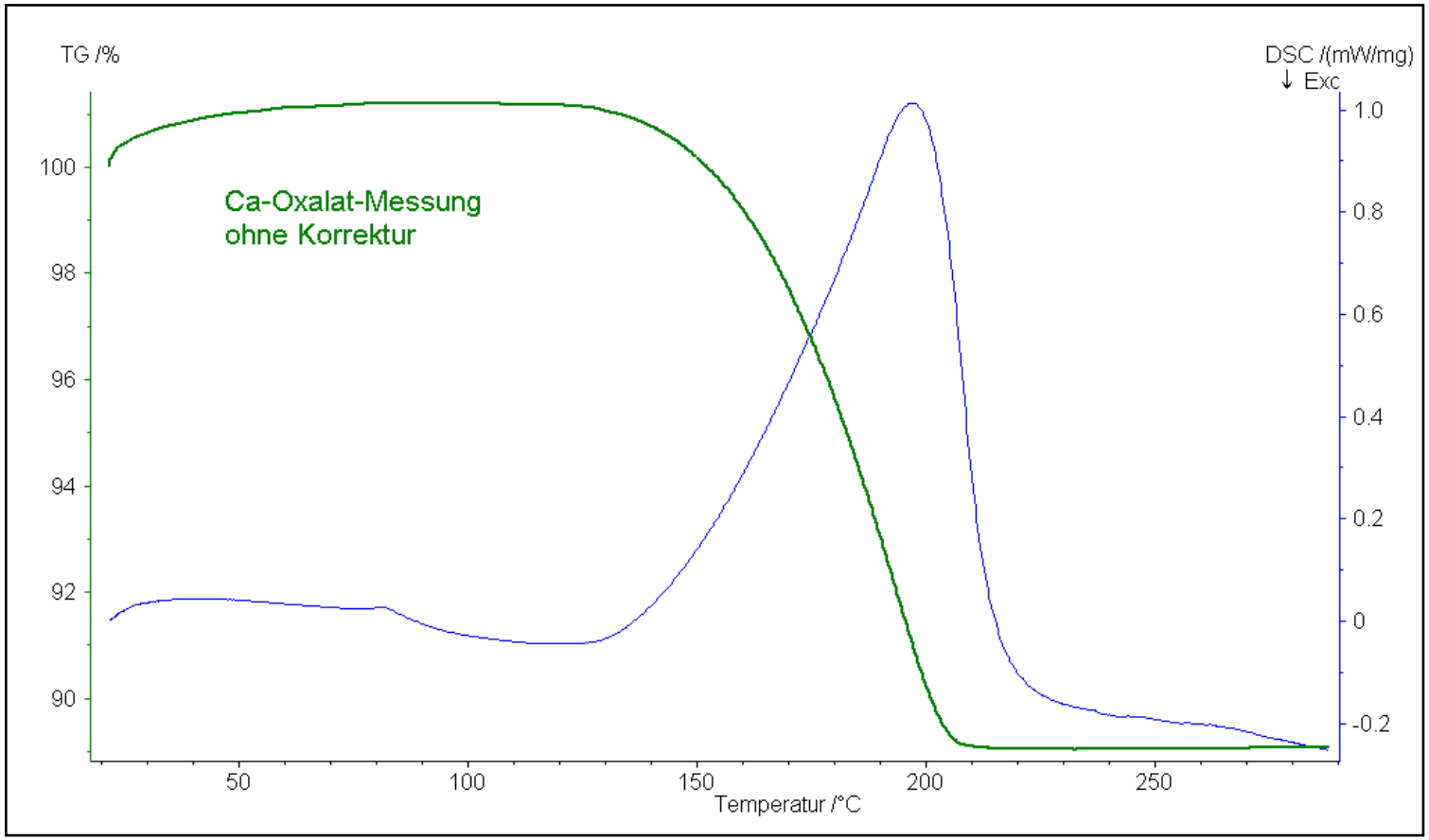
Сплошная-Воздух

10.1016/0022-1902(68)80396-3

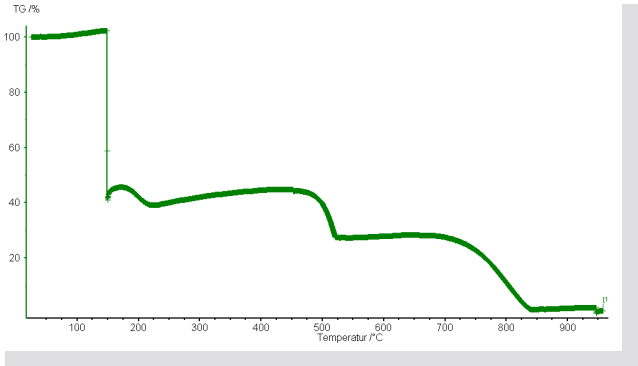
Базовая линия



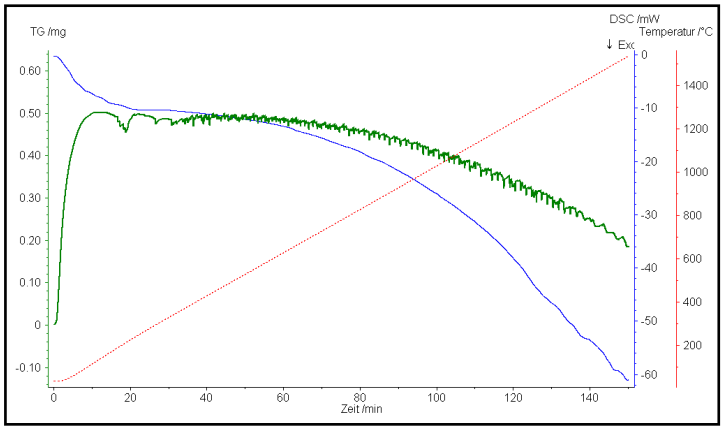
Съемка без базовой линии



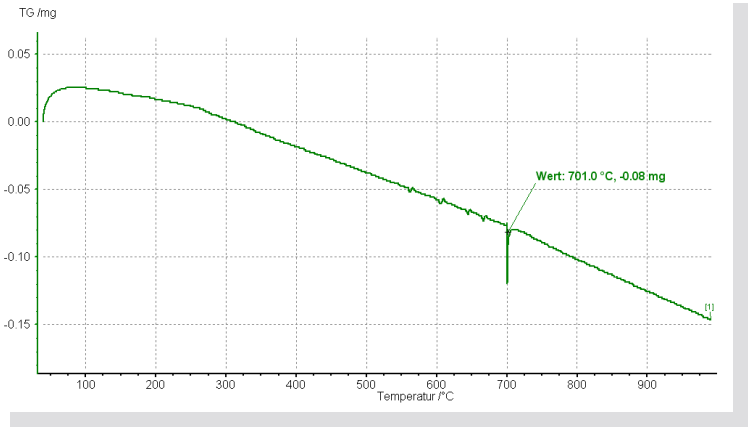
Артефакты ТГ



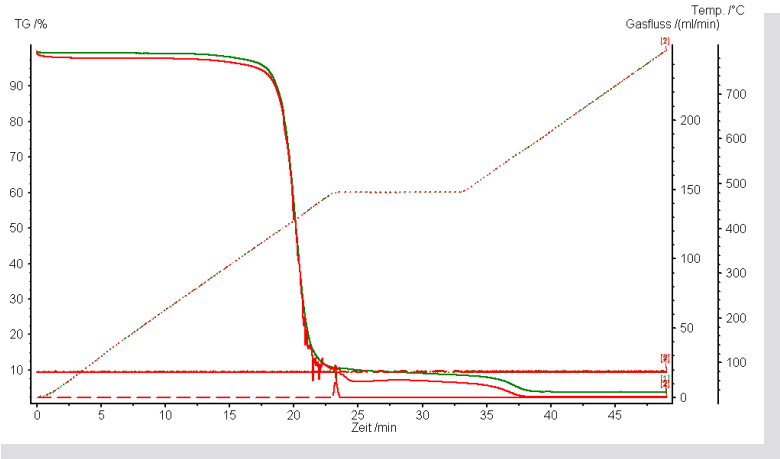
Мех. колебания во время измерения («хлопнул дверью»)



Колебания давления в комнате



Смена потока газа во время измерения. Либо скачок напряжения в сети

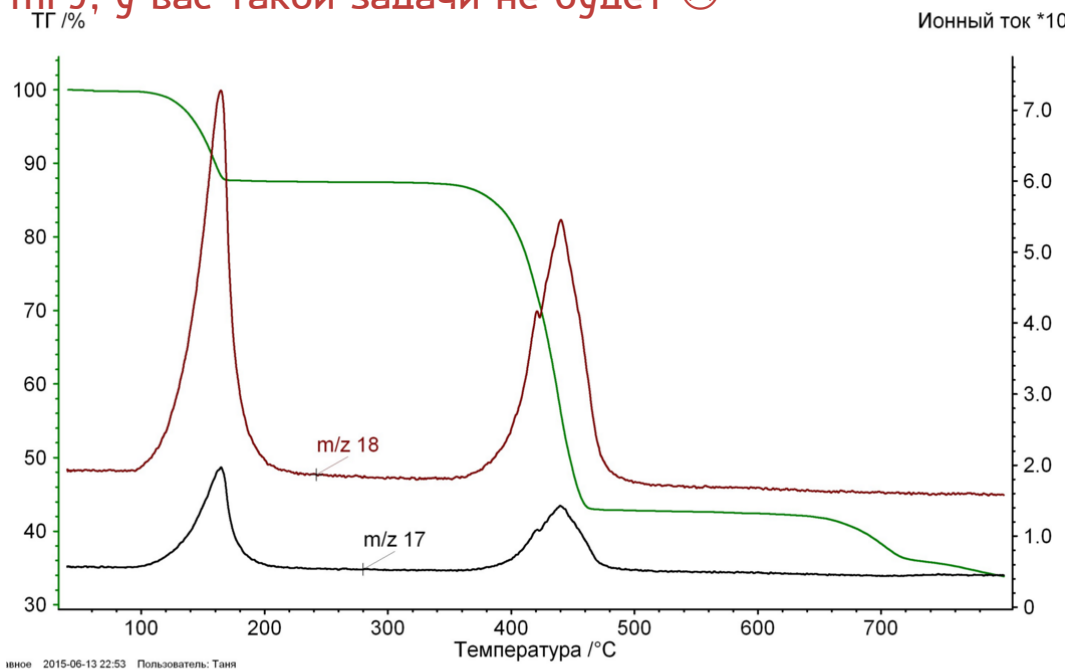


Забился клапан, отводящий газ

Анализ отходящих газов

Масс-спектрометрия

Есть в ЦКП МГУ, у вас такой задачи не будет ☹



ивное 2015-06-13 22:53 Пользователь: Таня

рибор	Файл	Дата	Код образца	Образец	Масса/мг	Сегмент	Диапазон	Атмосфера
ГА 409 PC/PG	03667_Z_10_800-30_Air+MS.ngb-dsv	2015-06-13	03667	Z	12,852	1/1	40/10.0(К/мин)/800	AIR(80/20)/30 / ARGON/--- / ARGON/10
MS 403	03667_z_m17.00_s1.imp	2015-06-13	03667_z	Масса 17.00		1/1	40/10.0(К/мин)/800	
MS 403	03667_z_m18.00_s1.imp	2015-06-13	03667_z	Масса 18.00		1/1	40/10.0(К/мин)/800	

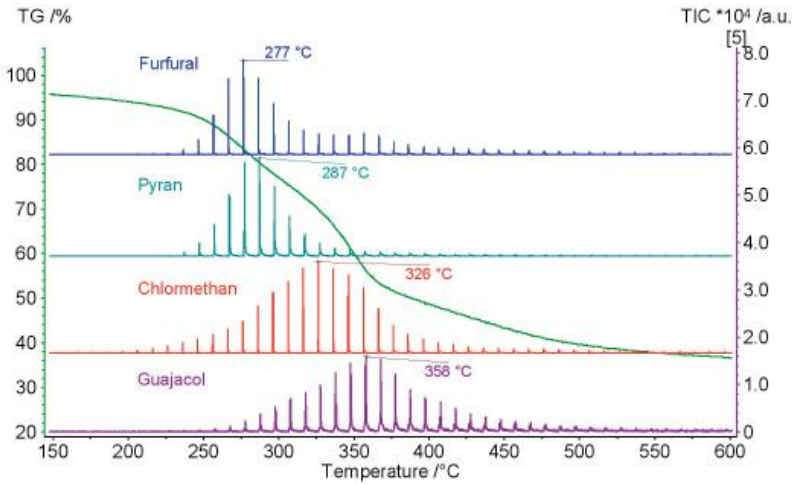
Вывод результатов:по выбранным массовым числам на весь температурный интервал; можно предварительно просканировать по диапазон массовых чисел

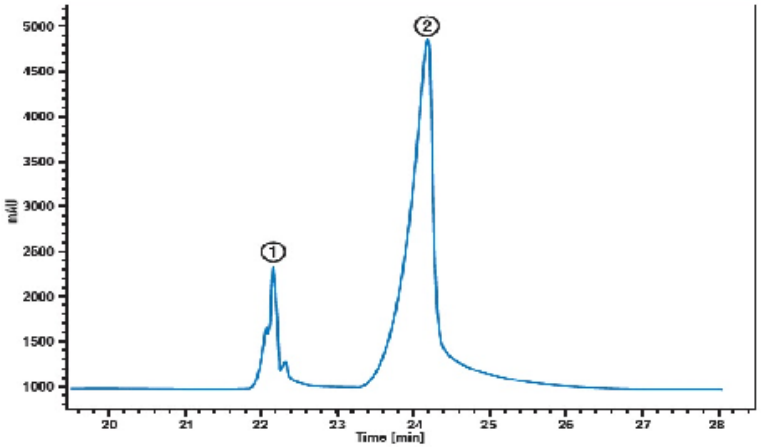
+Принцип МС позволяет быструю запись, масс-спектры доступны для всех температур
-Капилляр греется до 290°C , если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

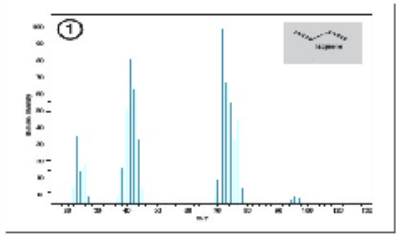
Хромасс

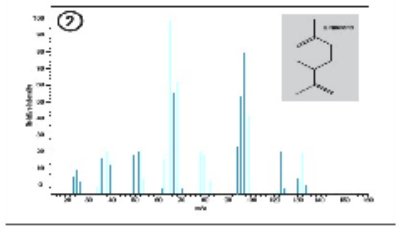
Есть в Петербурге, у нас сейчас нет ☹

Но детали от него остались









+Раздельно определяется состав смеси газообразных продуктов в конкретный момент времени

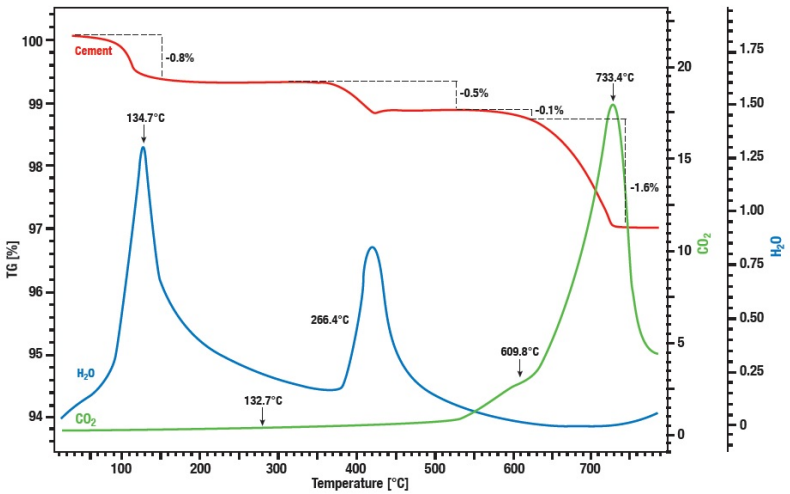
-Хроматографы позволяют хранить не более 20 набранных петель = 20 проанализированных температур

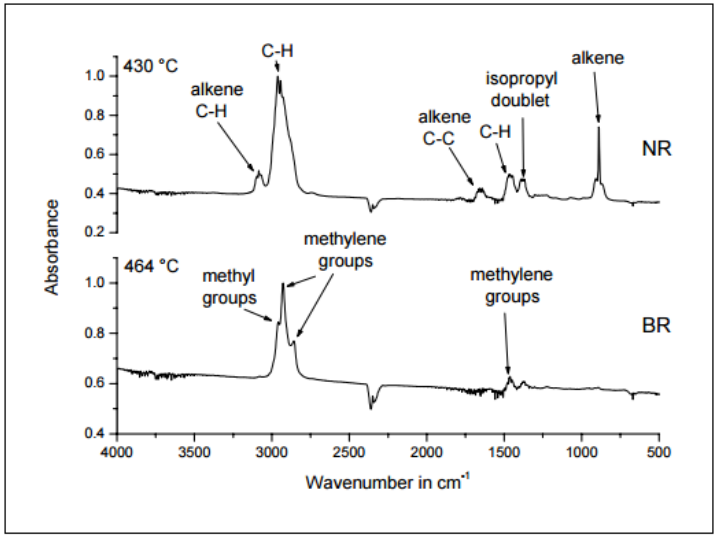
-Колонки хроматографов набиты адсорбентом под конкретную задачу

-Капилляр греется до 290°C , если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

ИК спектры

Есть в Петербурге, у нас нет ☹





Ожидание (тестовый случай у Linseis, летят вода и CO_2 по отдельности, ИК спектр от одного соединения)

Реальность (смесь продуктов при разложении органики в газовой фазе, неоднозначность трактовки)

Вывод результатов:по выбранным длинам волн на весь температурный интервал, либо спектры при конкретных температурах

+FTIR позволяет быструю запись, спектры доступны для всех температур
-В случае сложной смеси продуктов усложняется трактовка результатов
-Капилляр греется до 250°C, если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

Производители оборудования

Производители термооборудования

- **Mettler Toledo**
- **Netzsch**
- **PerkinElmer**
- **Setaram Instrumentation**
- **TA Instruments**
- Shimadzu
- Linseis Thermal Analysis
- Microcal/Malvern Instruments

Или зачем это знать? У большинства из производителей есть свои решения, которых нет у конкурентов. Калориметры Тиана-Кальве производят только Setaram, ДСК с компенсацией мощности – преимущественно PerkinElmer

Вебинары производителей оборудования

- https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/meroprijatija-seminary/#!/ru/meroprijatija-seminary/

- http://www.setaram.ru/application-notes

Практическое применение термоанализа

Пробоподготовка

- Тщательное взвешивание (±0.01 мг)
- Тепловой контакт между образцом и сенсором
- Репрезентативность пробы
- Инертность к материалу тигля и газовой атмосфере

Термодинамика

Входит в рамки этого практикума:

- Экспериментальное построение бинарных фазовых диаграмм
- Определение высокотемпературной теплоёмкости (где не работает адиабатика)
- Определение параметров фазовых переходов чистых веществ…
- …и доказательство, что вещество - чистое

Не входит в рамки этого практикума (но можно обсудить в свободное время):

- Определение теплоты реакции (есть некоторые сложности)
- Экспериментальное построение тройных фазовых диаграмм
- Почему нельзя определять давление пара методом ТГ

Адсорбция, кинетика и катализ

Входит в рамки этого практикума:

•Безаприорная термокинетика на базе ТГ

Не входит в рамки этого практикума (но можно обсудить в свободное время):

•Использование результатов ДСК для термокинетики

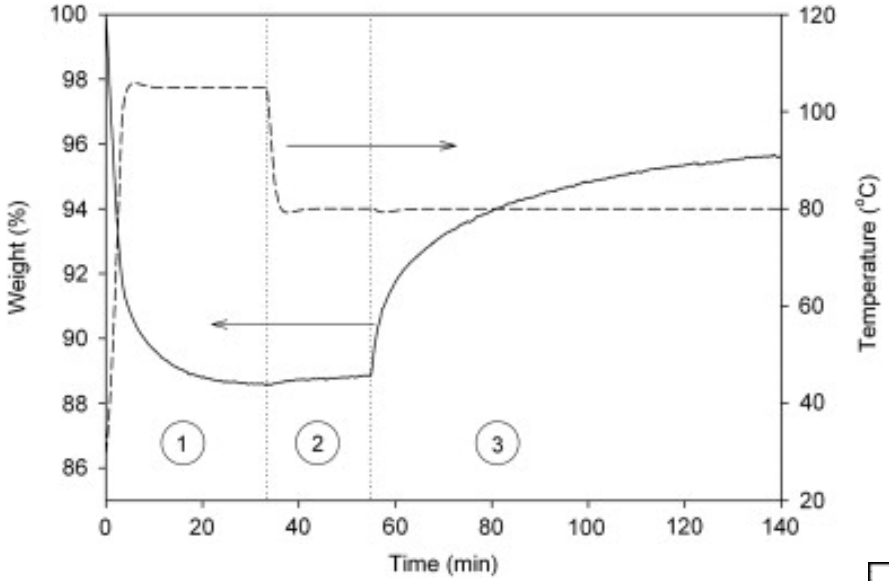
•Модельобусловленная термокинетика

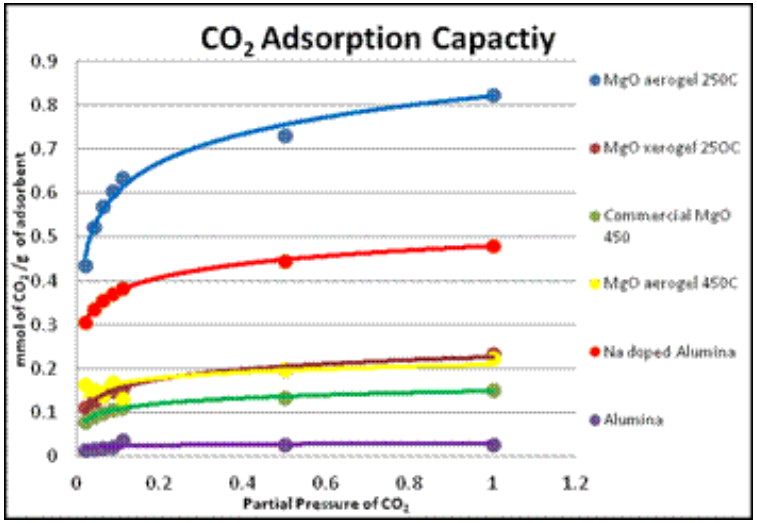
•Экспериментальное построение тройных фазовых диаграмм

•Построение изотерм адсорбции-десорбции (требует сильно видоизмененного оборудования и подбора смесей газов)

•Политермы адсорбции-десорбции

Пример. Адсорбция CO_2





- Пищевая химия
  - Выявление фальсификатов
  - Подбор условий хранения
  - Улучшение «текстуры»
- Производство стройматериалов
  - Отвердевание цементов, эпоксидных смол и т.д.
  - Формовка стекол (пластовых, стекловолокна, стеклокерамики)
  - Кинетика деградации и коррозии
  - Энергосберегающие материалы
- Производство полимерных материалов
  - Аттестация образцов
  - Подбор условий формовки
- Фармацевтика
  - Чистота действующего вещества
- Нефтехимия
  - Температуры замерзания фракций
  - Окислительный тест
- Металлургия
  - Подбор сплавов и условий их термобработки

Промышленность

Пищевая химия

Пример 1. Плавление шоколада

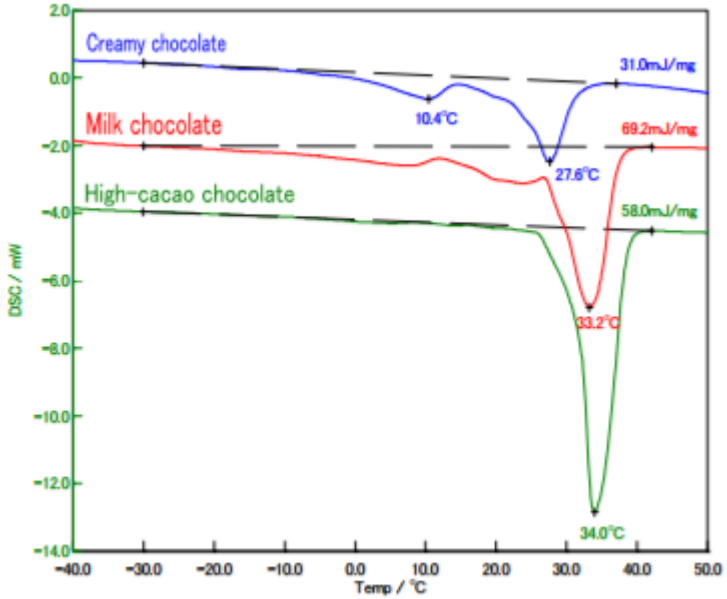


Figure 1 DSC curves for Chocolate (1st Run)

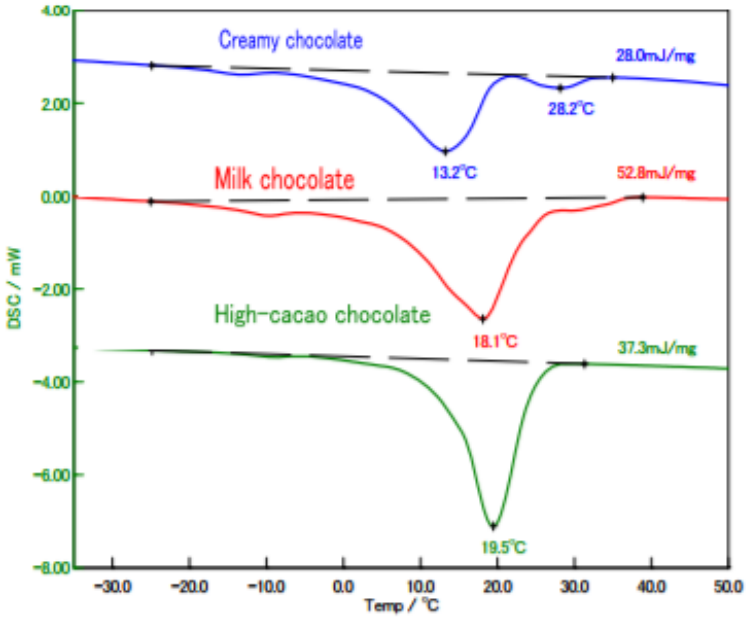


Figure 2 DSC curves for Chocolate (2nd heating)

А ещё любят подделывать мёд ☹

Фазовые переходы какао-масла

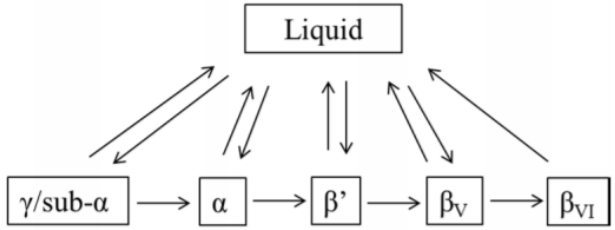
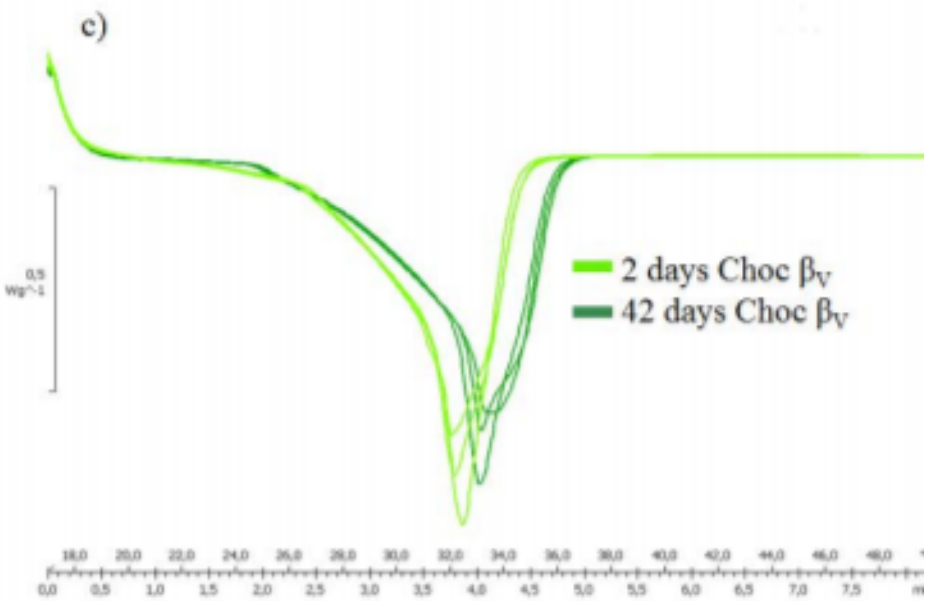
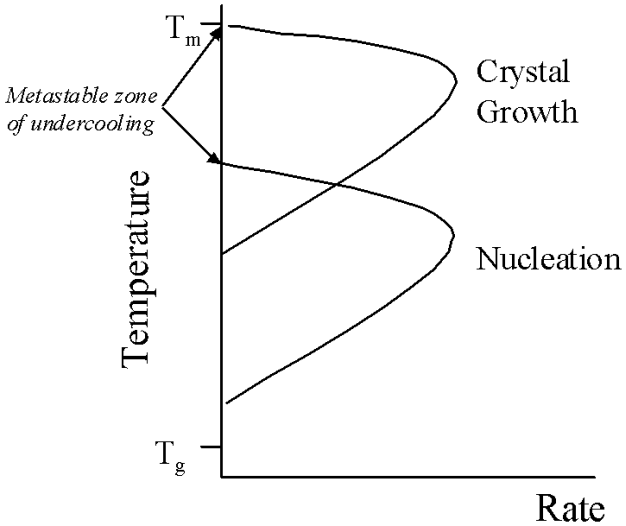


Figure 3. Schematic view of solid-solid phase transitions and melt-mediated phase transitions in cocoa butter. Adapted from (Lechter, 2009).

Table 1. Melting points and nomenclature of polymorphic forms reported in the literature.

Phase	Polymorph	(Wille & Lutton, 1966)	(Timms, 1984)	(Coultate, 2009)	(Lechter, 2009)
I	γ	17.3	17.3	~-5	17.3
II	α	23.3	23.3	~5	23.3
III	β'	25.5	25.5	25.5	25.5
IV	β'	27.5	27.5	27.5	27.3
V	β	33.8	33.8	33.8	33.8
VI	β	36.3	36.2	36.3	36.3





Пример 2. Плавление масла

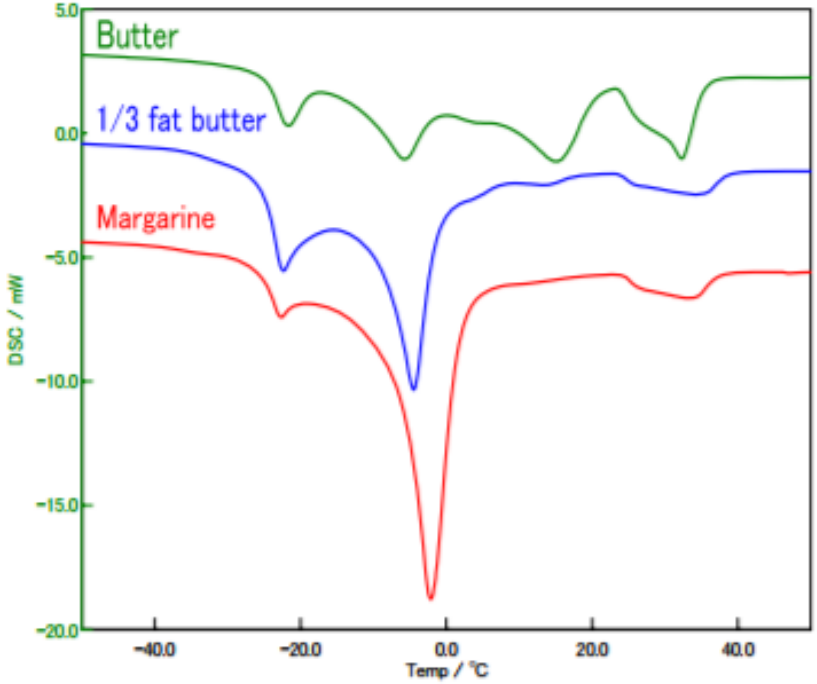
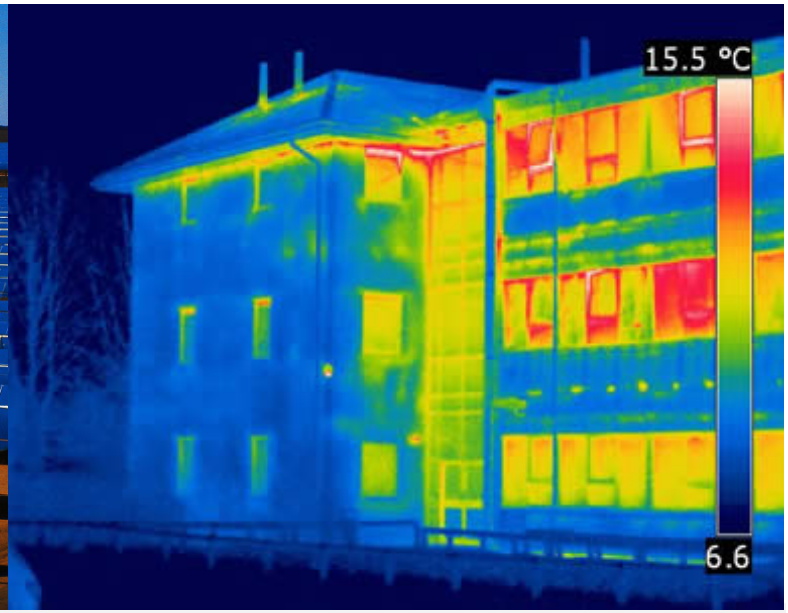


Figure 5 DSC curves for Butter, Margarine and 1/3 fat butter



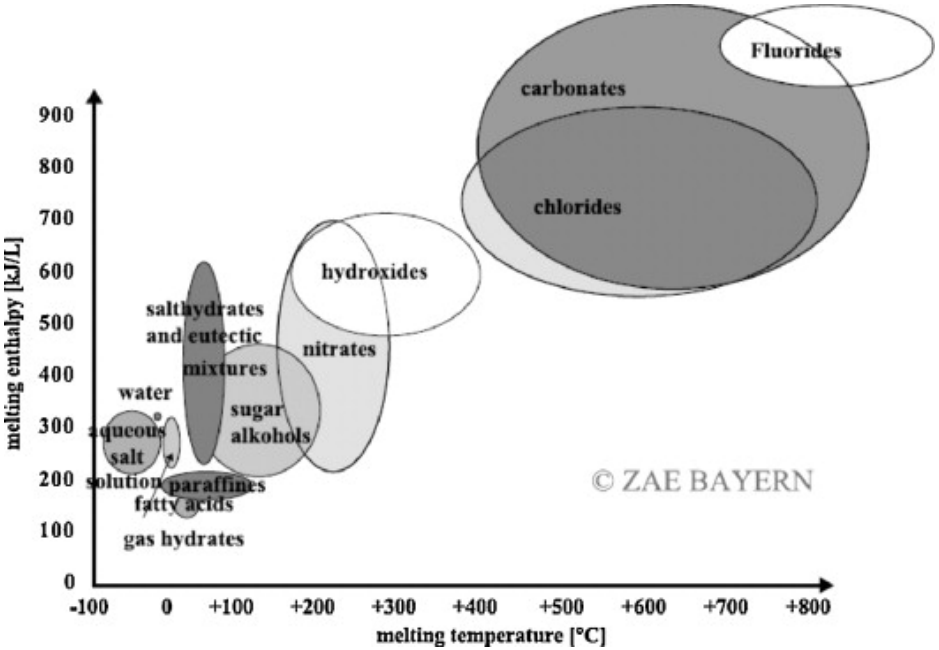
Энергосберегающие материалы

Материалы с высокой теплоемкостью

Задача «Теплоёмкость»

Material	Temperature Range (°C)	Density - ρ - (kg/m³)	Specific Heat - c_p - (J/kg°C)	Energy Density (kJ/m³ °C)
Aluminum	max. 660	2700	920	2484
Brick		1969	921	1813
Cast Iron	max. 1150	7200	540	3889
Concrete		2305	920	2122
Draw salt - 50% $NaNO_3$- 50% KNO_3) (by weight)	220 - 540	1733	1550	2686
Granite		2400	790	1896
Liquid Sodium	100 - 760	750	1260	945
Molten Salt - 50% KNO_3 - 40% $NaNO_2$ - 7% $NaNO_3$ (by weight)	142 - 540	1680	1560	2620
Therminol 66	-352	750	2100	1575
Water	0 - 100	1000	4190	4190

Phase change materials



Задача «Фазовые диаграммы»

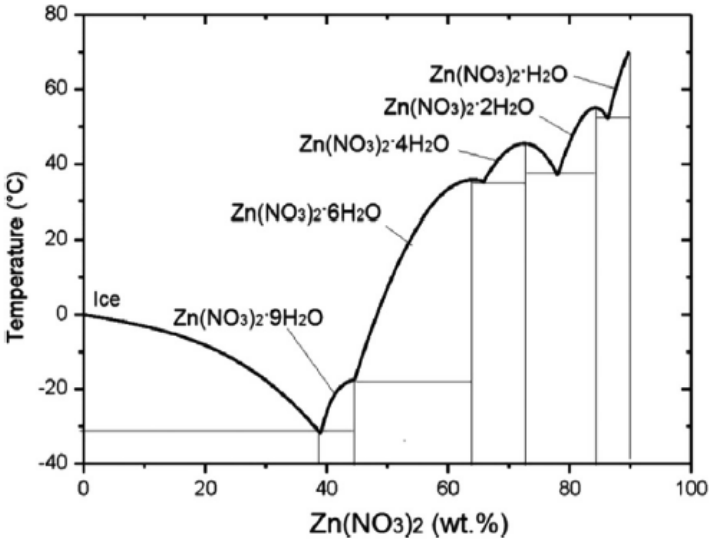
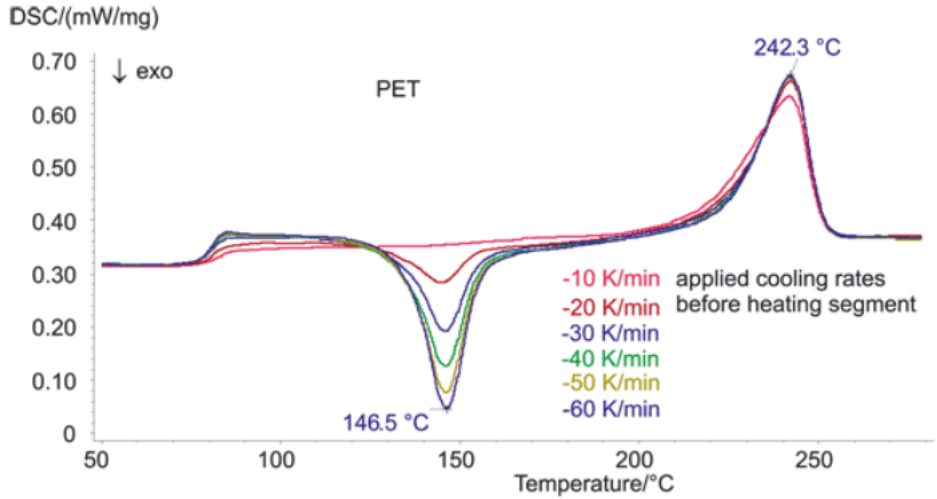
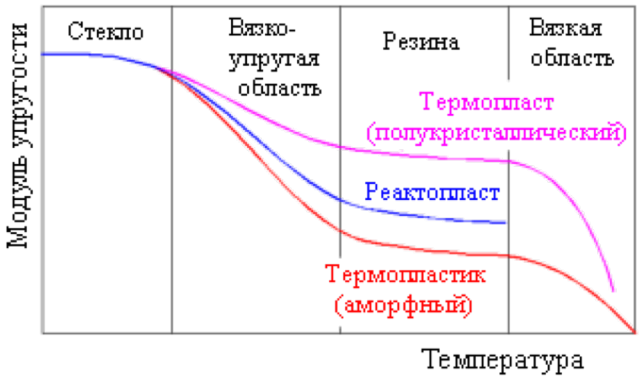


Fig. 17. Phase diagram of zinc nitrate–water system.

Полимеры и стекло

Полиэтилен

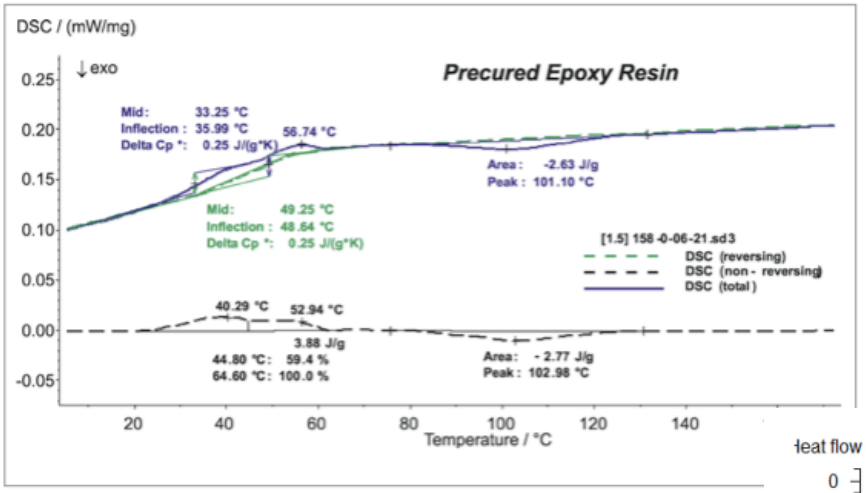




https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie/polimery/polimery-poliehtilen-peh/

Задача «стеклование»,
определение степени кристалличности

Отвердевание эпоксидных смол



Задачи «стеклование» и «термокинетика» (здесь по ДСК)

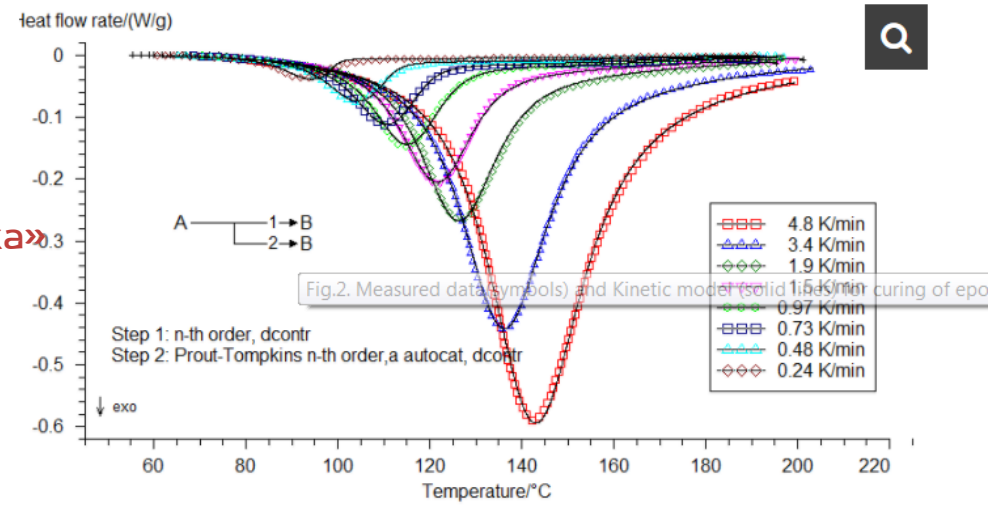
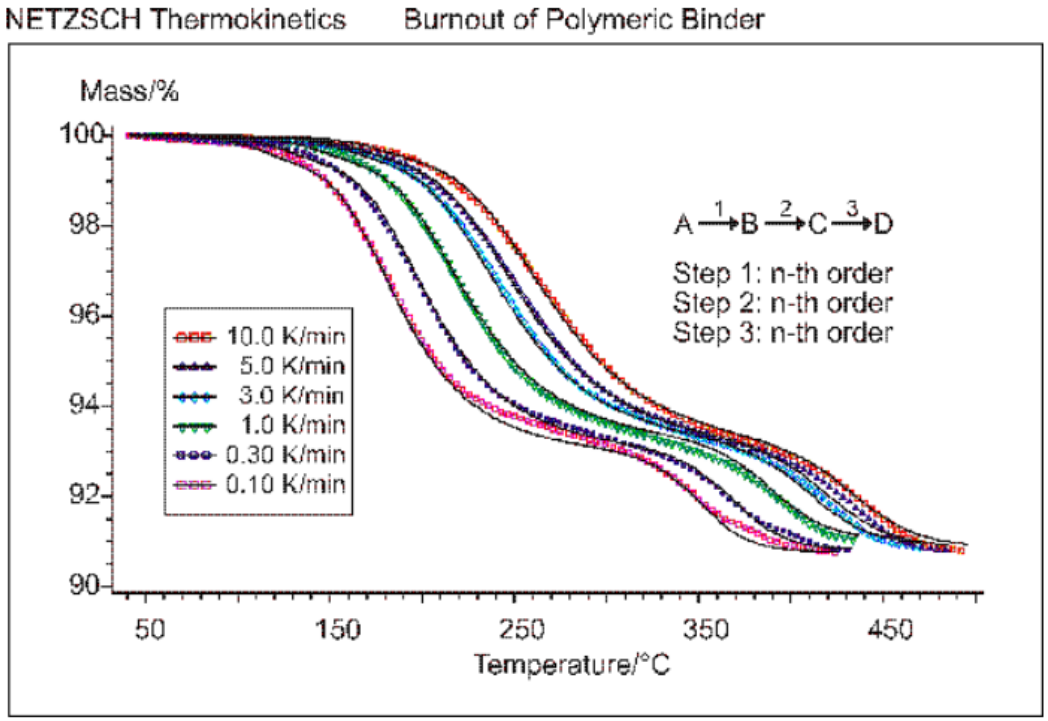


Fig.2. Measured data(symbols) and Kinetic model (solid lines) for curing of epoxy resin with diffusions control.

https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie

Выгорание полимерного связующего



Задача «термокинетика» (на основе ТГ)