Термический анализ

Александр В. Дзубан

alex.dzuban (at) gmail.com

Структура блока «Методы ТА»

I. Лекция

II. Задачи:

   i. Измерение параметров стабильности стандартных веществ и калибровка приборов ДСК

   ii. Определение чистоты образца методом ДСК

   iii. Применение метода ДСК для построения фазовых диаграмм бинарных систем

   iv. Определение температуры стеклования полимеров

   v. Измерение теплоёмкости веществ методом ДСК

   vi. Термокинетический анализ по данным ТГА и ДСК

III. Коллоквиум

IV. Сдача задач

Материалы курса

СДО

https://sdo.chem.msu.ru/course/view.php?id=672

Сайт НИЛ химТД

https://td.chem.msu.ru/study/specialcourses/specprac-ta/

Часть I

Методы и теоретические основы

Термический анализ – это…

группа методов физико-химического анализа, в которых изменение какого-либо параметра системы регистрируется как функция температуры или времени при проведении температурной программы.

Параметры:

- масса образца;
- температура образца;
- количество выделяемого или поглощаемого образцом тепла;
- объём выделяемого газа;
- механические характеристики (длина образца, его объём, деформация под нагрузкой);
- электрические свойства (электропроводность или электрическое сопротивление);
- световая энергия;
- радиоактивность…

Методы термического анализа

Дифференциальный термический анализ *Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА/ДСК)*	Фазовые переходы, температуры переходов, изменение энтальпии, удельной теплоемкости -180 … 2400°C	Анализ выделяющихся газов (АВГ)
Термогравимерия (ТГА) *Синхронный термический анализ* *(СТА = ТГА + ДСК)*	Изменение массы из-за разложения, выделения газов или взаимодействия с атмосферой -150 … 2400°C	
Термомеханический анализ *(DIL, TMA, DMA, RUL, HMOR)*	Изменение размеров, деформации, вязко-эластичные свойства, фазовые переходы, плотность -260 … 2800°C	
Измерение теплофизических свойств *(TCT, HFM, GHP, LFA)*	Температуропроводность, теплопроводность, транспортные свойства -125 … 2800°C	
Адиабатическая калориметрия *(ARC, MMC, APTAC)*	Фазовые переходы, изотермическая/ сканирующая калориметрия, термическая стабильность, поведение реакции комн. … 500°C	
Диэлектрический анализ *(DEA)*	Ионная вязкость, поведение при отверждении, диэлектрические свойства комн. ... 400°C	

Термогравиметрия (ТГ)

Термогравиметрия

- измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева)

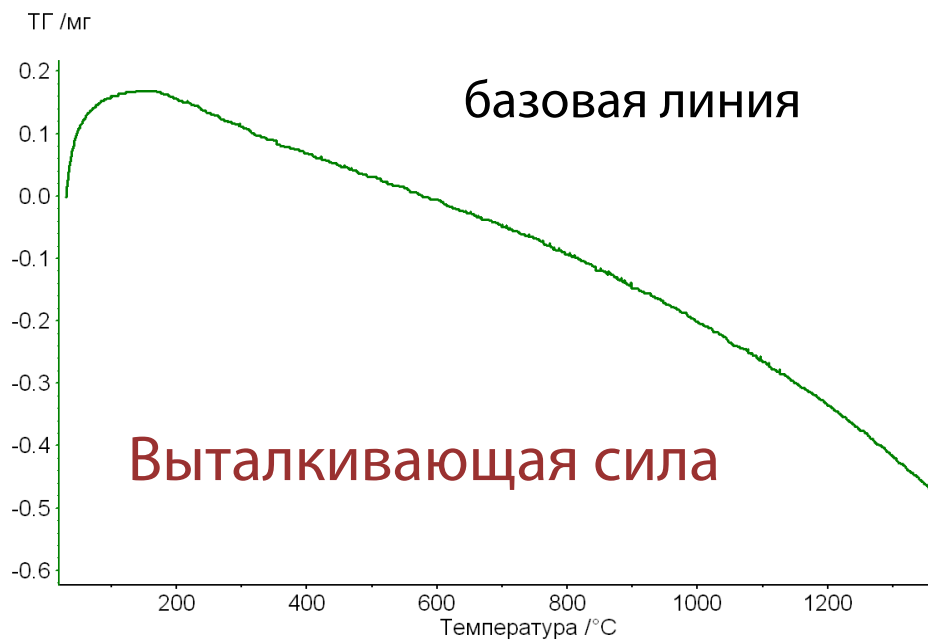
(ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006)

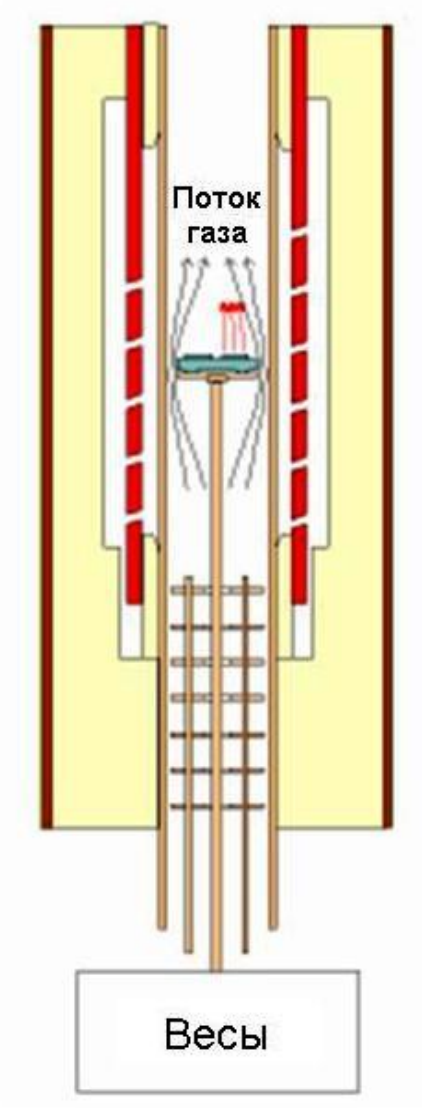
Варианты:

- Динамическая: *T* изменяется с постоянной скоростью
- Изотермическая: *T = const*
- Квазистатическая: *m = const* при данной температуре
- Hi-Res: скорость нагревания постоянно меняется в зависимости от скорости потери массы
- Авто-пошаговая (Step -Wise Isothermal, Auto Stepwise Isothermal): образец нагревается с постоянной скоростью до появления потери массы с последующим переходом в изотермический режим; по её завершении нагрев продолжается.

Конструкция термовесов

- Вертикальный дизайн:
  - Рычаг сверху
  - Рычаг снизу
- Горизонтальный дизайн



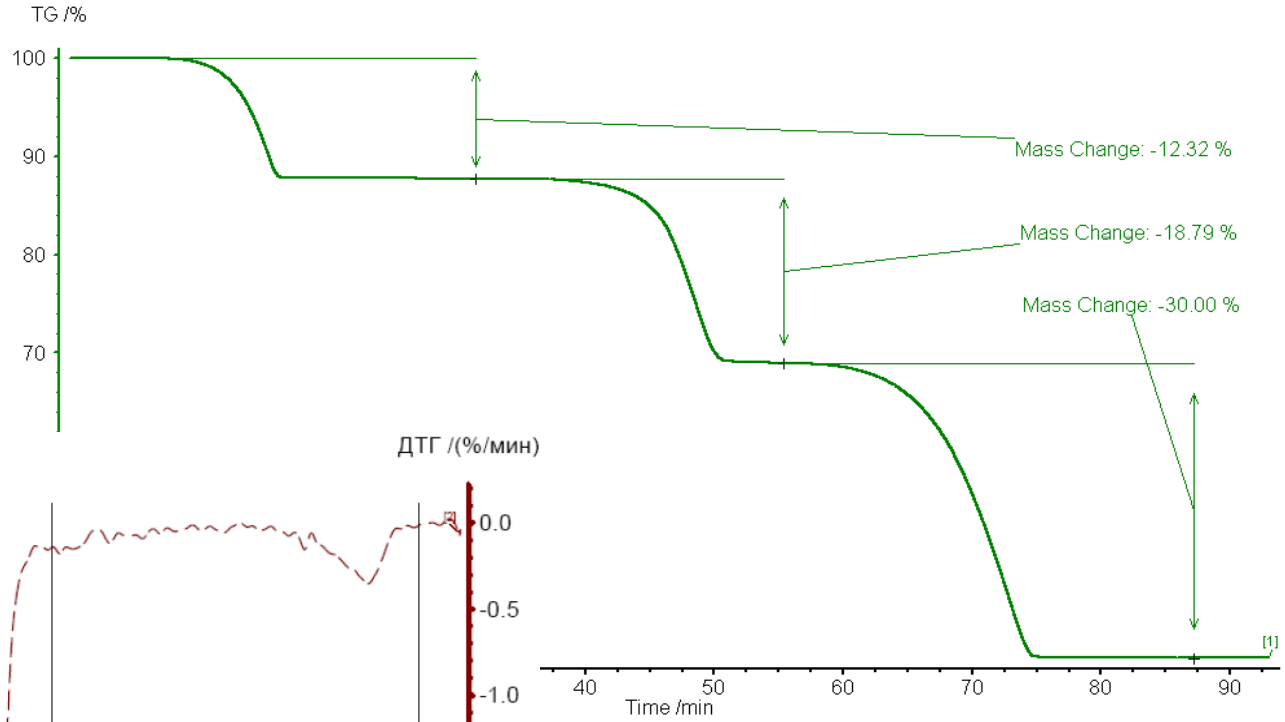


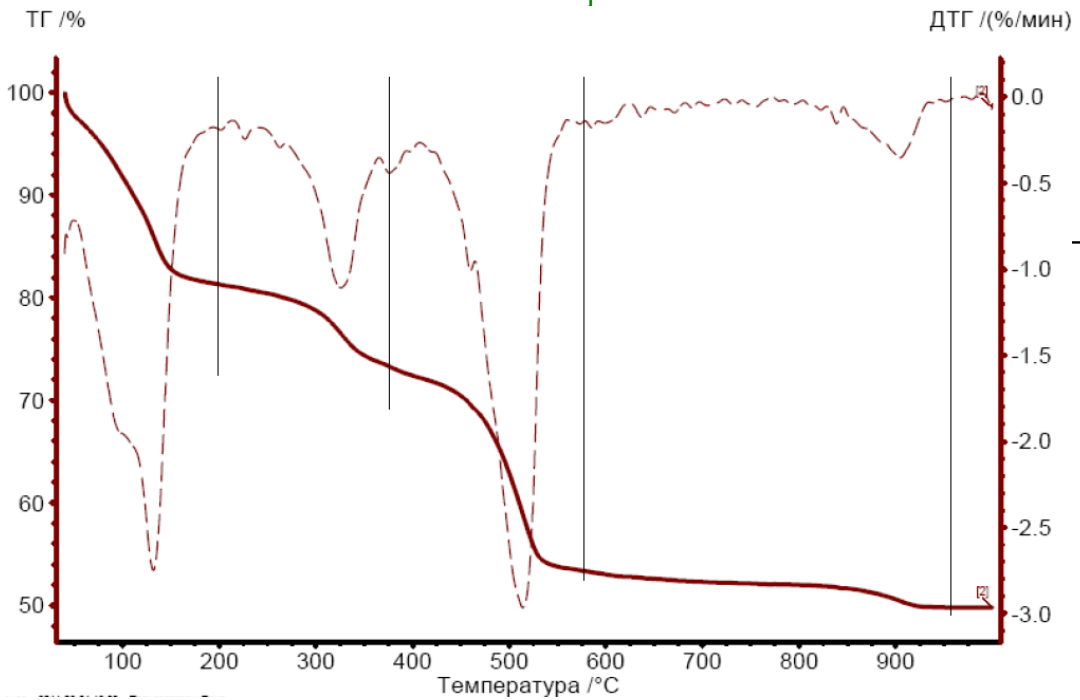
ТГ: типы процессов

- Химические реакции
  - Окислительно-восстановительные процессы
  - Диссоциация / дегидратация / разложение
  - Коррозия

- Физические процессы
  - Испарение
  - Сублимация
  - Адсобрция / абсорбция / десорбция
  - Некоторые фазовые переходы ($T_{Кюри}$)

Обработка результатов





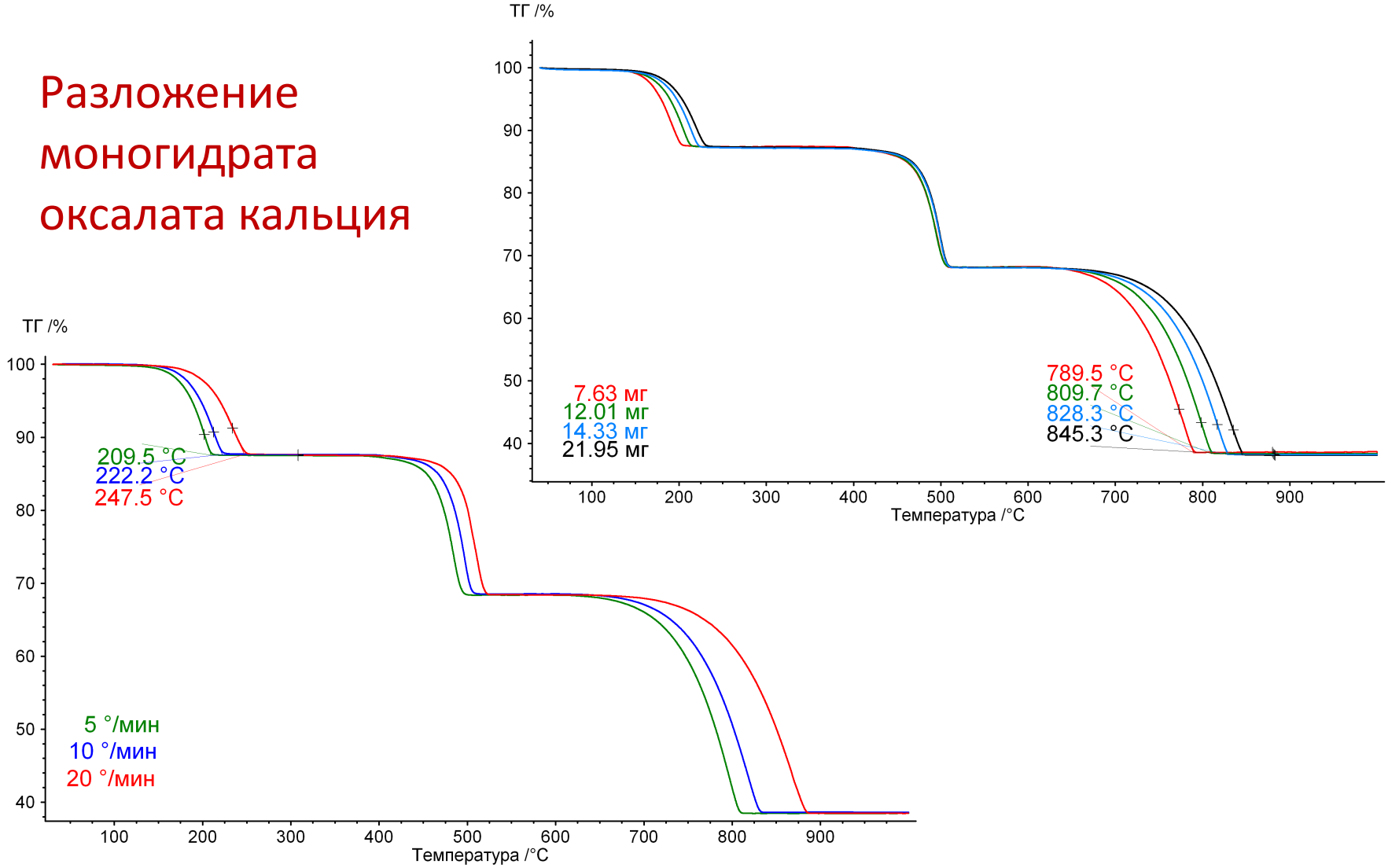
Что влияет на результаты ТГ?

- Факторы, связанные с прибором:
  - Скорость нагрева
  - Скорость записи данных / чувствительность записывающего устройства
  - Конструкция установки / тип термовесов
  - Форма держателя образца и печи
  - ***Атмосфера*** печи / расход газа-носителя
  - Чувствительность записывающего устройства
  - ***Химический состав материала контейнера (тигля)*** для образца

- Факторы, связанные с образцом:
  - Масса
  - Состав
  - Растворимость в нём выделяющихся газов
  - Размер частиц и плотность упаковки
  - Теплота реакции
  - Теплопроводность

Динамические условия – кинетика!

Разложение моногидрата оксалата кальция



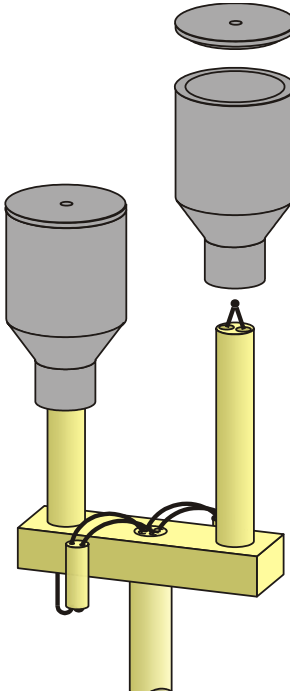
Применения ТГ

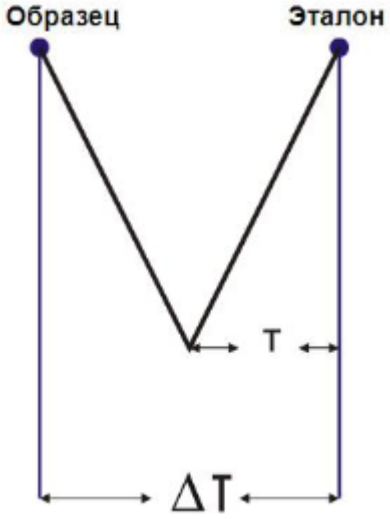
- Термическая стабильность органических и неорганических веществ
- Коррозия металлов в атмосфере различных газов при повышенных температурах
- Перегонка и испарение жидкостей
- Твердофазные реакции
- Пиролиз угля, нефти и древесины
- Определение влажности, содержания летучих и зольности углей
- Исследование дегидратации
- Термоокислительная деструкция полимеров
- Разложение взрывчатых веществ
- Исследование кинетики реакций
- Определение давления пара и теплоты испарения
- Сорбционный анализ (сорбция/десорбция паров воды или растворителя)
- …

Дифференциальные методы

Дифференциальный термический анализ

- регистрируется разница **температур** образца и эталона как функция времени и/или температуры, когда они подвергаются одной и той же температурной программе

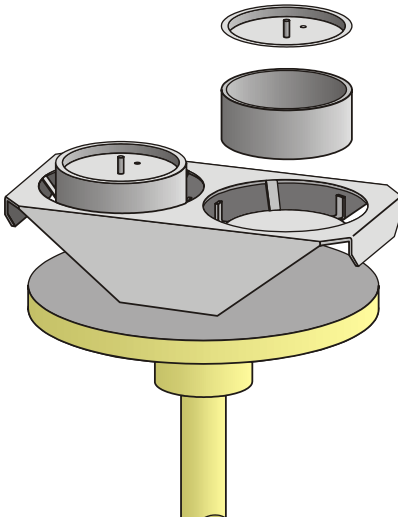


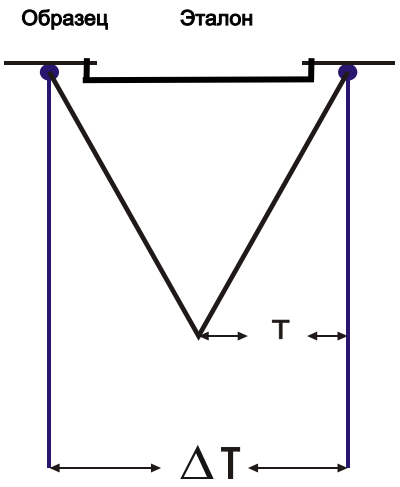


Точечный контакт между термопарой и тиглем

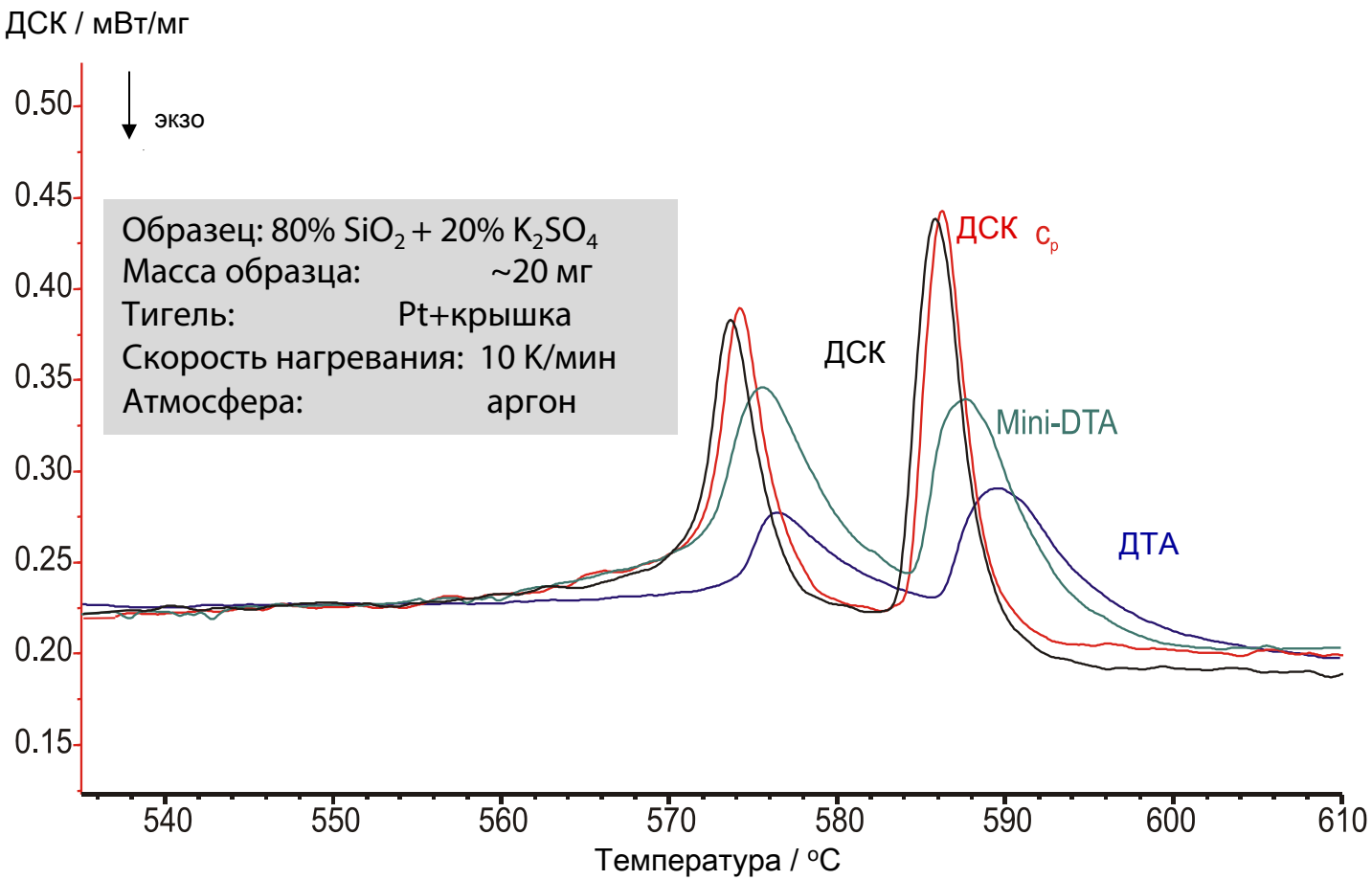
Дифференциальная сканирующая калориметрия

- регистрируется разница **скоростей тепловых потоков** образца и эталона как функция времени и/или температуры, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании **симметричной (сдвоенной) измерительной системы** (ISO 11357-1)





Термопара имеет контактную площадку с тиглем


ДСК / мВт/мг
экзо
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
Образец: 80% SiO_2 + 20% K_2SO_4
Масса образца: ~20 мг
Тигель: Pt+крышка
Скорость нагревания: 10 К/мин
Атмосфера: аргон
ДСК
ДСК c_p
Mini-DTA
ДТА
540
550
560
570
580
590
600
610
Температура / °C

ДТА и ДСК

Что измеряют?

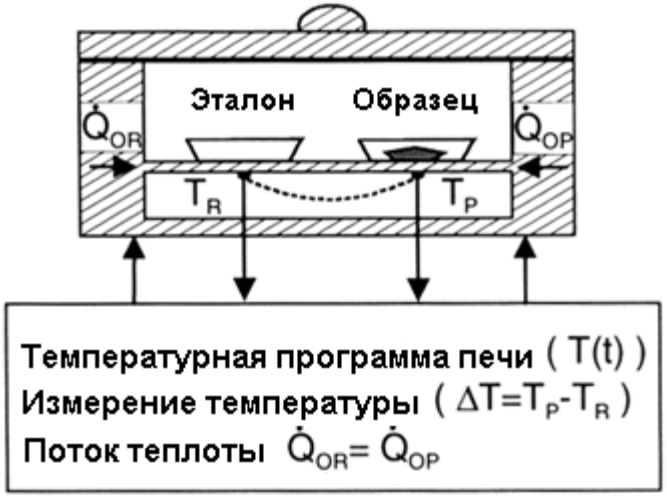
Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

- Идентификация аморфности и кристалличности материала
- Определение фазовых переходов
- Измерение теплоёмкости
- Теплоты химических реакций
- Окислительная / термическая стабильность
- Кинетические исследования
- Полиморфизм
- Совместимость компонентов
- Денатурация белков
- Чистота веществ
- …

Типы приборов ДСК

Теплового потока (Heat Flux)

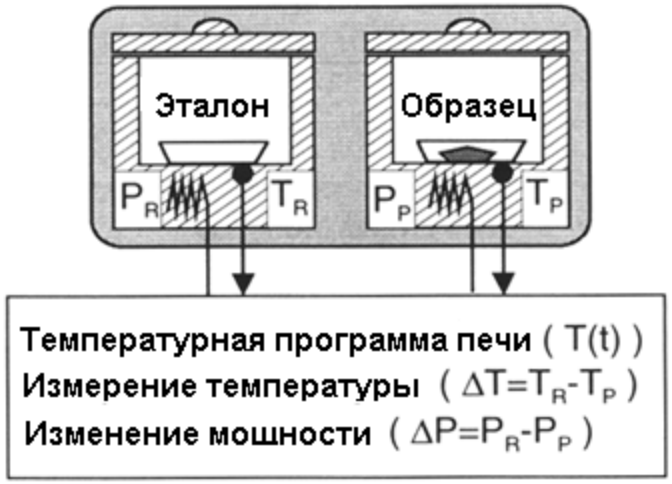
регистрируется разница температур между образцом и эталоном после соответствующей калориметрической калибровки как прямое измерение разницы скорости потока теплоты или разница мощности.



T_R = температура эталона
T_P = температура образца
Q_{OR} = тепловой поток от печи к эталону
Q_{OP} = тепловой поток от печи к образцу

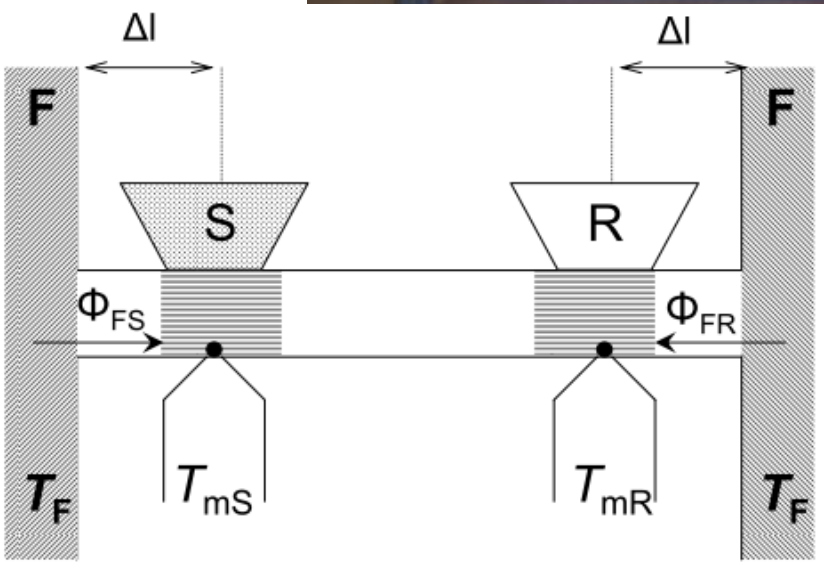
С компенсацией мощности (Power Compensation)

регистрируется разница между подаваемой мощностью к образцу и эталону. Напрямую измеряется подаваемая для поддержания температуры образца и эталона почти одинаковыми мощность.

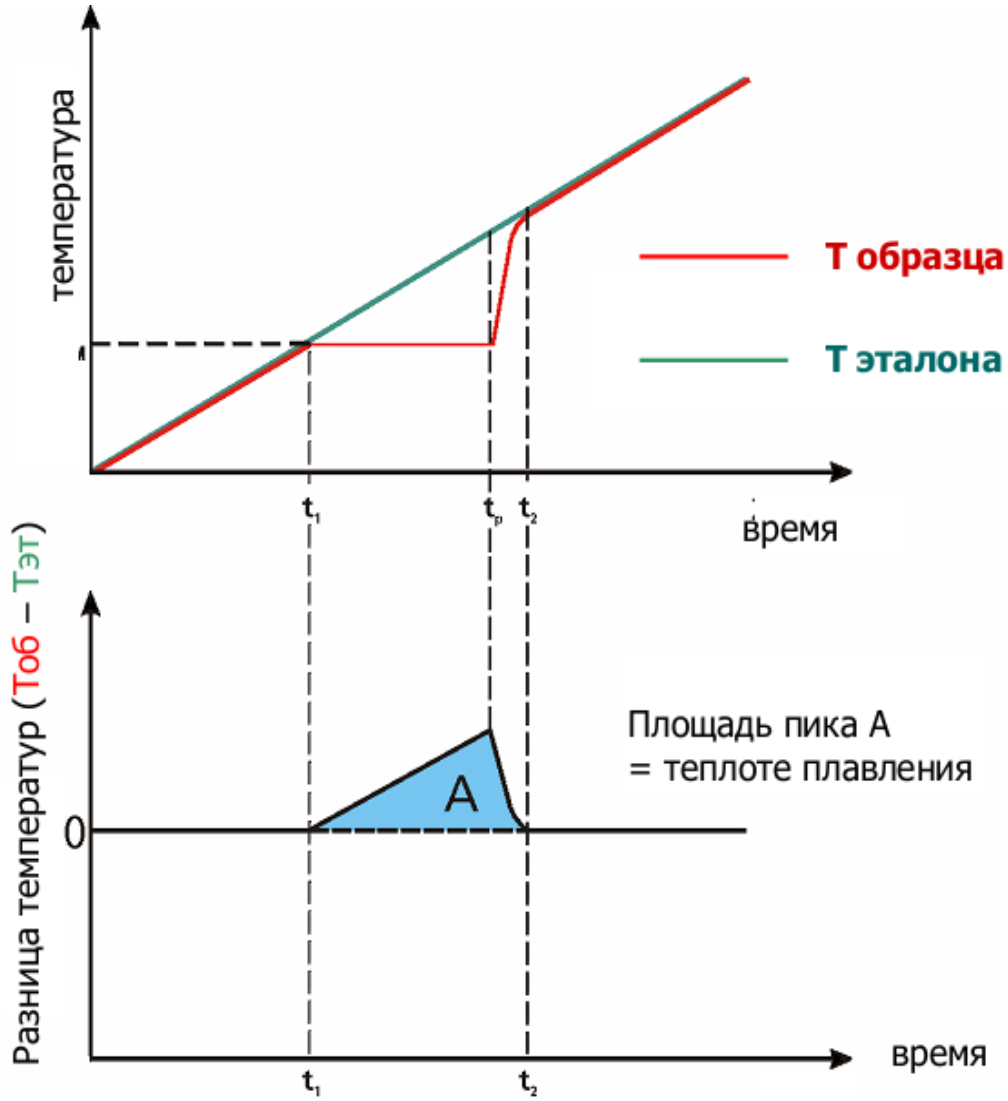


T_R = температура эталона
T_P = температура пробы
P_R = мощность нагревания печи эталона
P_P = мощность нагревания печи пробы

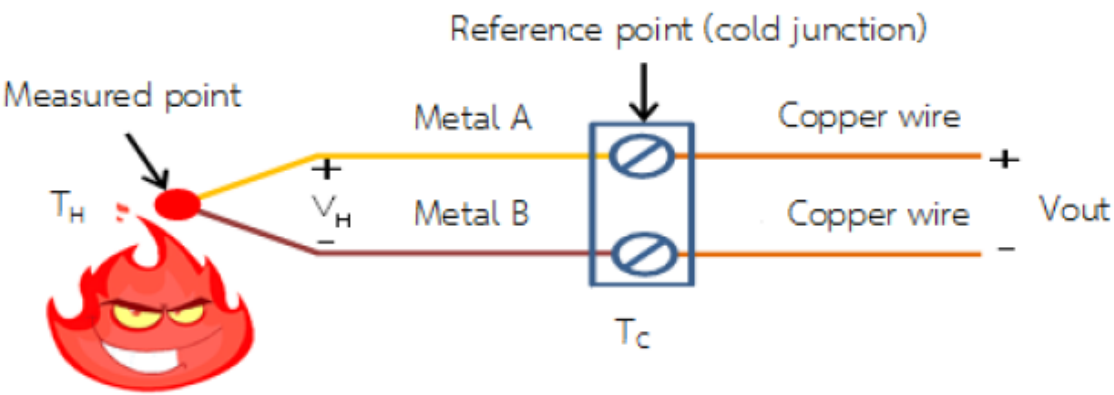
Устройство приборов ДСК



Формирование сигнала в ДСК

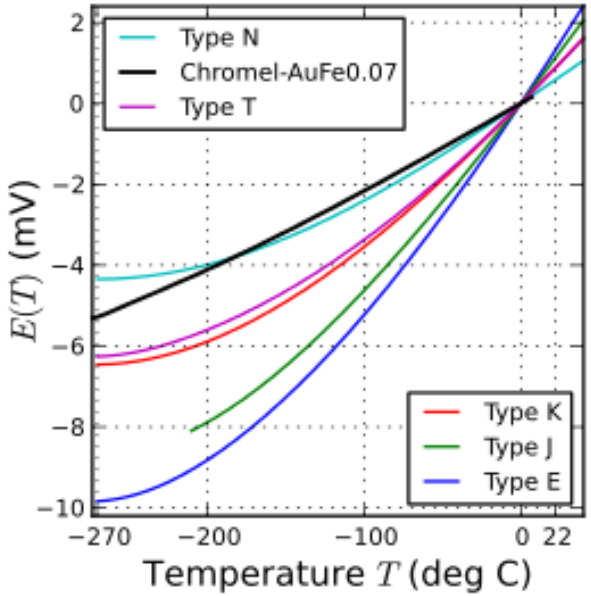


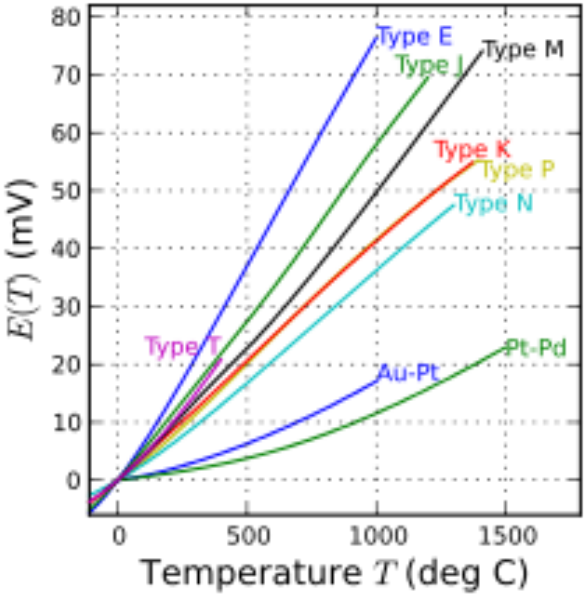
Измерение температуры

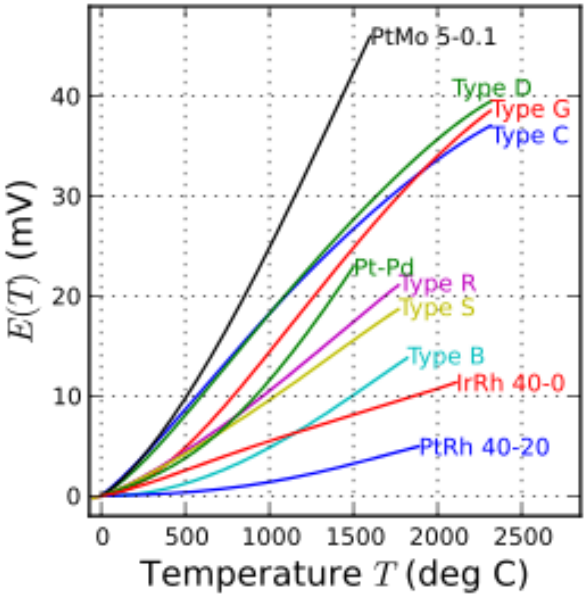


$$V_{out} = \int_{T_1}^{T_2} S_A dT - \int_{T_1}^{T_2} S_B dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT$$

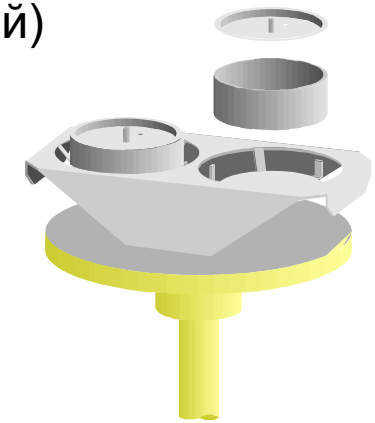




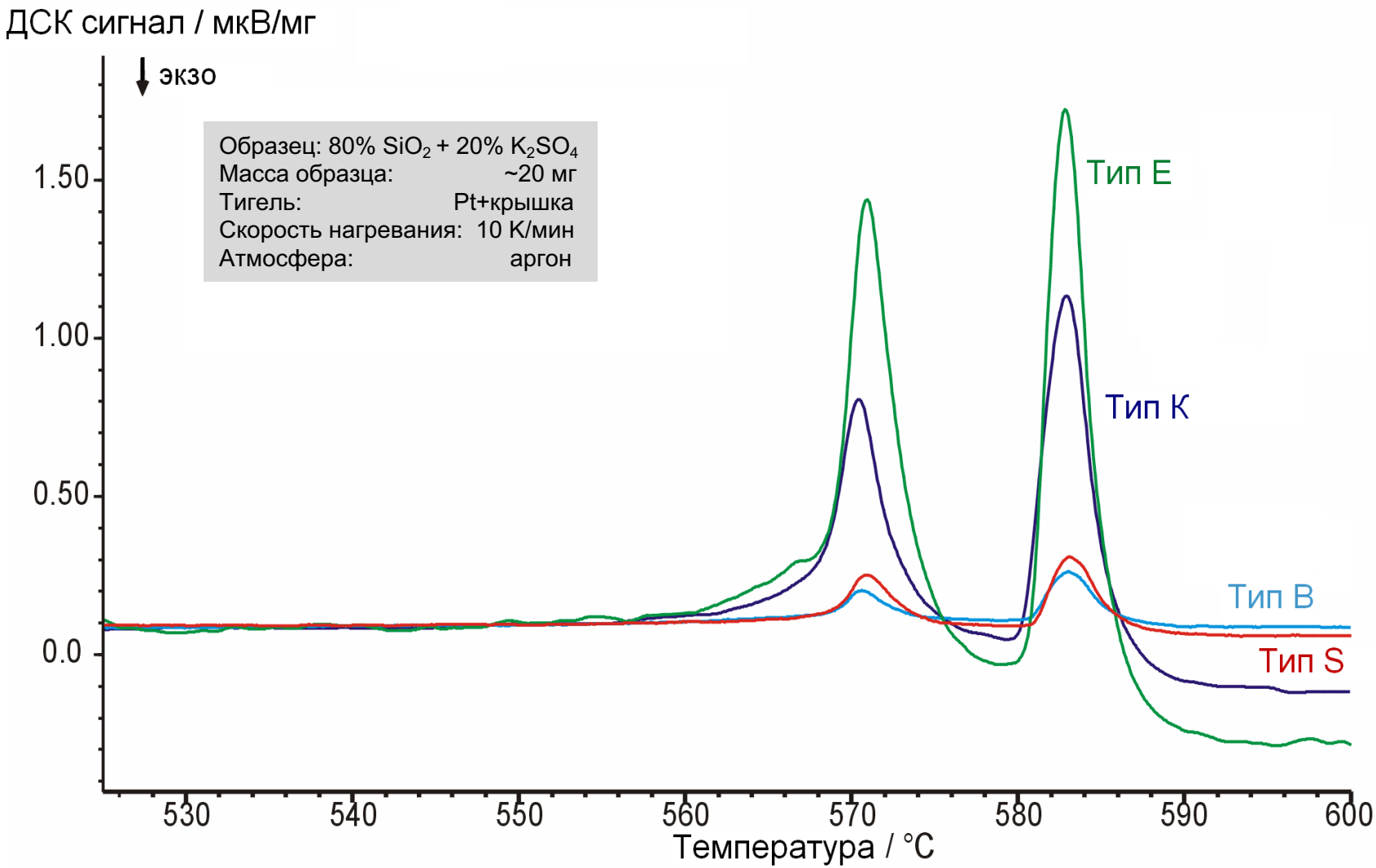


Чувствительность термопар

- **тип S (Pt/PtRh10%):**
  - надежные термопары с высокой чувствительностью для высокотемпературного интервала ($T_{комн.}$ ...1650°C)
- **тип K (хромель-алюмель):**
  - очень высокая чувствительность (>8 мкВ/мВт) для низкотемпературного интервала (-120 ... 800°C)
- **тип E (хромель-константан):**
  - очень высокая чувствительность (>15 мкВ/мВт) для низкотемпературного интервала (-120 ... 700°C)
- **тип P (платинель):**
  - очень высокая чувствительность (>7 мкВ/мВт) для низкотемпературного интервала (-150 ... 1000°C)
- **тип B (Pt/PtRh18%) или W/Re** (для особых условий)



Сравнение чувствительности сенсоров



Теория ДСК

Теплоперенос

- Теплопроводность

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda(T) A \frac{dT}{dx} \xRightarrow{\text{стац.сост}} \lambda(T) A \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{1}{r} \Delta T$$

"Ouch! That poker's too hot to hold with my bare hands."

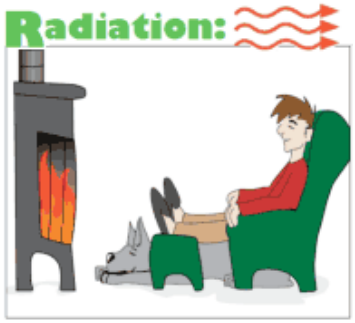
- Конвекция

$$\Phi \sim \Delta T$$

"I'll turn on the fan. All the warmest air is up near the ceiling."

- Тепловое излучение

$$\Phi \sim \Delta T, T^n$$

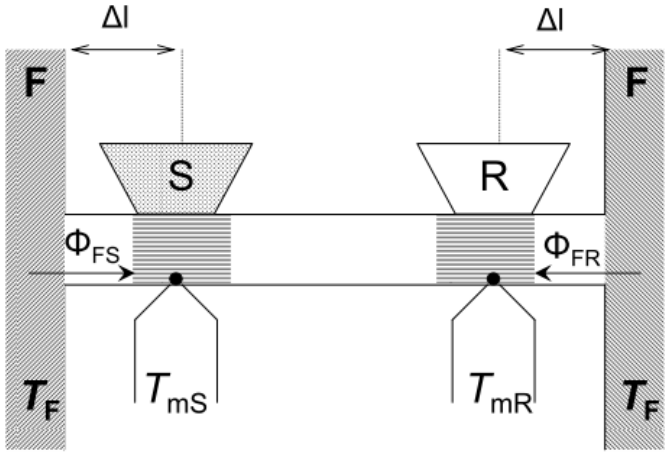


"Hey Duke, doesn't that fire feel good."

Нулевое приближение

- Стационарное состояние: $\Phi \neq f(t)$
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \to \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Нулевое приближение



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

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

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

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

$$T = T_0 + \beta t$$

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

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

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

Первое приближение

- ~~Стационарное состояние: $\Phi \neq f(t)$~~
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \to \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Первое приближение

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

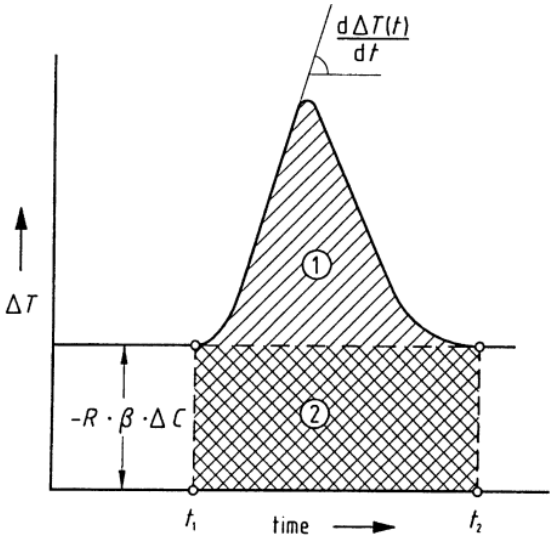
$$\Phi_{FS} = \beta C_{p,S} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

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

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

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

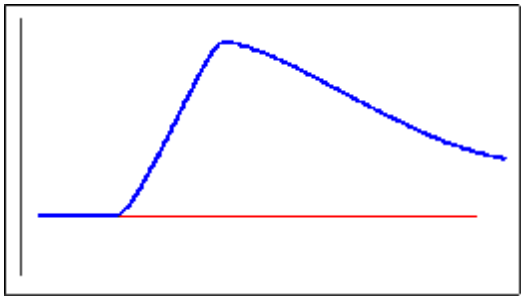
первая константа времени



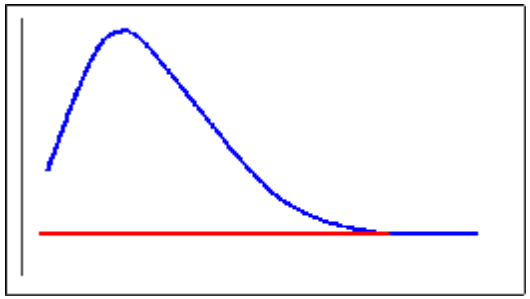
$$\Phi_r = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} - \beta\Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

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

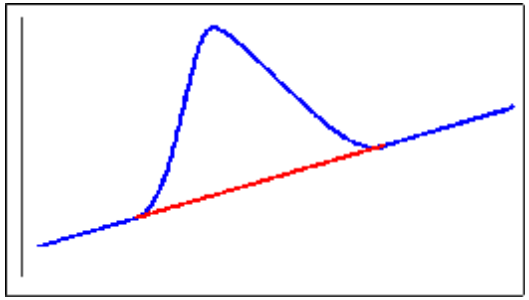
Типы базовых линий



Горизонтальная слева

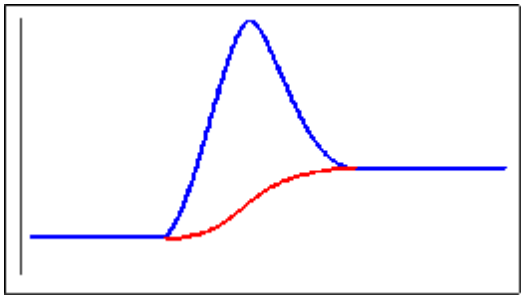


Горизонтальная справа

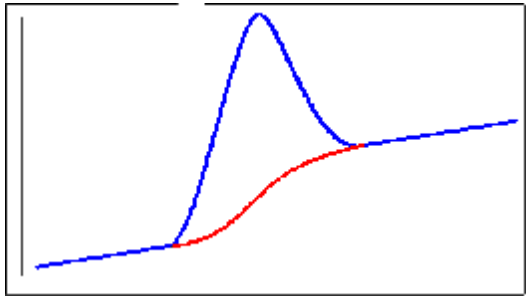


Линейная

Горизонтальная пропорциональная площади



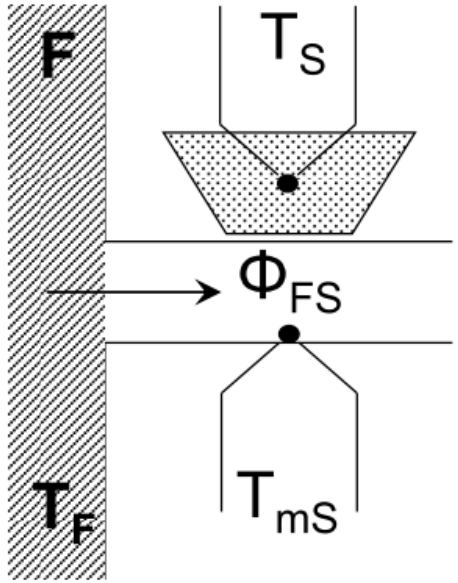
Тангенциальная пропорциональная площади

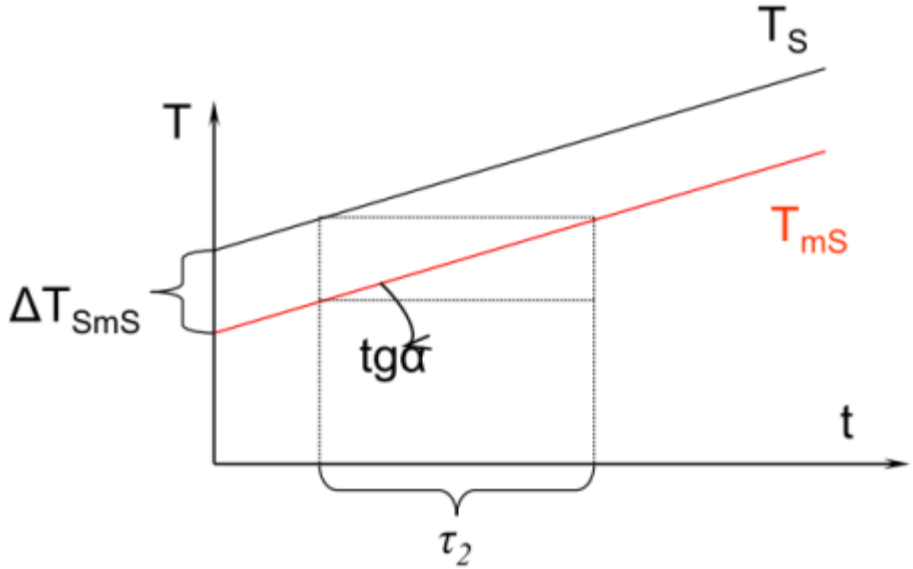


Второе приближение

- ~~Стационарное состояние: $\Phi \neq f(t)$~~
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \to \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- ~~Измеряемая температура равна температуре образца~~
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Второе приближение





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

вторая константа времени

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

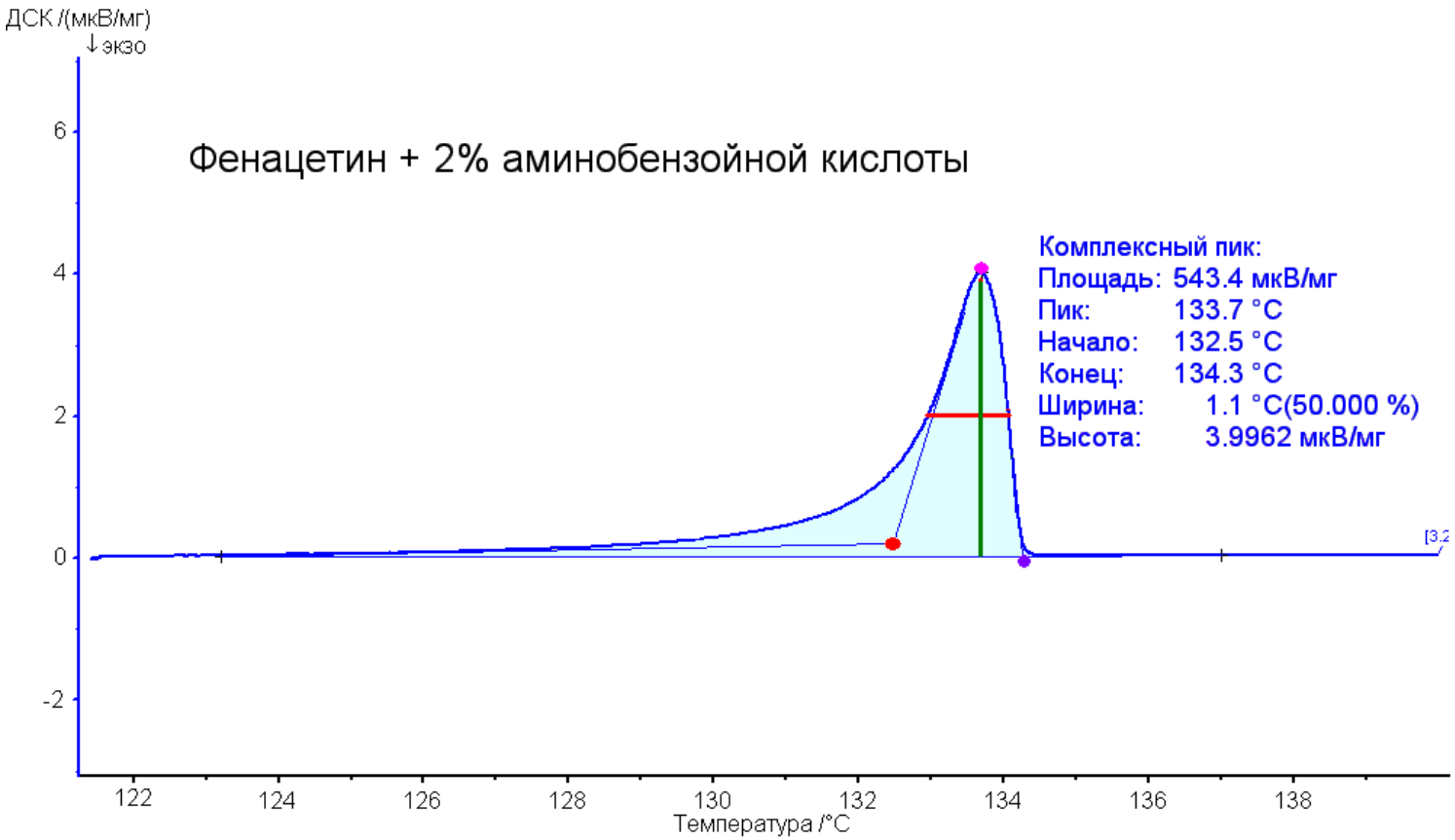
$$\Delta T_{mSmR} = \Delta T_{SR} - \tau_2 \left(\frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} \right)$$

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

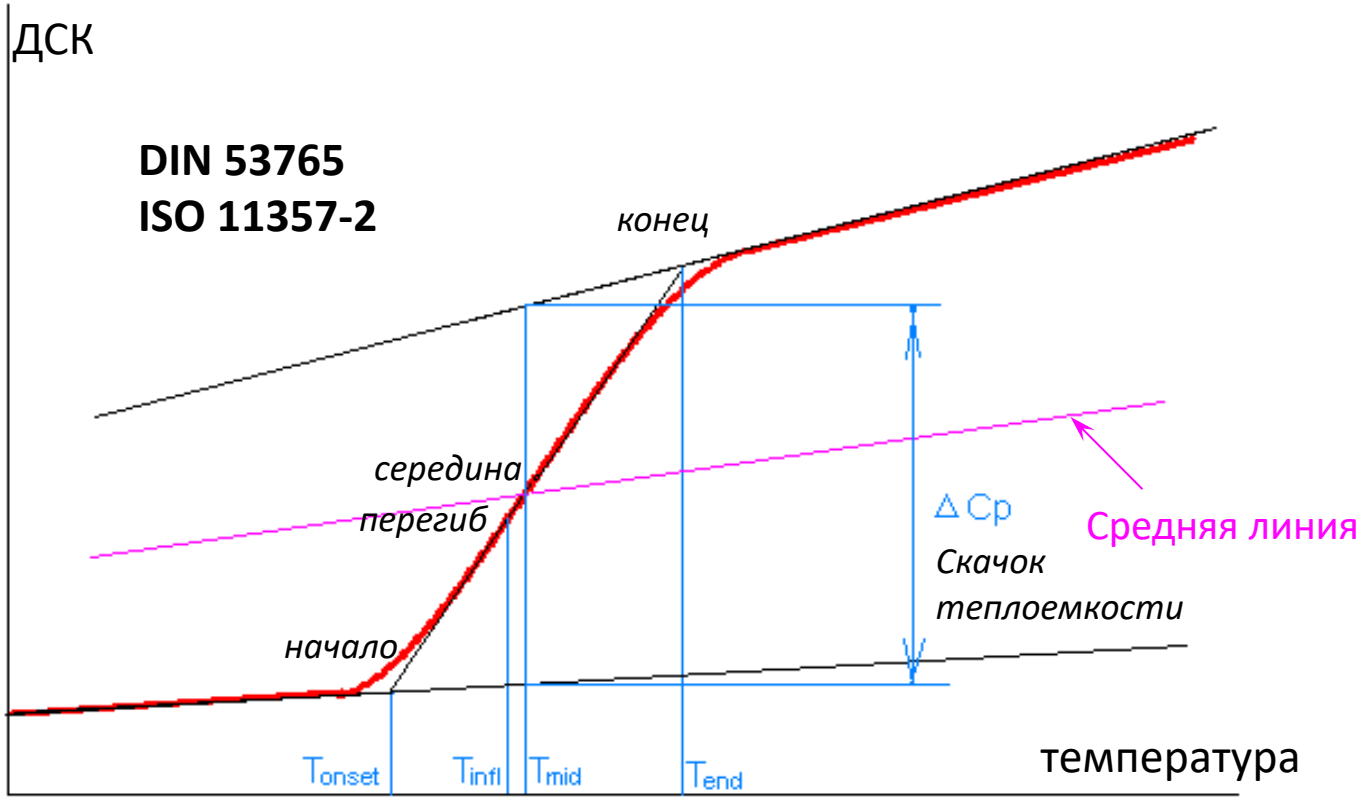
Обработка результатов

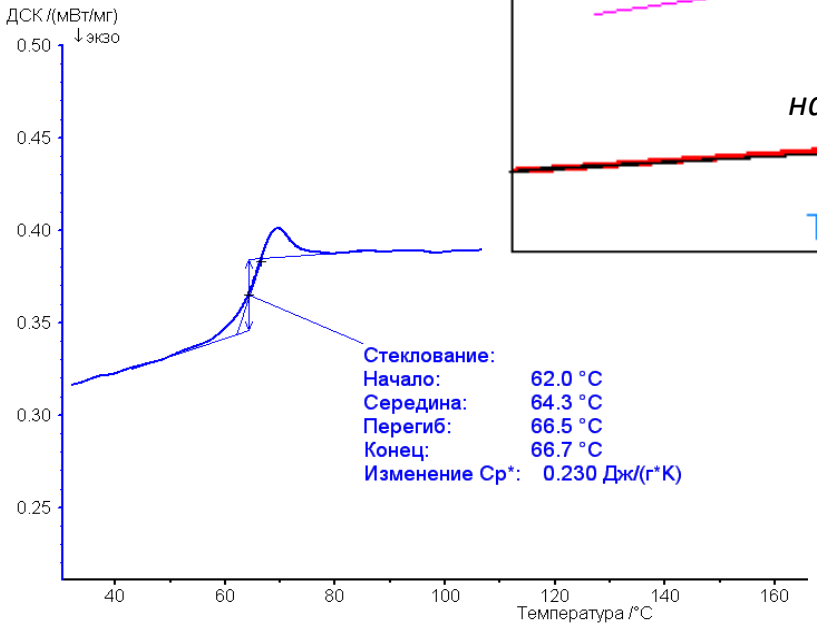
Характеризация аномалий

Экстраполированное начало (Extrapolated OnSet Temperature): пересечение касательной к базовой линии и касательной к левой ветви пика в точке перегиба



Характеризация аномалий





Что влияет на характер ДСК-кривых?

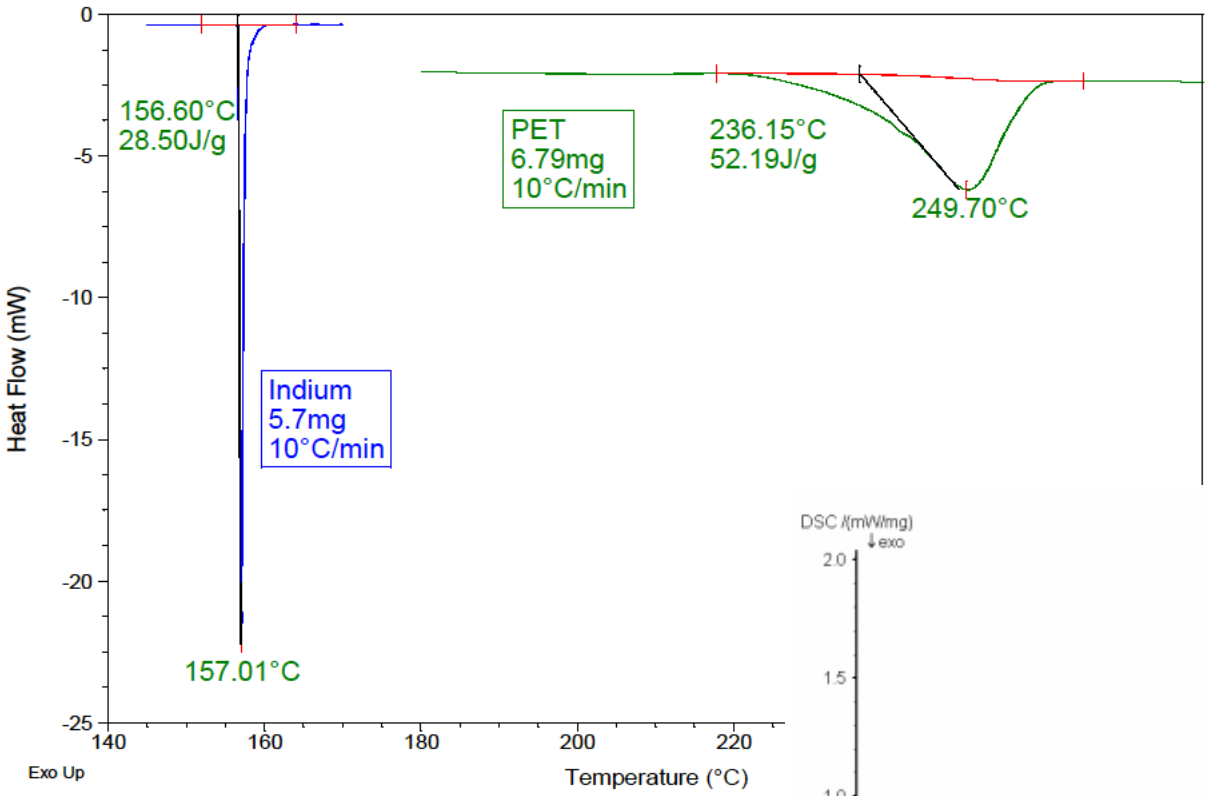
Факторы, связанные с измерительным прибором:

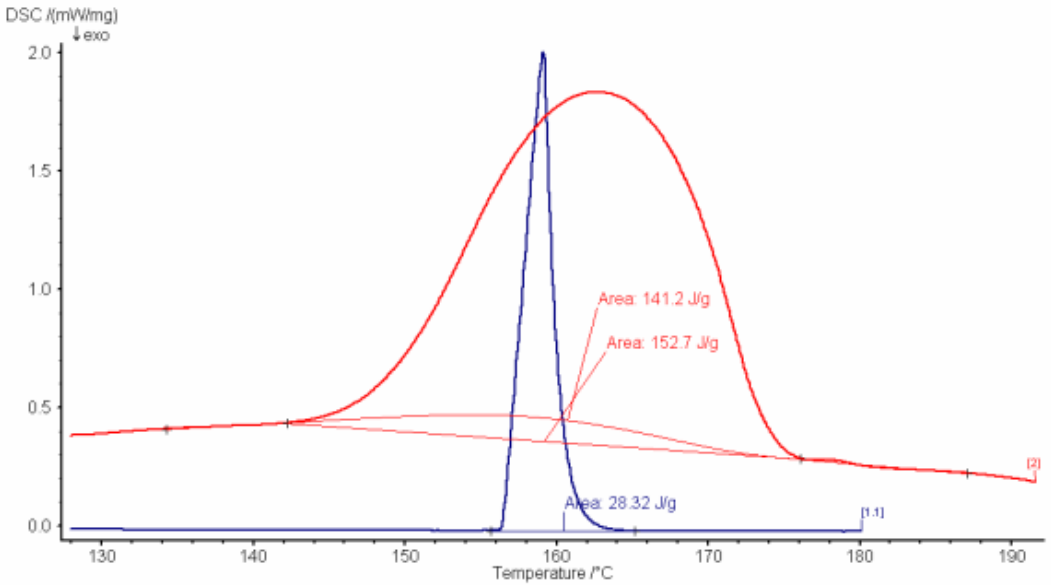
- Атмосфера печи
- Размер и форма печи
- Материал и геометрия держателя образца
- Материал и герметичность тигля
- Скорость нагрева
- Размещение термопары относительно образца

Характеристики образца:

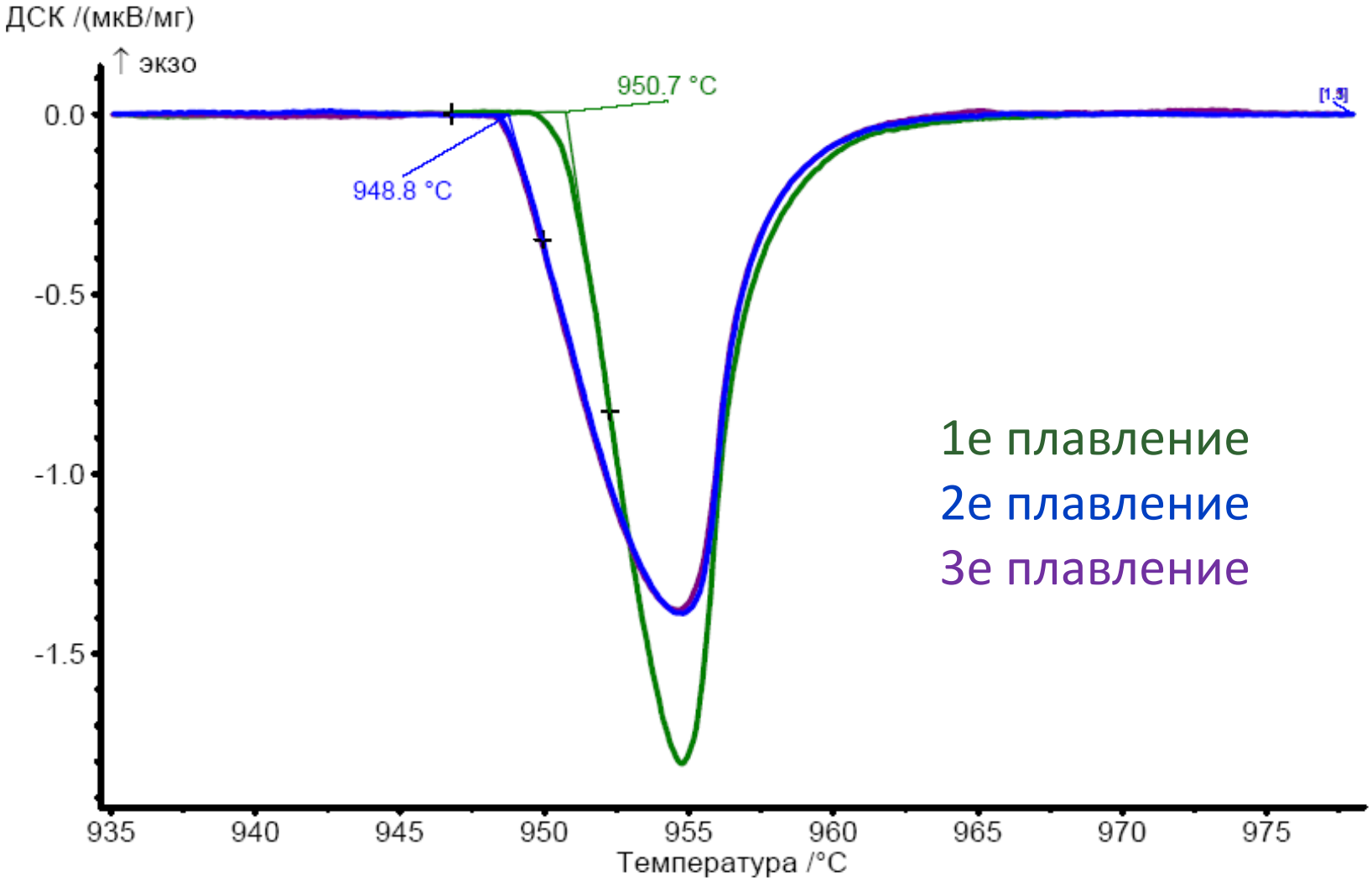
- Размер частиц и плотность упаковки
- Усадка
- Степень кристалличности
- Масса образца
- Теплопроводность
- Теплоёмкость

Природа образца и природа процесса

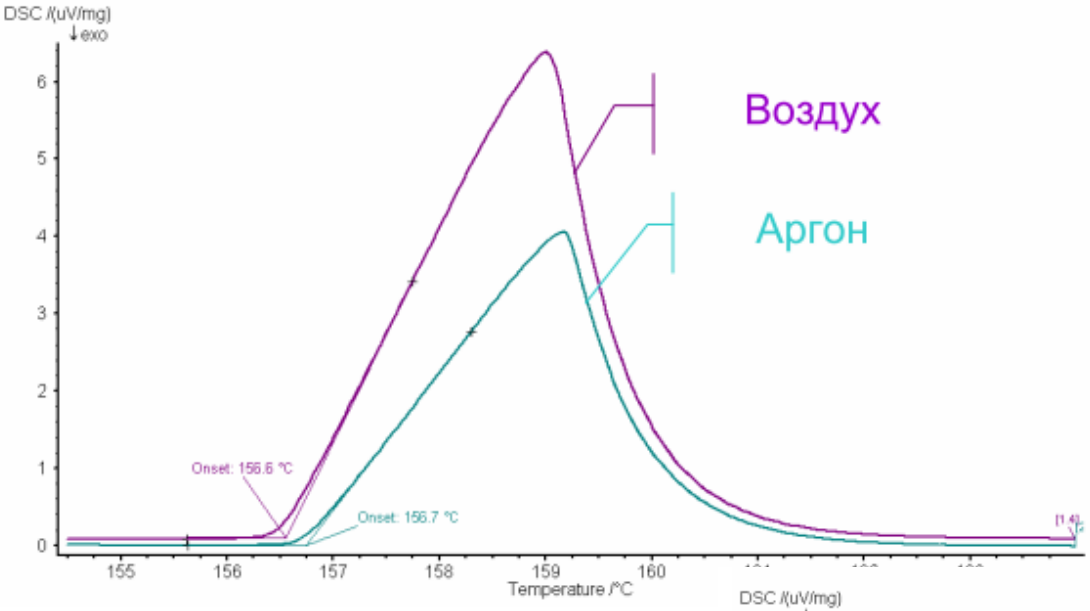


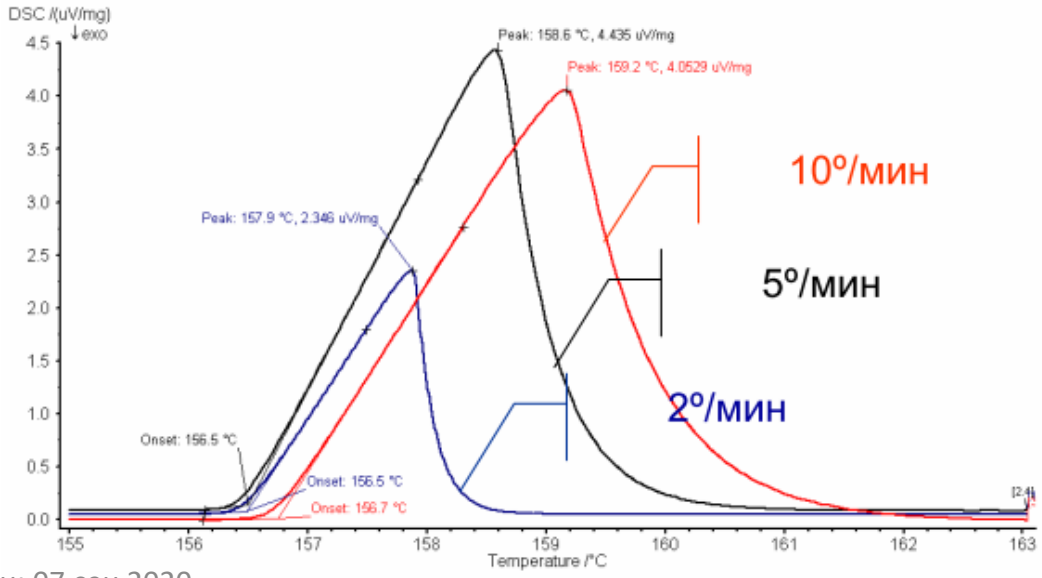


Плавление серебра



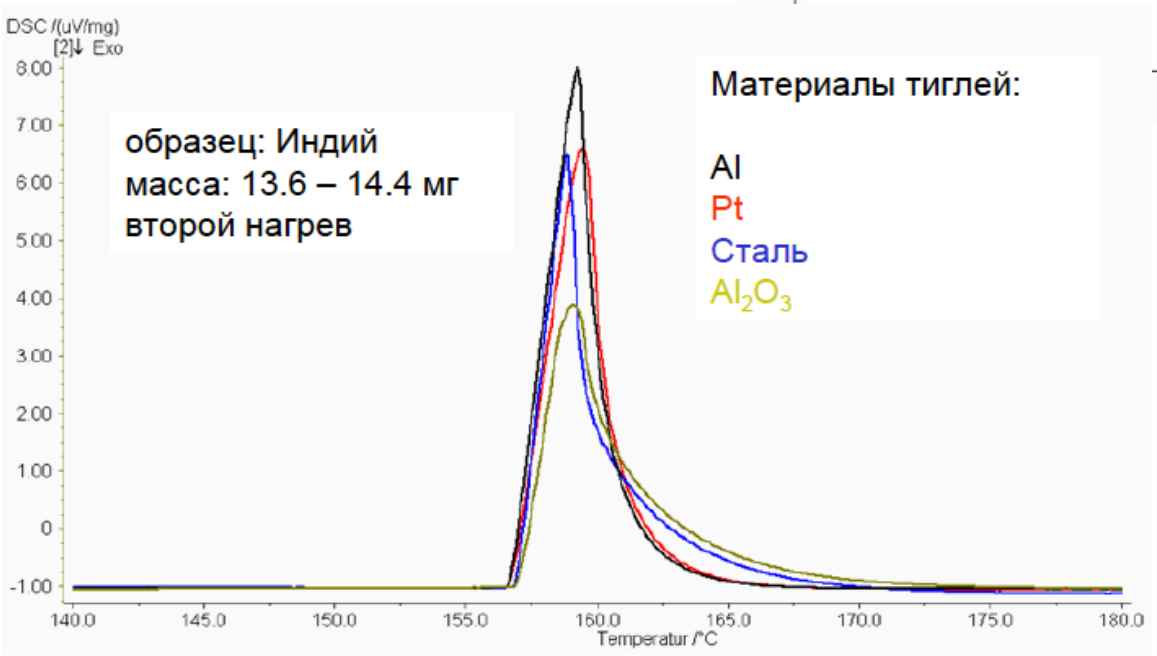
Плавление индия





Влияние тигля

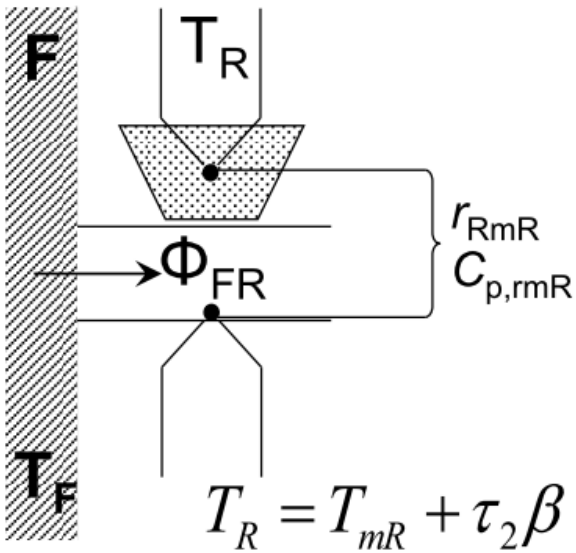
Дегидратация гипса



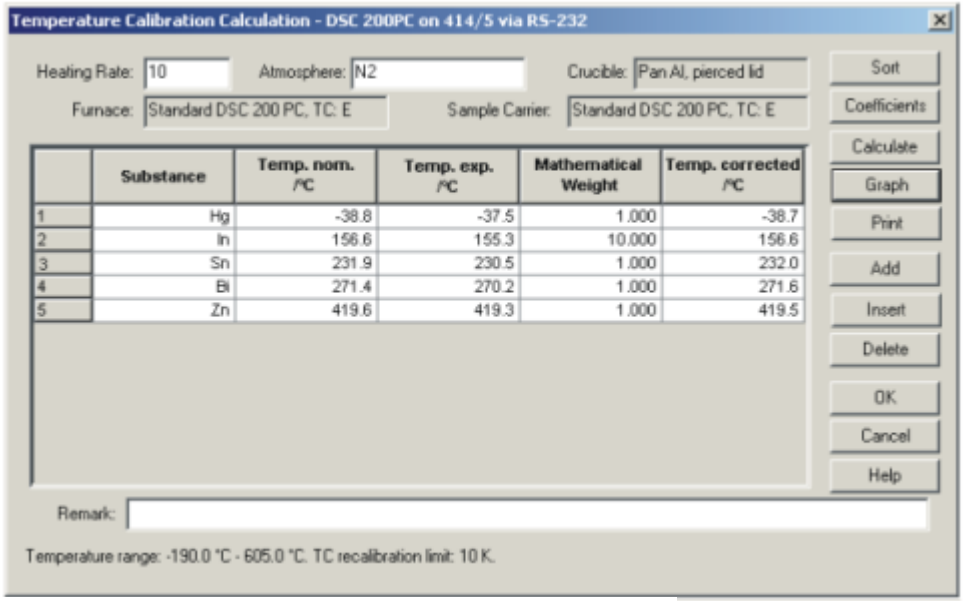
Калибровки и коррекции

Калибровки прибора

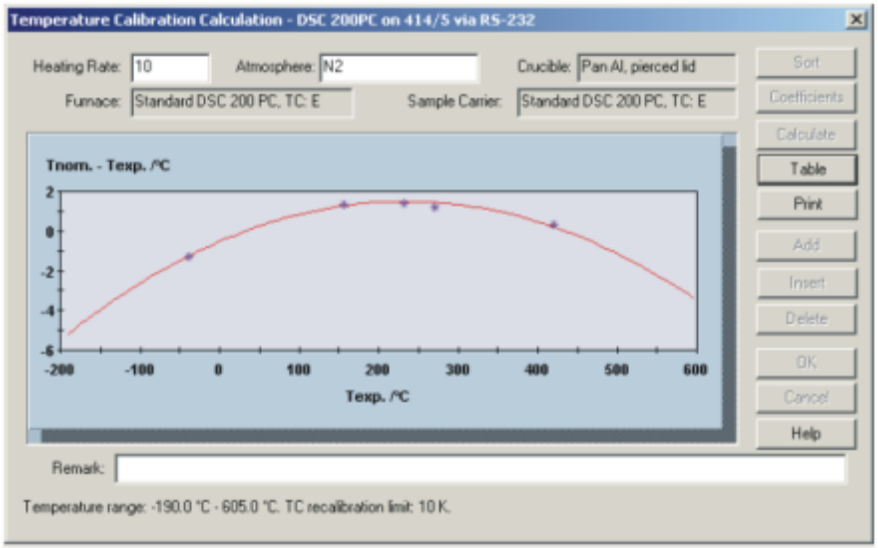
- По температуре



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



	Substance	Temp. nom. /°C	Temp. exp. /°C	Mathematical Weight	Temp. corrected /°C
1	Hg	-38.8	-37.5	1.000	-38.7
2	In	156.6	155.3	10.000	156.6
3	Sn	231.9	230.5	1.000	232.0
4	Bi	271.4	270.2	1.000	271.6
5	Zn	419.6	419.3	1.000	419.5

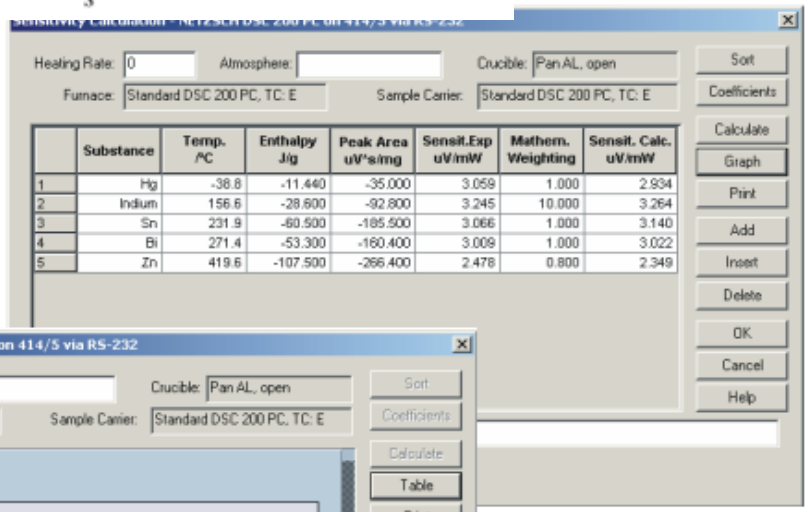


Калибровки прибора

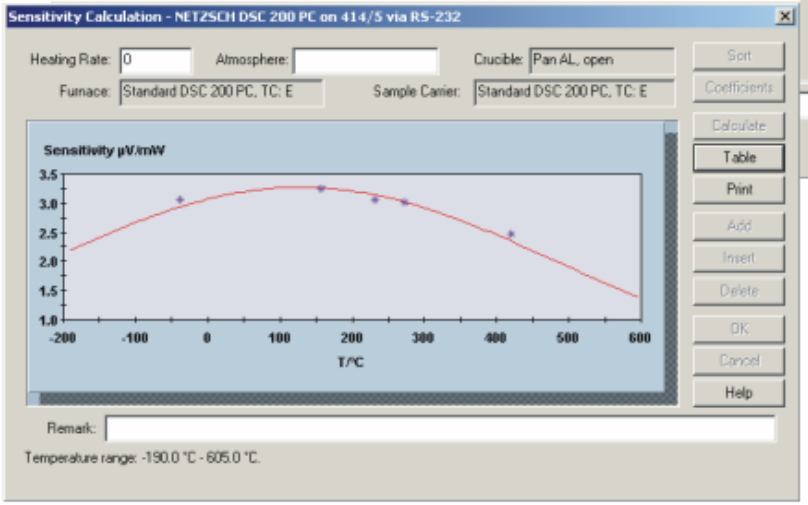
- По тепловой чувствительности

$$Q_r = \int_{t_s}^{t_f} \left[K_Q \left(DSC - DSC_{BL} \right) \right] dt \xrightarrow{t_f - t_s \to 0} K_Q \int_{t_s}^{t_f} \left(DSC - DSC_{BL} \right) dt$$

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



	Substance	Temp. /°C	Enthalpy J/g	Peak Area uV*s/mg	Sensit.Exp uV/mW	Mathem. Weighting	Sensit. Calc. uV/mW
1	Hg	-38.8	-11.440	-35.000	3.059	1.000	2.934
2	Indium	156.6	-28.600	-92.800	3.245	10.000	3.264
3	Sn	231.9	-60.500	-185.500	3.066	1.000	3.140
4	Bi	271.4	-53.300	-160.400	3.009	1.000	3.022
5	Zn	419.6	-107.500	-266.400	2.478	0.800	2.349



Требования к стандартам

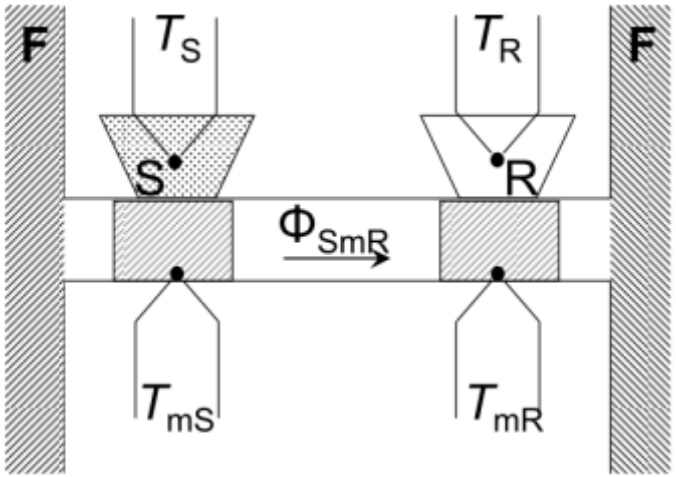
- высокая степень чистоты (не менее 99.999%)
- точно установленные характеристики фазовых переходов
- устойчивость на воздухе и к воздействию излучения
- химическая стабильность
- низкое давление насыщенного пара при температуре фазового перехода
- инертность по отношению к материалу тигля
- близкие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

Деконволюция экспериментального сигнала

- Асимметрия измерительной системы
  - Измерение нулевой линии
- Коррекция по температуре
  - ДСК(t) (ДСК(T_{mR})) → ДСК(T_S)
- Коррекция по теплоте
  - ДСК (T) → Q(T)
- Коррекция по тепловому потоку
  - ДСК (T) → Φ(T)

$$\Phi_r(t) = K_Q(t)\left[DSC(t) - \left(-K_\Phi(t)\Delta C_{p,SR}(t)\right) + \tau_1\frac{dDSC}{dt} + \tau_1\tau_2\frac{d^2DSC}{dt^2} + \cdots\right]$$

Коррекция по температуре



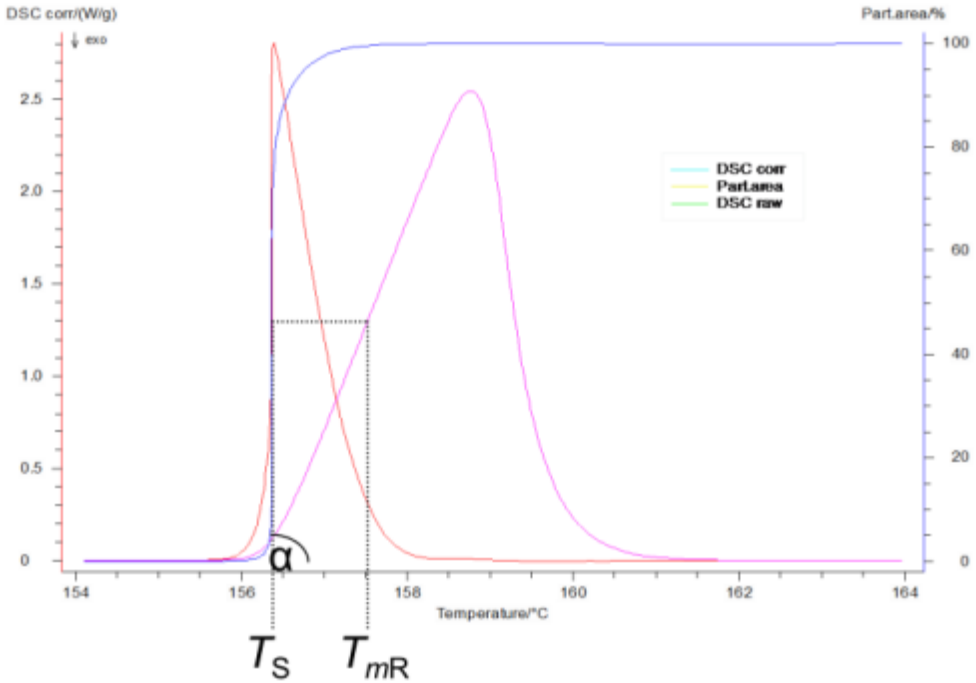
$$T'_S - T_{mR} = r^{eff}_{SmR}\Phi_{SmR} = r^{eff}_{SmR}C^{eff}_{p,SmR}\left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right)$$

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

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

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

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



Пробоподготовка

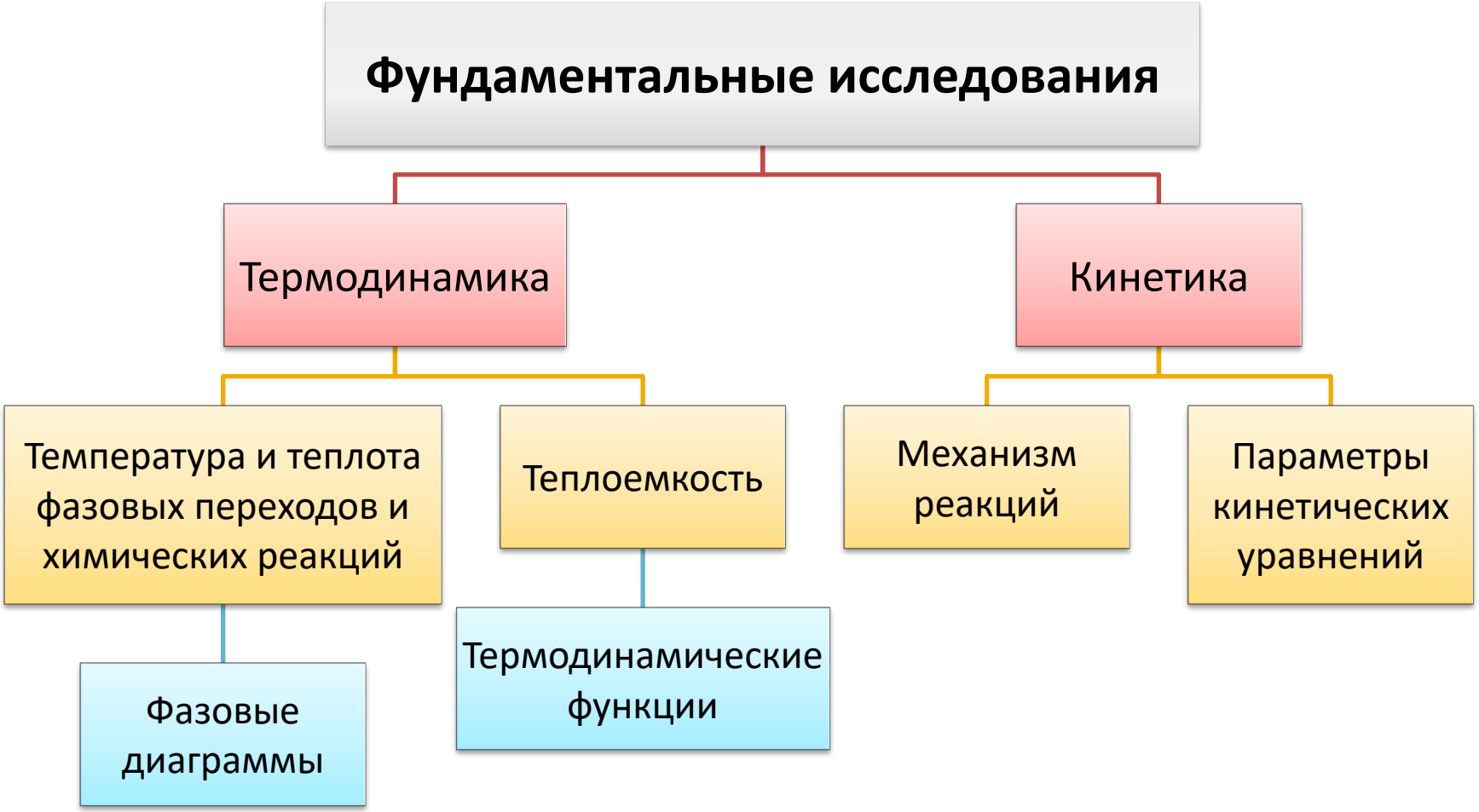
- Тщательное взвешивание (±0.01 мг)
- Тепловой контакт между образцом и сенсором
- Репрезентативность пробы
- Инертность к материалу тигля и газовой атмосфере

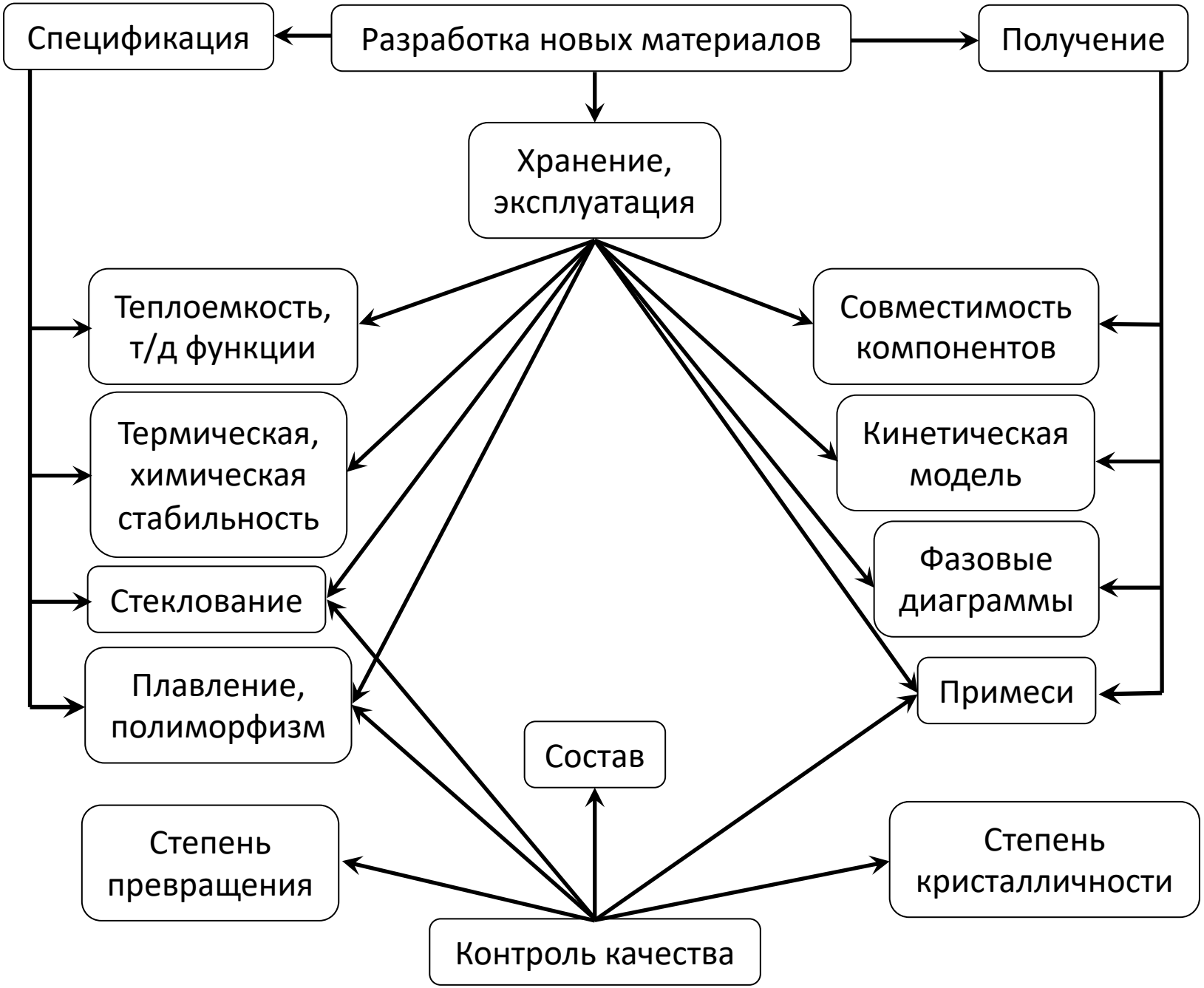
Часть II

Применения метода ДСК

Преимущества метода

- Высокая информативность
- Экономичность
- Быстрота
- Стандартизация типовых задач
  - Standard Test Method for Assignment of the **Glass Transition Temperature** by DSC: *ASTM E 1356-98*
  - Standard Test Method for **Heats of Fusion and Crystallization** by Thermal Analysis : *ASTM D 3417-83*
  - Standard Test Method for **Transition Temperatures of Polymers** by Thermal Analysis: *ASTM D 3418-82*
  - Standard Test Method for **Assessing the Thermal Stability of Chemicals** by DSC: *ASTM E 537-86*
  - Standard Test Method for **Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials**: *ASTM E 698-79*
  - Standard Test Method for **Mol Percent Impurity** by DSC: *ASTM E 928-85*
  - Standard Test Method for **Decomposition Kinetics** by TGA: *ASTM E 1641-98*
  - Standard Test Method for **Loss-On-Drying** by TGA: *ASTM E 1868-97*
  - Standard Test Method for **Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons** by DSC: *ASTM E 2009-99*
  - Standard Test Method for Determining **Specific Heat Capacity** by DSC: *ASTM E 1269-95*


Фундаментальные исследования
Термодинамика
Кинетика
Температура и теплота фазовых переходов и химических реакций
Теплоемкость
Механизм реакций
Параметры кинетических уравнений
Фазовые диаграммы
Термодинамические функции


Спецификация
Разработка новых материалов
Получение
Хранение, эксплуатация
Теплоемкость, т/д функции
Термическая, химическая стабильность
Стеклование
Плавление, полиморфизм
Совместимость компонентов
Кинетическая модель
Фазовые диаграммы
Примеси
Состав
Степень превращения
Степень кристалличности
Контроль качества

Измерение теплоёмкости

ДСК

- Маленькая навеска – большая погрешность
- Высокая скорость нагревания – большой градиент температур в объеме образца
- Тепловые потери больше
- Экономично
- Быстро

3-7%

Адиабатическая калориметрия

- Большая навеска – меньше погрешность
- Низкая скорость нагревания – тепловое равновесие в объеме образца
- Тепловые потери меньше
- Дорого
- Долго

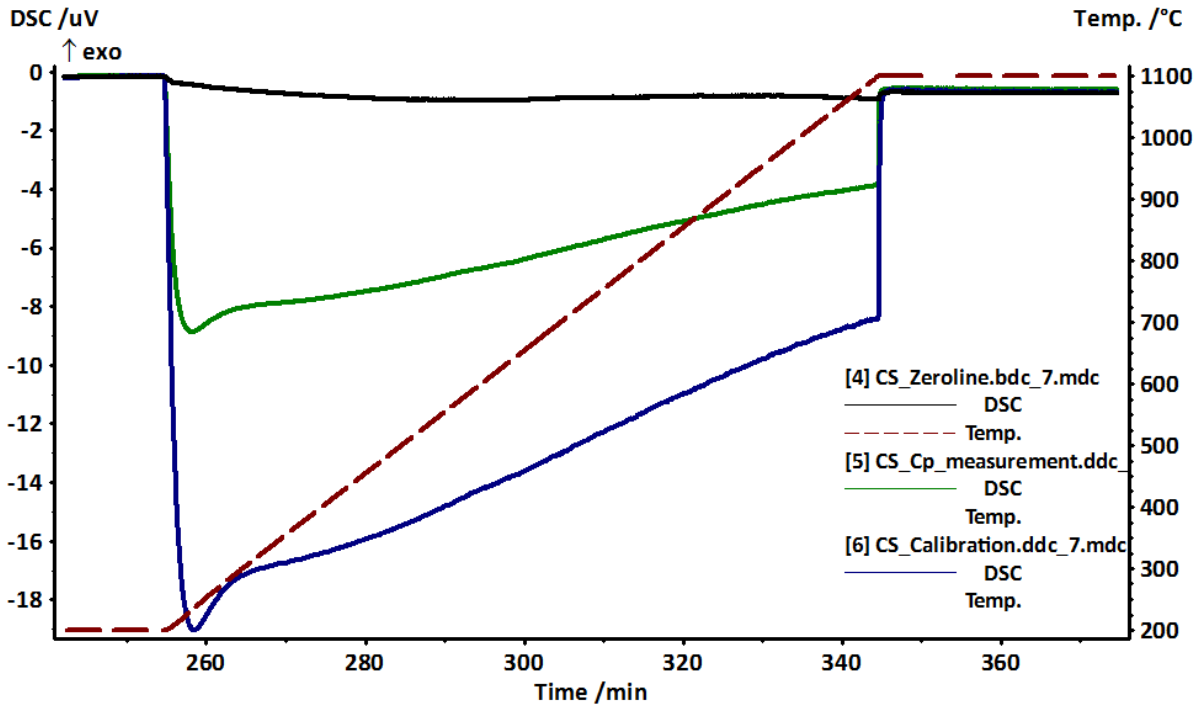
<1.5%

Измерение теплоёмкости

$$DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_s c_{p,S}$$

$$DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_R c_{p,R}$$

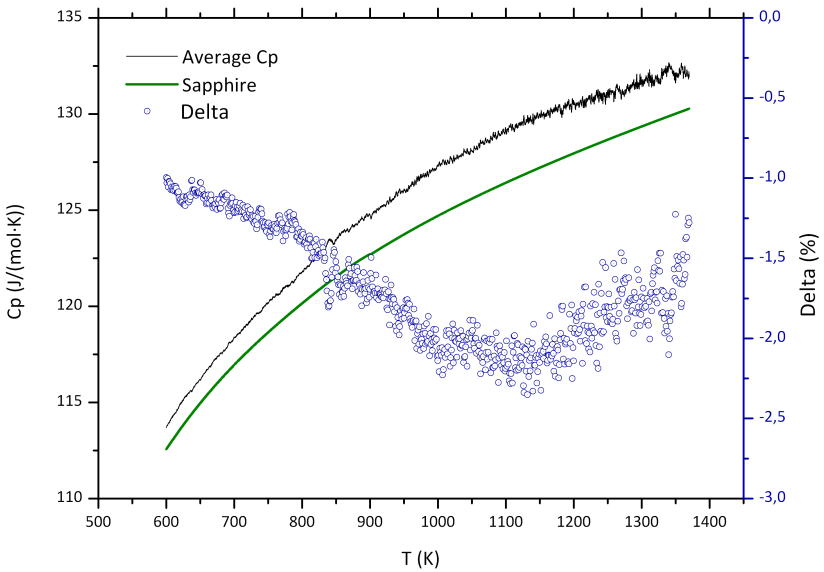
$$c_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline}} \frac{m_R}{m_S} c_{p,R}$$

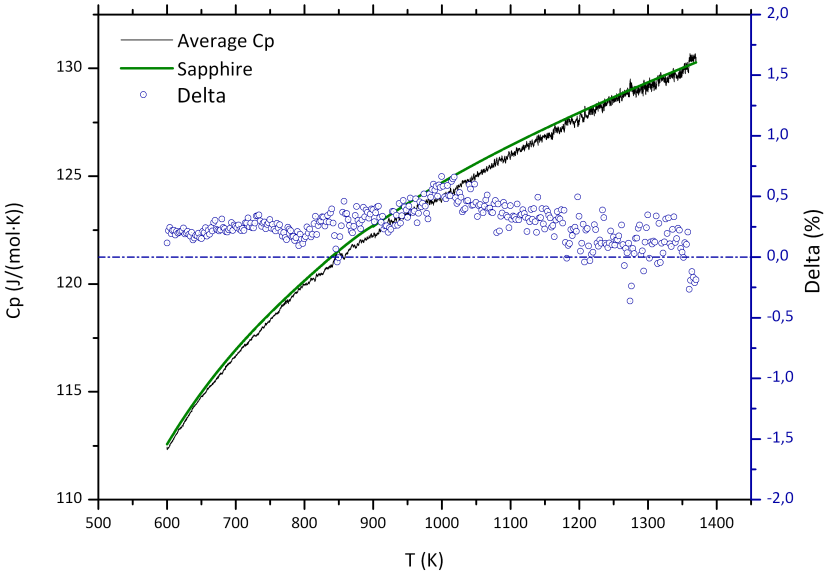


$$K_\Phi(T) = \frac{c_p(T)\beta m}{\left\{\Phi_S - \left[\Phi_{iso,st,S} + \frac{\Phi_{iso,end,S} - \Phi_{iso,st,S}}{t_{end} - t_{st}}(t - t_{st})\right]\right\} - \left\{\Phi_0 - \left[\Phi_{iso,st,0} + \frac{\Phi_{iso,end,0} - \Phi_{iso,st,0}}{t_{end} - t_{st}}(t - t_{st})\right]\right\}}$$

Источники ошибок

- Изменение положения тигля в ячейке
- Различие теплофизических характеристик образца и стандарта $K_{\Phi}^{R} \approx K_{\Phi}^{S}$
- Отличие средней температуры образца от измеряемой температуры
- Дрейф нулевой линии (ASTM E-1269: $T_{fin} - T_{st} < 200°C$, $\beta = 5 \div 20°/\text{мин}$)





Измерение теплоёмкости

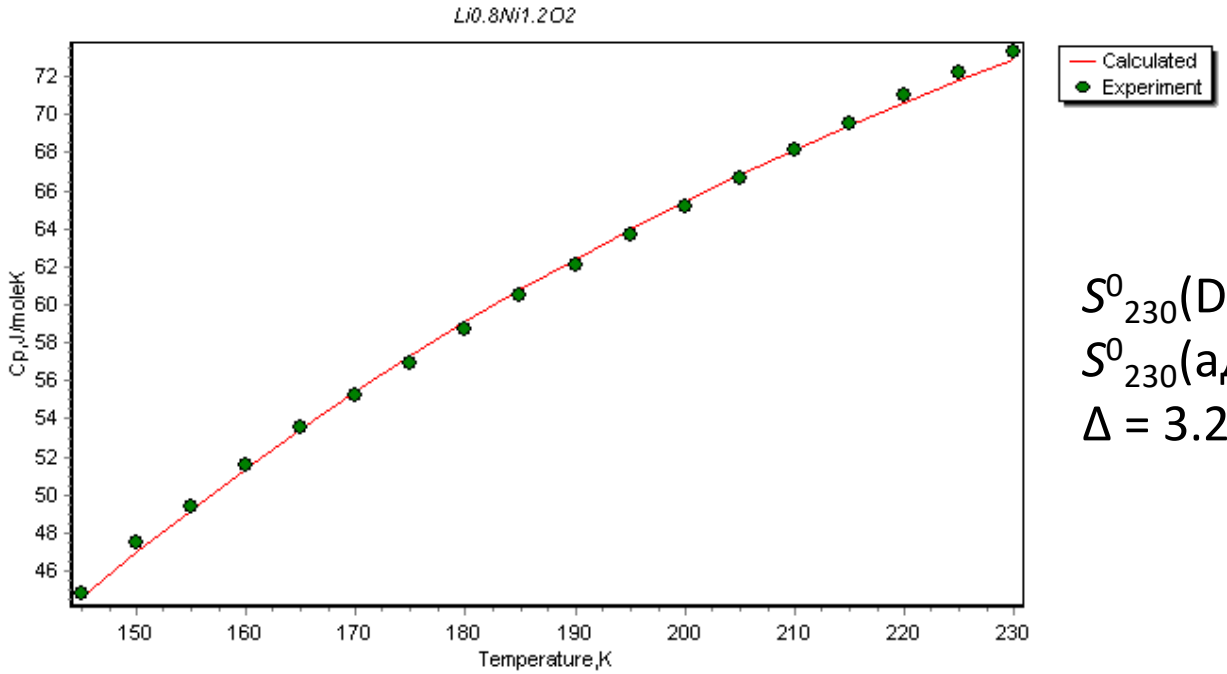
Расчёт термодинамических функций

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$C_p(T) = \sum_i a_i C_{En}\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

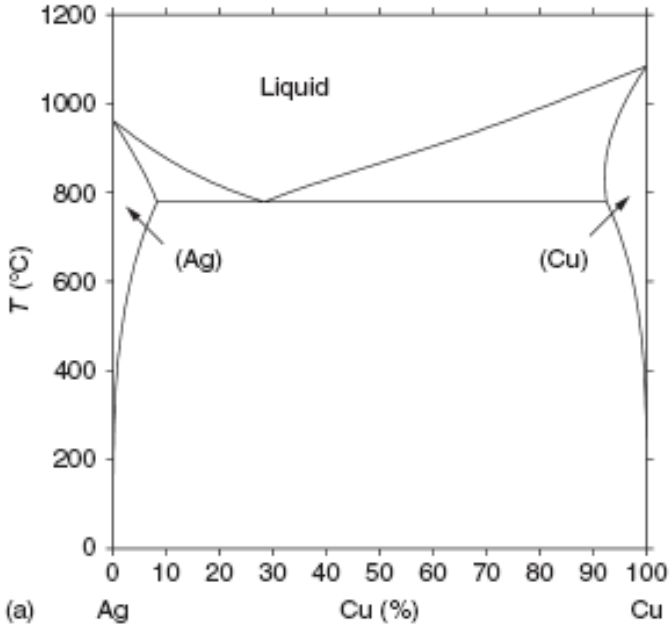


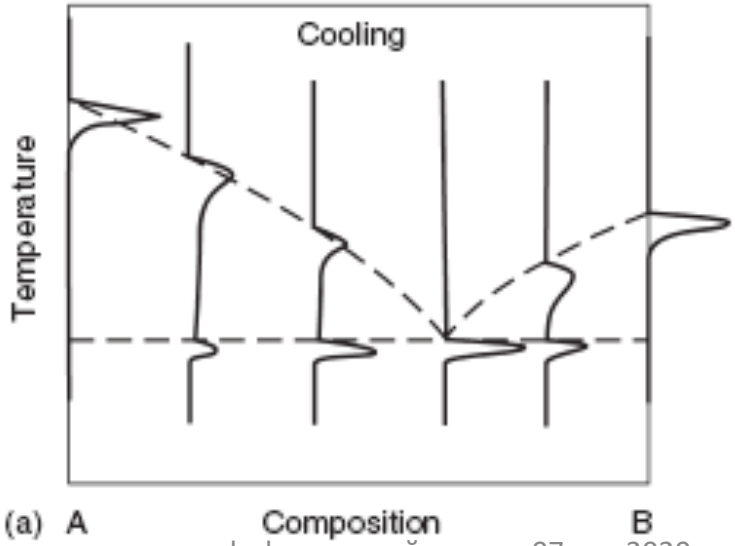
S^0_{230}(DSC) = 54 Дж/моль·К

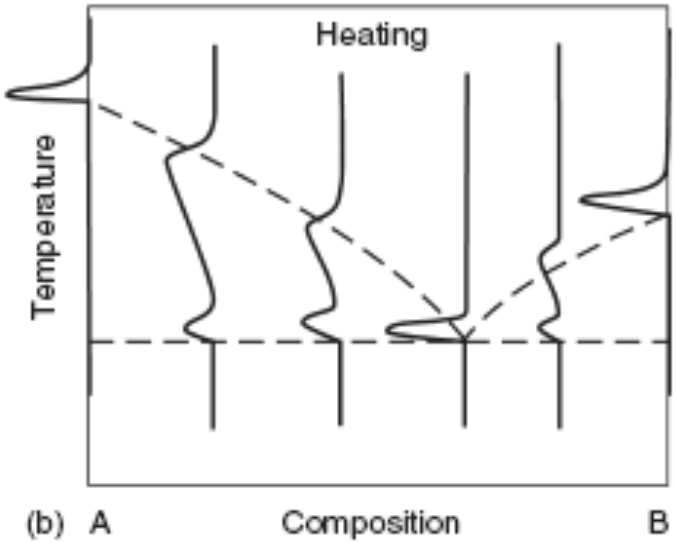
S^0_{230}(ад.кал.) = 52.3 Дж/моль·К

Δ = 3.2%

Построение фазовых диаграмм







Построение фазовых диаграмм

Необходимо убедиться, что полученные результаты относятся к равновесным процессам!

1. Скорость сканирования
2. Масса образца
3. Конечная скорость диффузии в жидкой и твердой фазах приводит к неоднородности по составу в образце после ф.п.

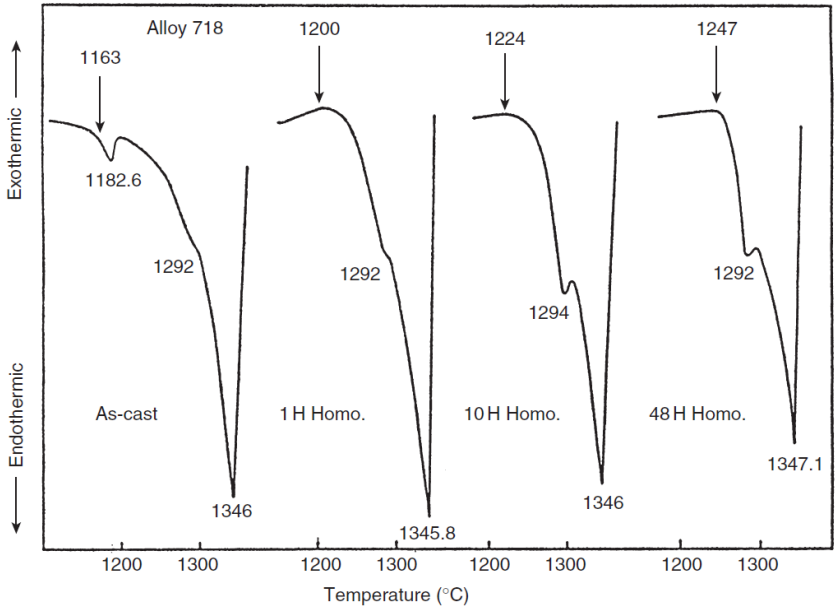
Источники ошибок

<u>Неравновесность исходного образца</u>

- Метастабильная фаза
- Наличие промежуточной фазы
- Неоднородность по составу

<u>Неравновесность условий измерения</u>

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

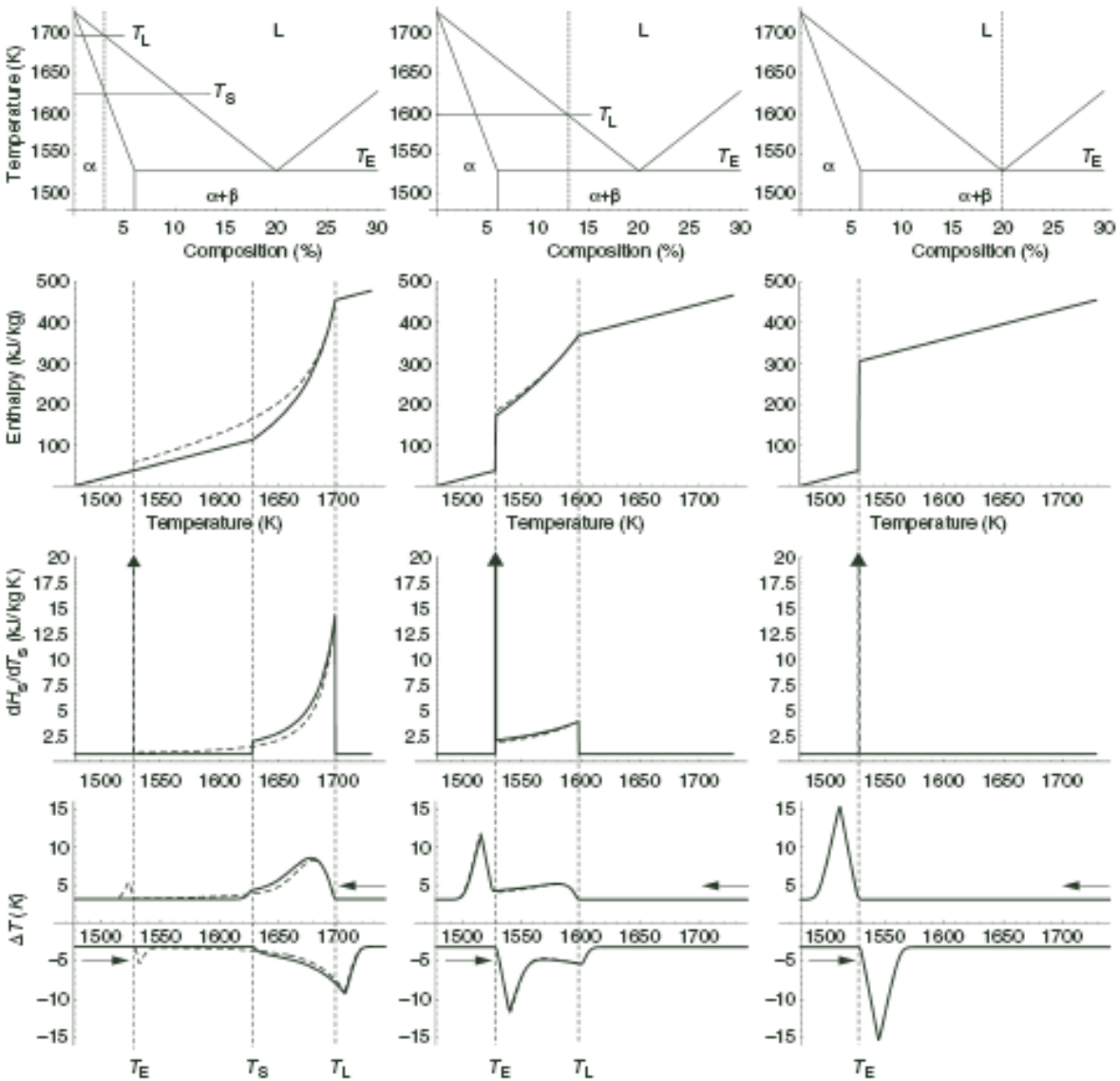


Построение фазовых диаграмм

$$H(T) = const + C_p T + \Delta_m H(1 - f_s(T))$$

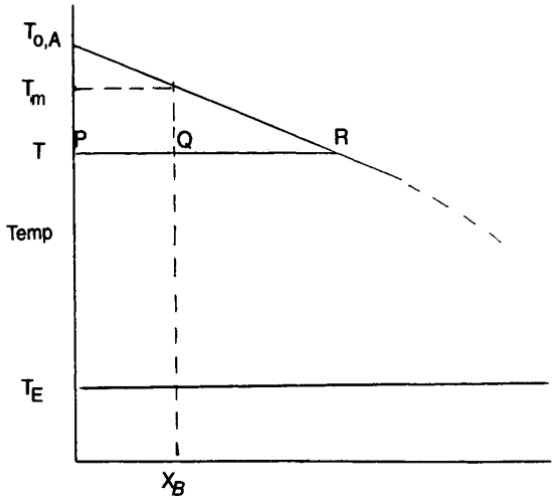
$$f_S(T) = \frac{n_S}{n} = \frac{x_L(T) - x_0}{x_L(T) - x_S(T)}$$

$$x_L(T) = \frac{n_{B,L}}{n_L}, x_S(T) = \frac{n_{B,S}}{n_S}$$



Определение чистоты

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

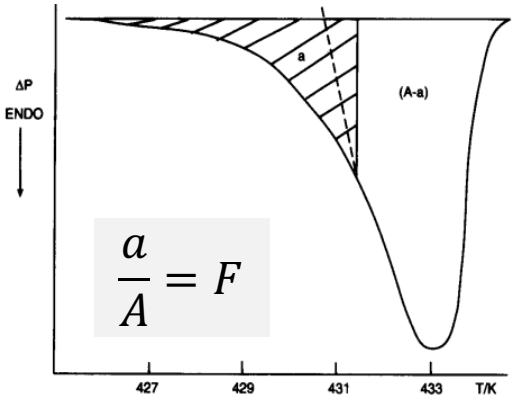


Уравнение Шрёдера

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

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

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



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

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

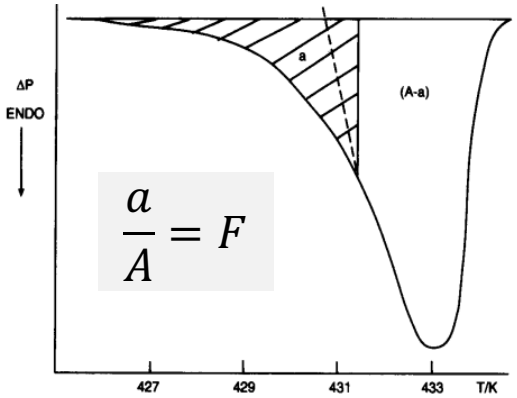
В твердой фазе только основной компонент!

Определение чистоты

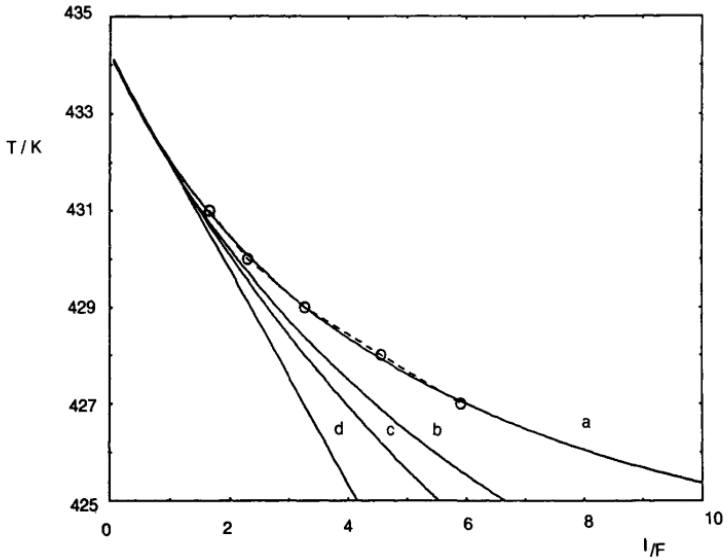
$$x_{2,(l)}(T) = x_2(T) = \frac{n_2}{n_{1,(l)}(T) + n_2} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

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

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



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



Если примеси оч. мало:

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

Кинетический анализ

- Определение числа и последовательности элементарных стадий реакции
- Определение вида кинетических уравнений всех элементарных стадий
- Определение значений параметров кинетических уравнений элементарных стадий

Table 2.2 Kinetic equations

Type	$f(\alpha)$ = Rate/k	$g(\alpha)=kt$
Order equations		
F1 First order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 Second order	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Geometric		
R2 Contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3 Contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Acceleratory		
P1 Power law ($m>1$)	$m(\alpha)^{(m-1)/m}$	$\alpha^{1/m}$
Sigmoid curves		
An Avrami–Erofe'ev (n=2, 3 or 4)	$n(1-\alpha).$ $(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$	$[-1\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
B1 Prout–Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha/(1-\alpha)) + c$
Diffusion		
D1 1-D diffusion	$1/(2\alpha)$	α^2
D2 2-D diffusion	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
D3 3-D diffusion	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}$ $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 Ginstling–Brounshtein	$(3/2[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[1-2\alpha/3]-(1-\alpha)^{2/3}$

Кинетический анализ

Безаприорные методы

- ✓ результат расчета не зависит от вида уравнения f(α)
- – Невозможно однозначно определить тип кинетических уравнений элементарных стадий
- – Определяется только энергия активации
- – Невозможно получить однозначные результаты для сложных реакций

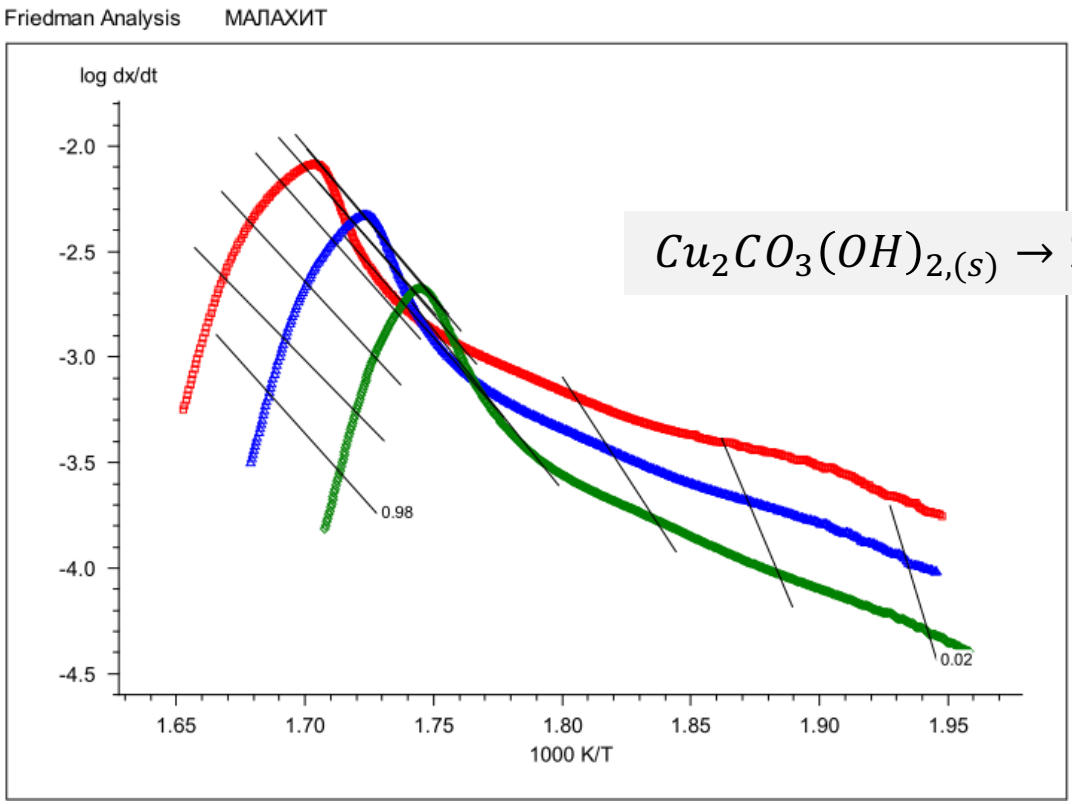
Модельобусловленные методы

- ✓ позволяют определять тип и параметры уравнения f(α)
- ✓ могут использоваться для анализа сложных реакций, включающих конкурирующие и независимые стадии
- – зависимость A и E от типа выбранного кинетического уравнения f(α)
- – линейная корреляция между значениями A и E

Дифференциальный метод Фридмана

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A\,exp(-E/RT)f(\alpha)$$

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_i} = ln\big(Af(\alpha_i)\big) - \frac{E}{R}\frac{1}{T_i}$$



$$Cu_2CO_3(OH)_{2,(s)} \rightarrow 2CuO_{(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2,(g)}$$

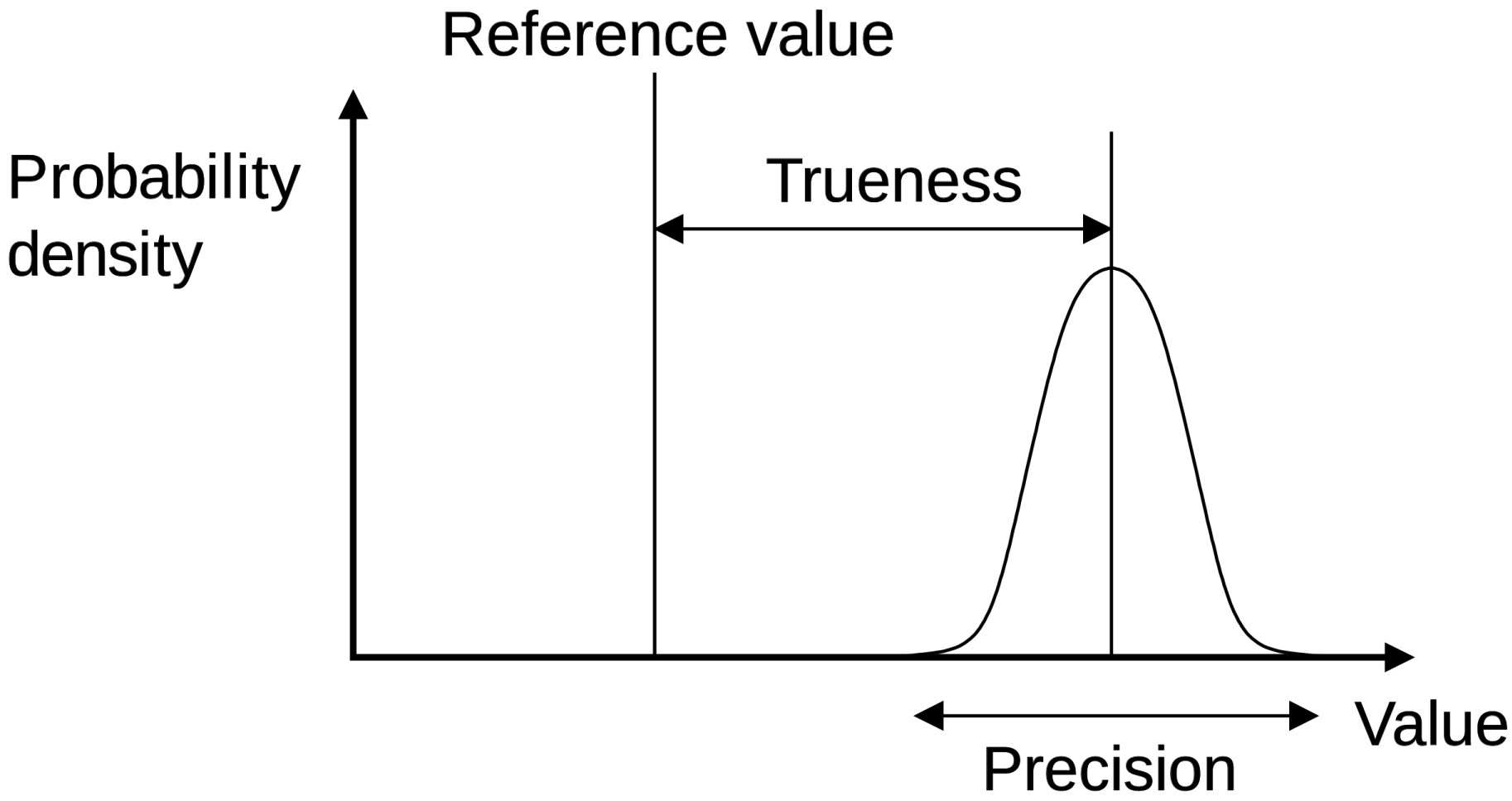
Химические реакции

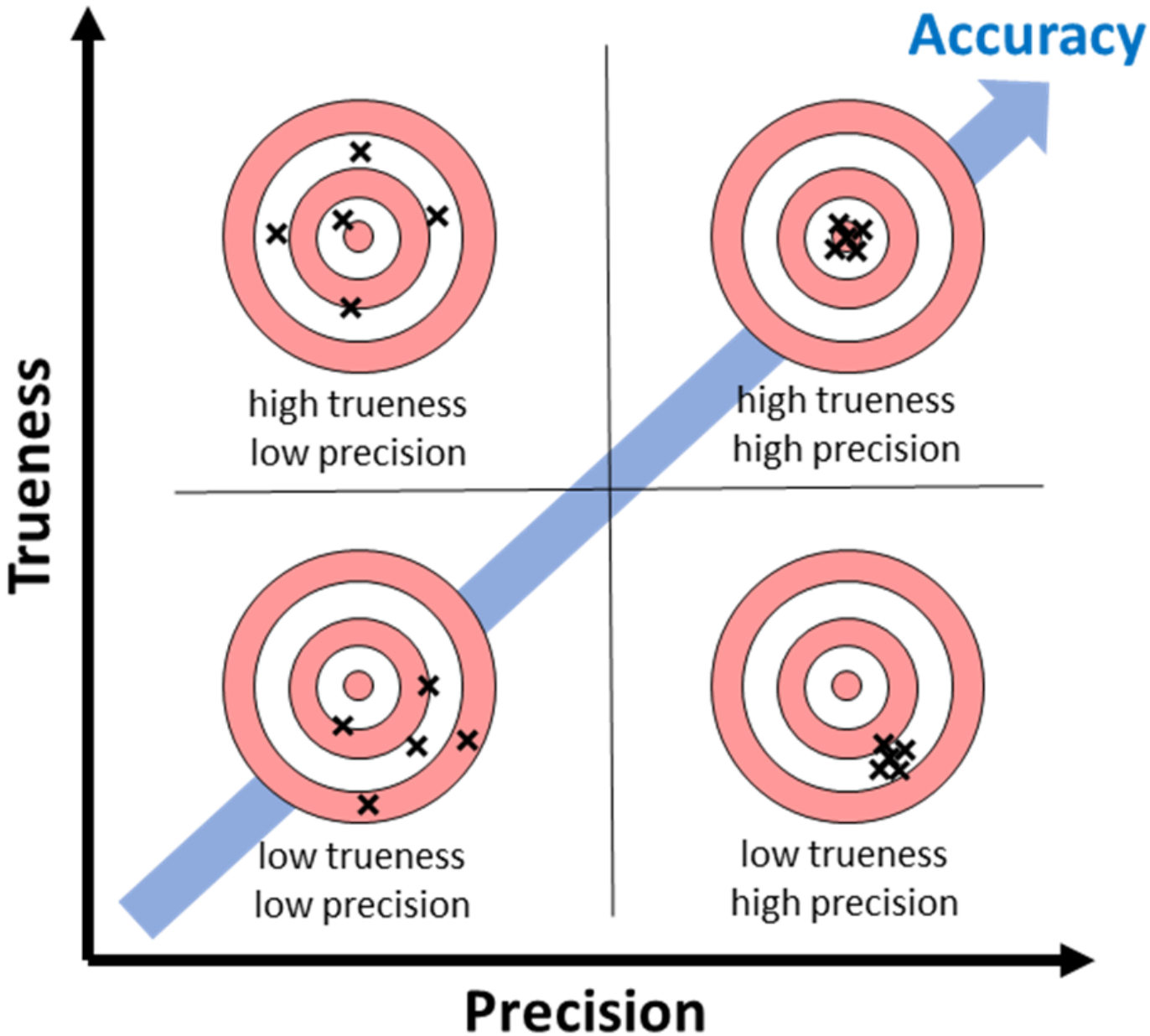
- Измерение энтальпии реакции методом ДСК – **некорректная** задача, если:
  - участвуют газообразные вещества
  - невозможно определить теплоёмкость продуктов
  - реакция протекает не до конца / нестехиометрическая
- В остальных случаях можно провести **оценку**

Часть III

Немного статистики

ISO 5725-1


Reference value
Probability density
Trueness
Value
Precision


Accuracy
Trueness
Precision
high trueness
low precision
high trueness
high precision
low trueness
low precision
low trueness
high precision