



ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

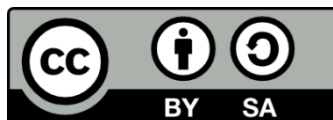
Ενότητα 4: Εφαρμογές των Μεθόδων Θερμικής Ανάλυσης

Περικλής Ακρίβος
Τμήμα Χημείας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Εφαρμογές των Μεθόδων Θερμικής Ανάλυσης

Εφαρμογές και Παραδείγματα



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Εφαρμογές της Μεθόδου DTA
 - i. Φυσικές Αλλαγές
 - ii. Χημικές Αλλαγές
2. DSC
3. Συνδυασμός θερμοαναλυτικών μεθόδων
4. Κινητική μελέτη θερμικής ανάλυσης



Σκοποί ενότητας

- Εφαρμογές των Μεθόδων Θερμικής Ανάλυσης και συνδυασμοί αυτών





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

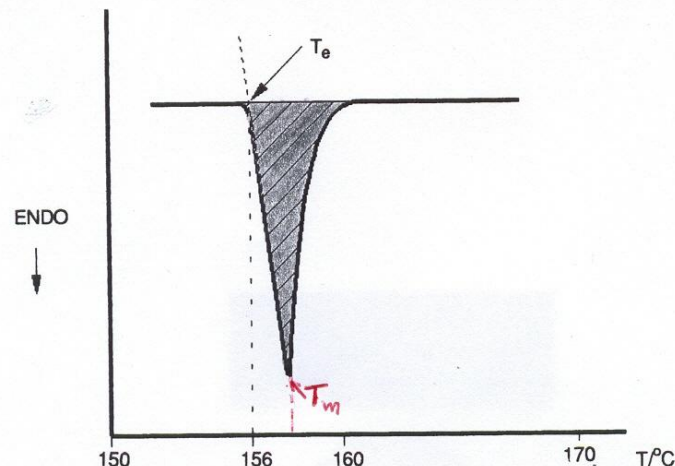
Φυσικές και Χημικές

Εφαρμογές της Μεθόδου DTA

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ DTA

A1) Φυσικές αλλαγές

- Καμπύλη DTA καθαρού μετάλλου ίνδιου. (T_e = extrapolated onset, T_m = melting point).
- (βάρος 6 mg, ταχύτητα θέρμανσης 10 K/min, ατμόσφαιρα N₂.)
- Εύρεση του σημείου τήξεως και της ενθαλπίας τήξεως καθαρού μετάλλου από Ίνδιο (In). Το ίνδιο είναι μια από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται για βαθμονόμηση των οργάνων DTA και DSC.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ DTA

A1) Φυσικές αλλαγές

- Η **τήξη** ενός υλικού είναι η μετάβαση από τη στερεή στην υγρή κατάσταση. Στη θερμοαναλυτική καμπύλη αυτή η μετάβαση, η οποία είναι πρώτης τάξεως, θα εμφανιστεί ως μια οξεία ενδόθερμη κορυφή, η δε περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη τήξεως και τον άξονα των τετμημένων αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξεως ΔH_f . Η μορφή και η θέση της καμπύλης τήξεως εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος του υλικού, η καθαρότητά του, η τελειότητα των κρυστάλλων καθώς και η ταχύτητα σάρωσης. Γενικά ως θερμοκρασία τήξεως λαμβάνεται η τιμή του μεγίστου (T_m) της ενδόθερμης καμπύλης DTA, ενώ για την ακρίβεια των μετρήσεων απαιτούνται μικρές ταχύτητες σάρωσης (1 K/min).
- Παρατήρηση: Ενώ η μέθοδος DTA δίνει πολύ καλές ποιοτικές μετρήσεις της θερμοκρασίας (T_m), για την ενθαλπία πρέπει να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος DSC.

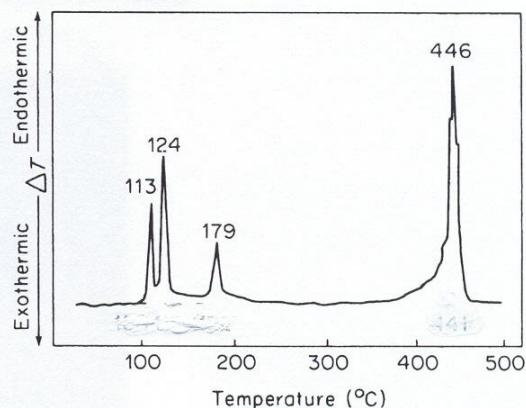


Τήξη του καθαρού Ίνδιου

- Η τήξη του καθαρού ίνδιου, In, (καθαρότητας 99,999%) αρχίζει να συμβαίνει στους 156,6 οC, όπως φαίνεται και από την καμπύλη DTA του σχήματος Η σκιασμένη περιοχή του σήματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξεως του ίνδιου ($\Delta H_f = 28,71 \text{ J/g}$).



A.2. Αλλαγές κρυσταλλικής φάσεως (Structural changes)

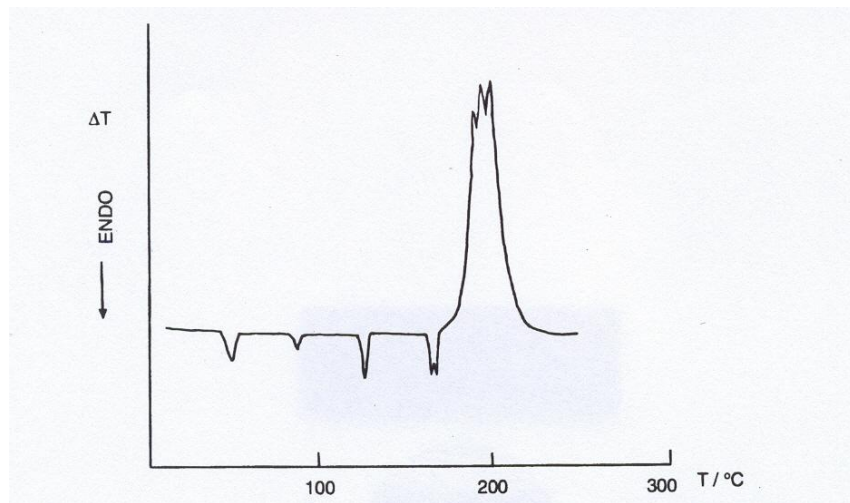


- Όταν ένα υλικό κρυσταλλώνεται σε δύο ή περισσότερες μορφές, καλείται πολυμορφικό
- Από τη θερμοαναλυτική καμπύλη παρατηρείται μια κρυσταλλική μετάπτωση (crystal transition)
- rhombic \rightarrow monoclinic στους 113 °C,
- ο σχηματισμός του πολυμερούς θείου στους 179 °C,
- καθώς και οι ενδόθερμες του σημείου τήξεως και του σημείου ζέσεως στους 124 και 446 °C αντίστοιχα.

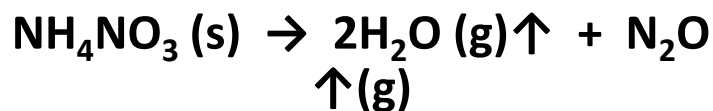
Καμπύλη DTA του στοιχείου θείο
(Sulfur, S)



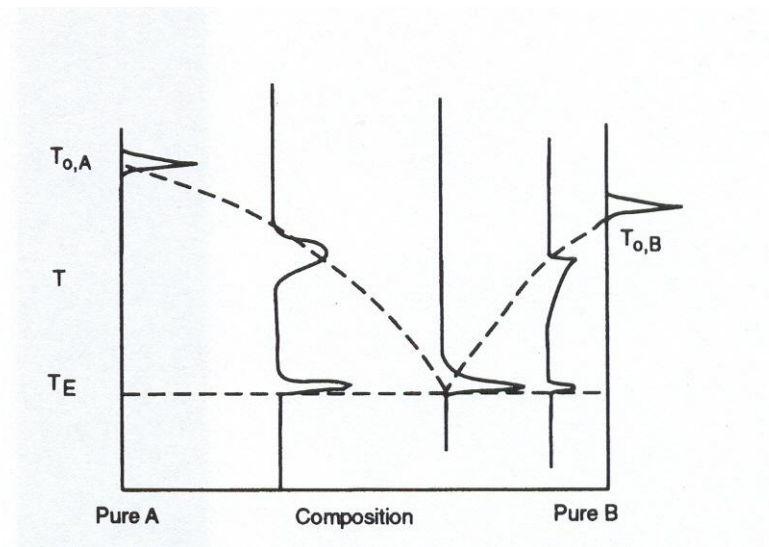
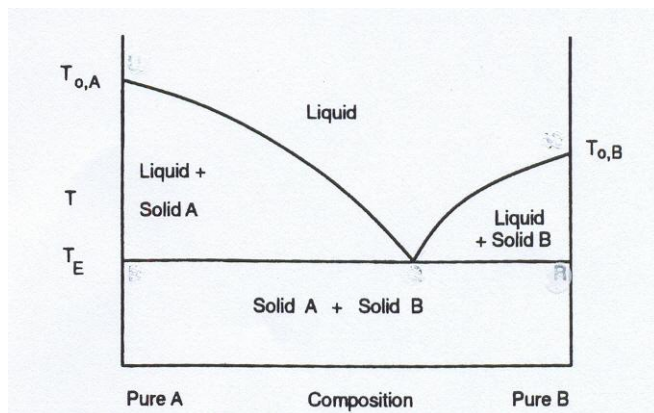
Νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3)



- **Νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3)** χρησιμοποιείται σαν λίπασμα και περιστασιακά σαν εκρηκτικό.
- παρατηρούνται τρεις κρυσταλλικές μεταπτώσεις πριν από την τήξη του στους 170 °C, ενώ η διάσπασή του γίνεται με τη μορφή έκρηξης στους 286 °C, με απώλεια βάρους 100%. Δίνεται η αντίδραση διάσπασης που πραγματοποιείται σε ένα στάδιο.



A.3. Διαγράμματα Φάσεων



Ευτηκτικό διάγραμμα φάσεων

Ευτηκτικό διάγραμμα φάσεως με καμπύλες DTA
υπεράνω.

Παρατηρούνται δύο ενδόθερμες κορυφές.



Διαγράμματα Φάσεων

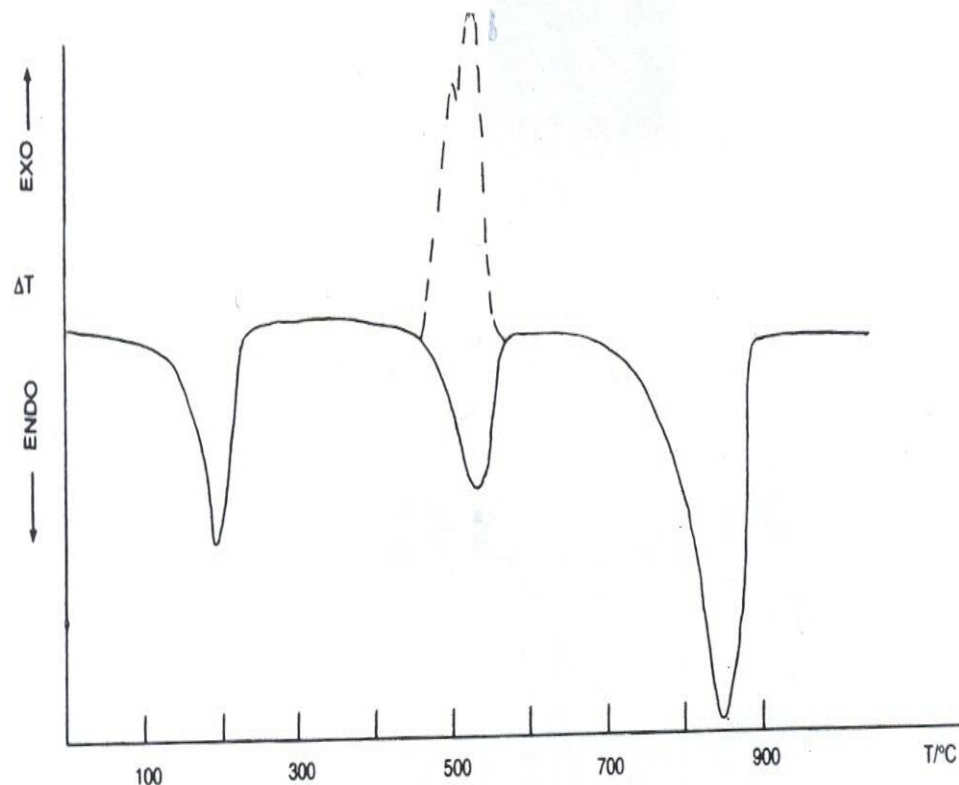
- Όταν ένα καθαρό στερεό συστατικό A δεν αναμιγνύεται καθόλου με ένα άλλο καθαρό στερεό B (μη-αναμίξιμα στερεά), το σημείο πήξεως του A ταπεινώνεται με την παρουσία του B καθώς επίσης το ίδιο ισχύει και για το B).
- Τα μίγματα των στερεών A και B τήκονται και μετά ψύχονται και προκύπτουν καμπύλες σε συνάρτηση θερμοκρασίας και χρόνου. Η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία μπορεί να υπάρξει υγρό και κάτω από αυτήν να έχουμε μίγματα των στερεών A και B, καλείται **Ευτηκτική θερμοκρασία (TE)**.
- Όταν η T είναι ψηλότερη από τη γραμμή των στερεών, ZEH, τότε το μίγμα αρχίζει να τήκεται και παρατηρείται, ταυτόχρονα, στην καμπύλη DTA ενδόθερμη κορυφή. Όσο πιο κοντά βρίσκεται το μίγμα στην ευτηκτική σύσταση E, τόσο εντονότερη είναι η κορυφή στη θερμοκρασία TE. Το μίγμα συνεχίζει να τήκεται μέχρις ότου φτάσουμε στη γραμμή των υγρών AEB. Η θερμοκρασία αυτή δίνεται από την τελική κορυφή του διαγράμματος.



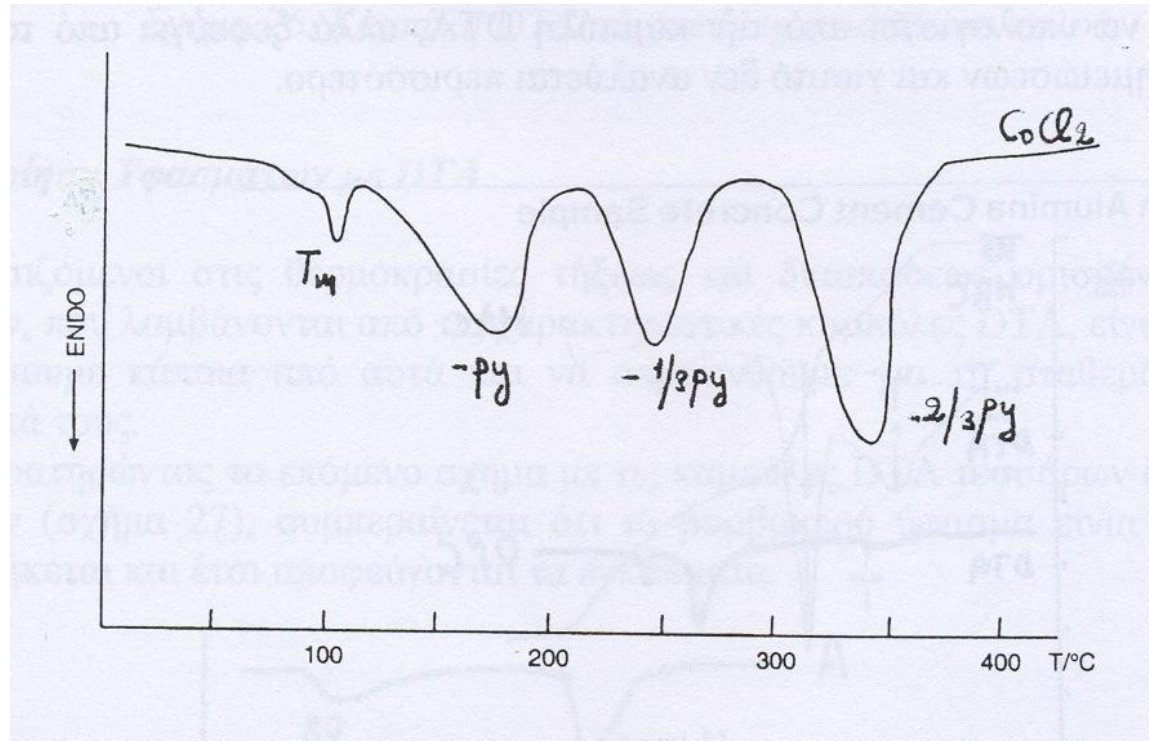
B) Χημικές αλλαγές

B.1 Αφυδατώσεις-αποσυνθέσεις

- i) Ανόργανα υλικά και σύμπλοκες ενώσεις
- Καμπύλες DTA για το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε α) άζωτο και β) σε αέρα.



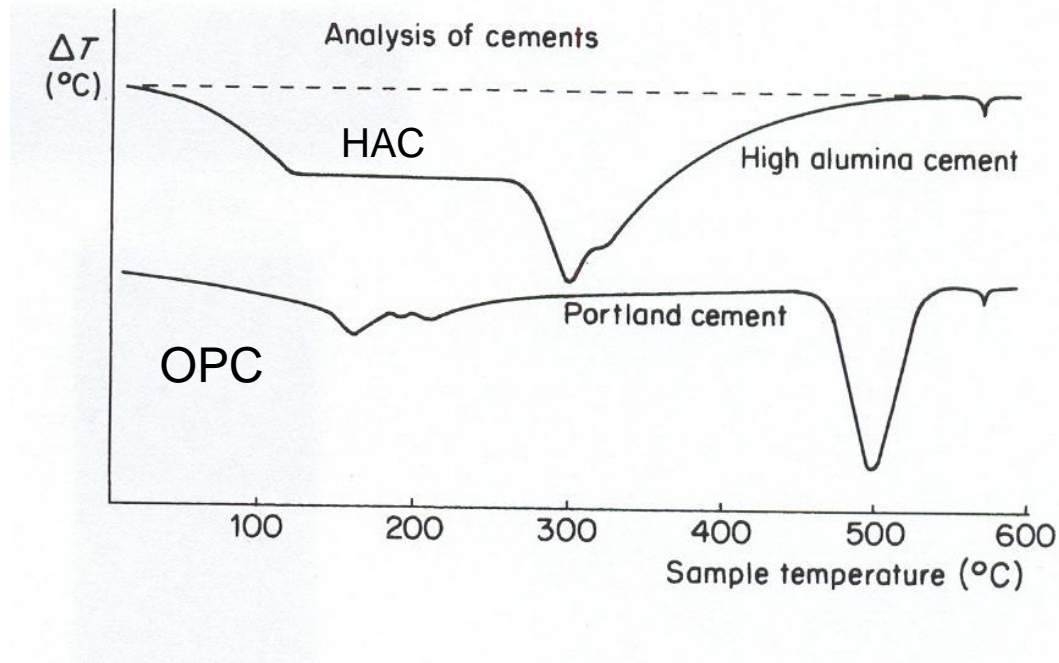
Θερμική διάσπαση συμπλόκων



Καμπύλη DTA για το διχλωρο-
δισ(πυριδινο)κοβάλτιο, $[Co(py)_2Cl_2]$, σε N_2 .



ii) Τσιμέντα



Καμπύλες DTA δειγμάτων μετόν από τσιμέντο τύπου-Portland (OPC) και τσιμέντο τύπου-HAC σε άζωτο. Και τα δυο δείχνουν τη χαλαζιακή μετάπτωση στους 573 °C.



Τσιμέντα

- Υπάρχουν δύο τύποι τσιμέντων, το συνηθισμένο τσιμέντο τύπου Portland (OPC) και το τσιμέντο υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα (High Aluminum Concrete, HAC). **Το τσιμέντο OPC** παρασκευάζεται από τη θέρμανση πηλών που ανήκουν στα αργιλλοπυριτικά πετρώματα, με ανθρακικό ασβέστιο και περιέχει κυρίως μίγματα ασβεστούχων πυριτικών. Κατά τη χρήση του, το τσιμέντο αναμιγνύεται με νερό, το οποίο εφυδατώνει τα πυριτικά άλατα και παράγει ένα καλό συνδετικό υλικό που αποκτά τη δύναμή του με την πάροδο μερικών μηνών. Από την καμπύλη DTA του σχήματος, φαίνεται η αφυδάτωση του υλικού και μια κορυφή που αποδίδεται στη χαλαζιακή μετάπτωση στους 573 οC. Η ενδόθερμη στους 500 οC αντιστοιχεί στην αφυδάτωση του Ca(OH)_2 και είναι χαρακτηριστική του τσιμέντου OPC. **Το τσιμέντο HAC** γίνεται από βωξίτη και ασβεστόλιθο και είναι κυρίως μίγμα αργιλλικών αλάτων του ασβεστίου. Αυτά αντιδρούν με το νερό και αυξάνουν την αντοχή τους ταχύτερα από το τσιμέντο OPC, επιταχύνοντας τη διαδικασία του κτισίματος. Δυστυχώς, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, δοκοί κατασκευασμένοι από HAC κατέρευσαν. Αμέσως ξεκίνησε ένα πρόγραμμα δοκιμών στο οποίο η DTA, σχήμα έπαιξε σημαντικότατο ρόλο.

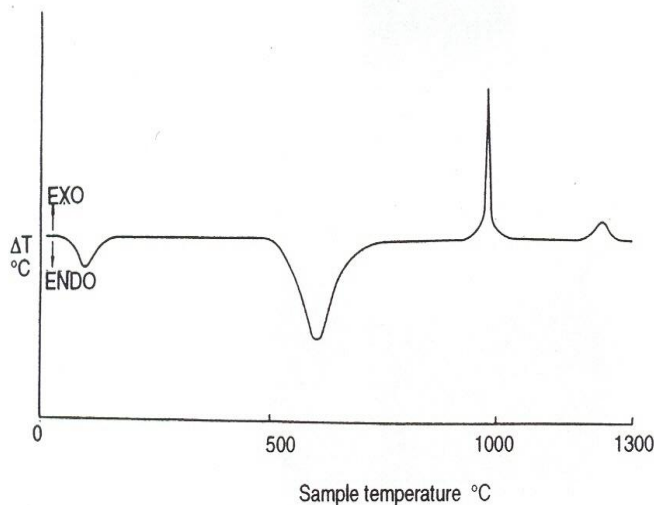


Τσιμέντο HAC

- Το υλικό που παράγεται αρχικά στη διαδικασία σκλήρυνσης είναι ο δεκαϋδρίτης, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Αυτός ο υδρίτης σταδιακά μετατρέπεται στον πιο σταθερό εξαϋδρίτη, στην εφυδατωμένη αλουμίνα ή και σε γυψίτη.
- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,
- $3 (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) + 18 \text{H}_2\text{O}$
- Η μετατροπή αυτή εξασθενίζει τη δομή, επειδή τα προϊόντα της αντίδρασης είναι πιο πυκνά και η δομή τους πιο πορώδης. Όλα αυτά χάνουν νερό σε συγκεκριμένες περιοχές θερμοκρασιών, όπως δηλώνουν οι ενδόθερμες στην καμπύλη DTA. Ο βαθμός μετατροπής μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη DTA



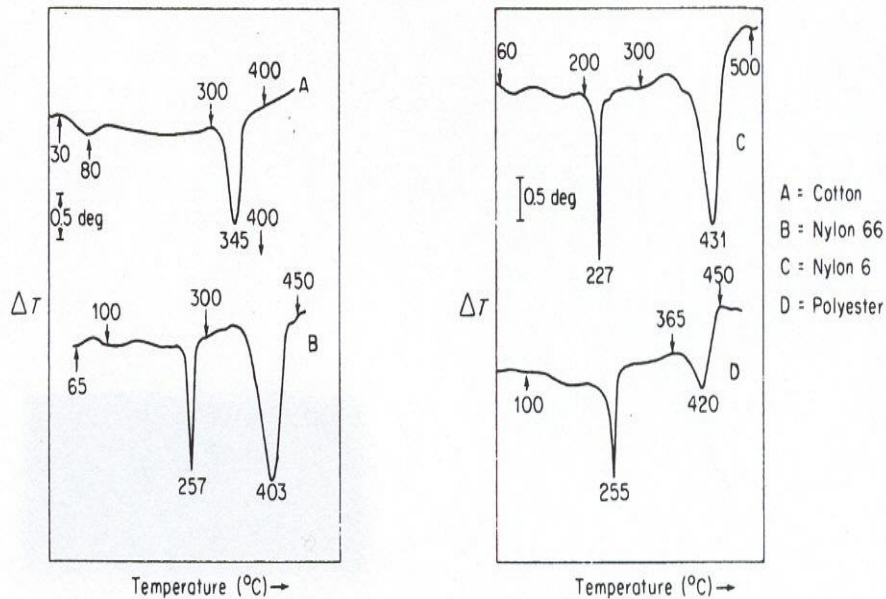
iii) Πηλός και άλλα ορυκτά



- Καμπύλη DTA του καολίνης ή κινέζικου πηλού.
- Ο καολίνης ή κινέζικος πηλός, είναι ένα σημαντικό βιομηχανικό ορυκτό. Η καμπύλη DTA δείχνει μια μικρή ενδόθερμη στους 100 οC, που αποδίδεται σε υγρασία, μια μεγαλύτερη ενδόθερμη στους 550 οC που οφείλεται σε αφυδροξυλίωση και μια οξεία εξώθερμη στους 1000 οC που αποδίδεται στην αντίδραση σχηματισμού ενός νέου κρυσταλλικού υλικού, του μουλλίτη ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)



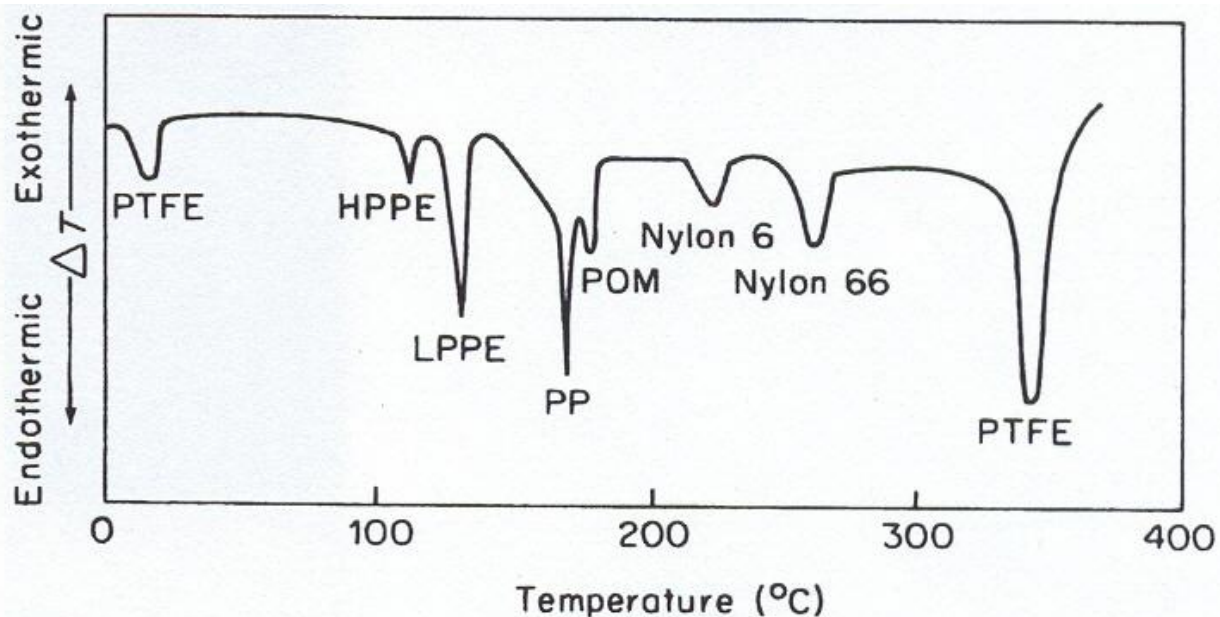
B.2. Ταυτοποίηση Υφασμάτων με DTA



- Καμπύλες DTA ινών των εξής υφασμάτων:
 - A. cotton,
 - B. nylon 66 (polyamid),
 - C. nylon 6
 - D. polyester (dacron).(Βάρος 50 mg, ταχύτητα θέρμανσης 5 οC/min, N₂)

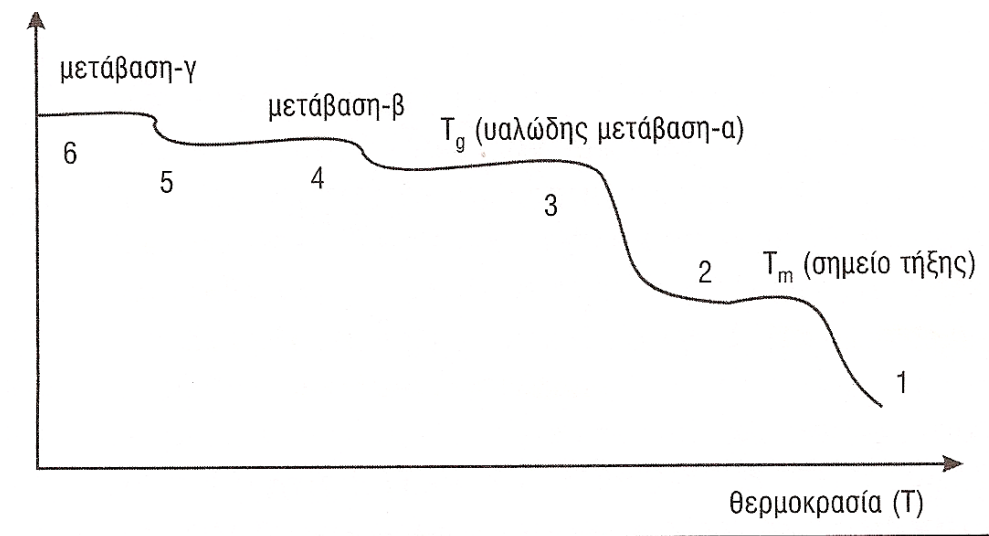


Εμπορικό μίγμα επτά πολυμερικών ινών

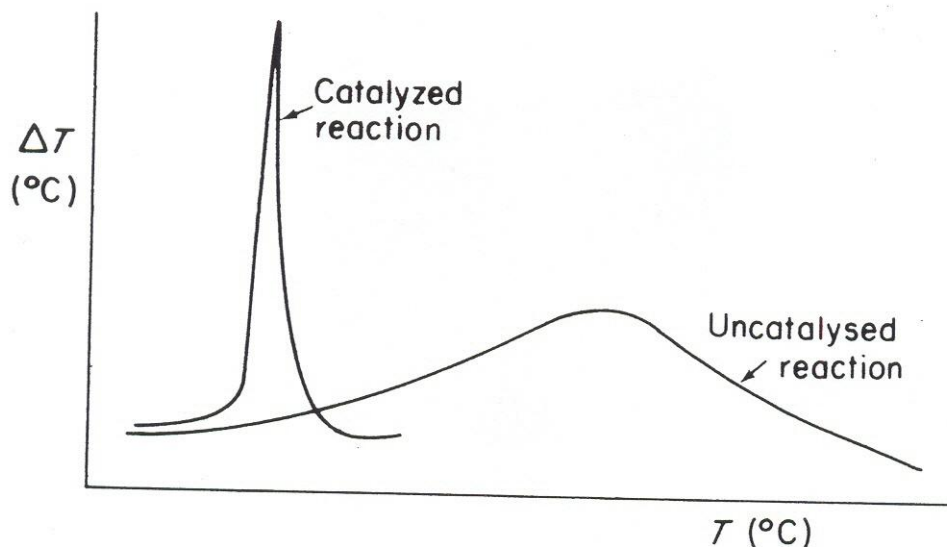


Αλλαγή Ε' σε ένα πολυμερές υλικό (DMA)

- Μεταβάσεις -γ, -β, -α (T_g) και το σημείο τήξης T_m



B.3. Χημική δραστικότητα (Chemical Reactivity)

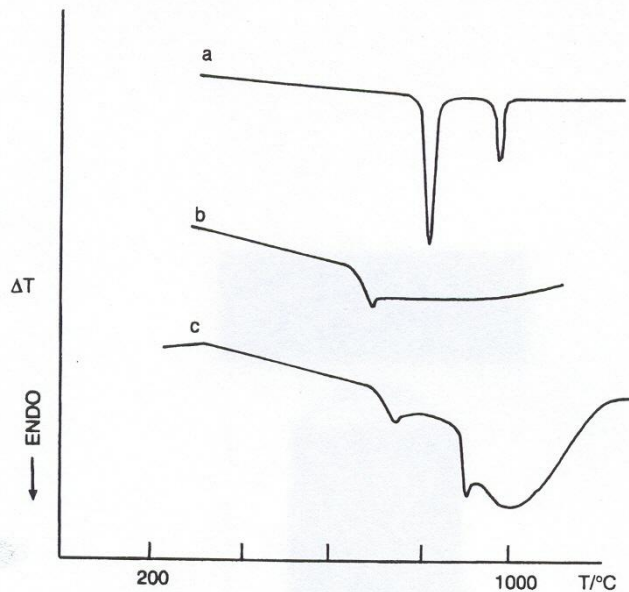


- Μελέτη καταλυτικών φαινομένων
- Η προσθήκη του καταλύτη σε μια αντίδραση μετατοπίζει την κορυφή στην εξώθερμη *DTA*, σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι χωρίς καταλύτη.



B.4. Σύνθεση ενώσεων σε ψηλές

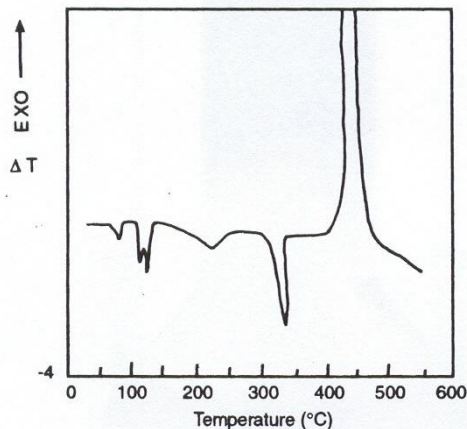
θερμοκρασίες (καινούργια υλικά)



- Το υλικό αυτό είναι ένα πολύτιμο μαγνητικό στερεό, που χρησιμοποιείται σαν πυρήνας σε επαγωγικά συστατικά. Το $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ δίνει μια ενδόθερμη κορυφή στους 675 °C, που οφείλεται σε αλλαγή κρυσταλλικής φάσης, ενώ το μίγμα δίνει αυτήν την κορυφή και επιπλέον μια ευρεία ενδόθερμη στους 870 °C.
- Καμπύλες DTA για α) BaCO_3 , β) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και γ) για το μίγμα $\text{BaCO}_3 : 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- $1 \text{ BaCO}_3 + 6 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
(barium hexaferrite)



B.5. Πυροτεχνουργία

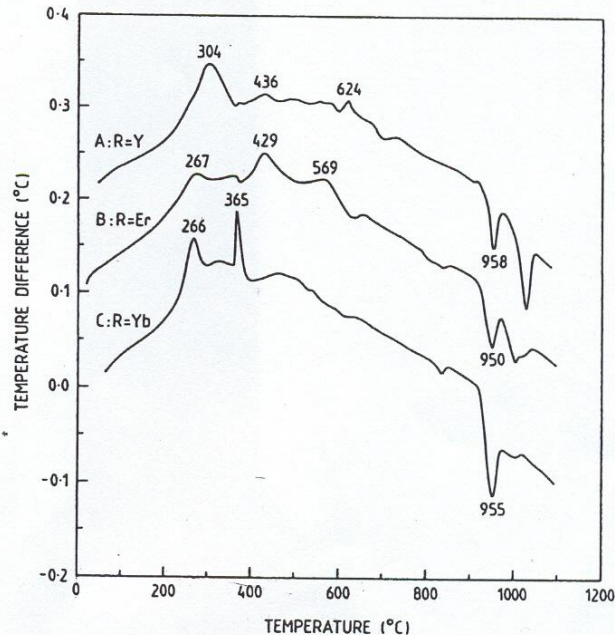


- “μαύρη πυρίτιδα” (θείο σε σκόνη, νιτρικό κάλιο και κάρβουνο)
- Η DTA σε άζωτο δείχνει τις μεταβολές φάσεως του θείου και του KNO₃, μέχρι τους 250 οC, την εξάτμιση του θείου στους 330 οC, η οποία ακολουθείται από την εξώθερμη αντίδραση KNO₃+ C, στην περιοχή θερμοκρασιών 390-550 οC και την αποσύνθεση του μη-αντιδράσαντος νιτρικού καλίου.
- Καμπύλη DTA για μαύρη πυρίτιδα (S+KNO₃+C) σε άζωτο



B.6. Υπεραγωγοί

- Θερμοαναλυτικές καμπύλες DTA για υπεραγώγιμα κεραμικά υλικά R_2O_3 , όπου $R=Y$, Er , Yb και BaO_2 και Cu σε αναλογίες 0,5:2:3. Ατμόσφαιρα οξυγόνο



Υπεραγωγοί

- Η σύνθεση υλικών με υπεραγώγιμες ιδιότητες σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, την τελευταία δεκαετία έχει δώσει μεγάλη ώθηση στις μελέτες κεραμικών με υψηλή T_c . Η αντίδραση σύνθεσης αυτών των υλικών, π.χ. οξείδια του Υτρίου, Βαρίου και Χαλκού, σε υψηλή θερμοκρασία παρακολουθείται με τη μέθοδο DTA, όπως φαίνεται και από τις καμπύλες του σχήματος. Τα τρία οξείδια των λανθανιδών δίνουν παρόμοιες καμπύλες DTA, που σημαίνει ότι οι ισοδύναμες αντιδράσεις γίνονται στις ίδιες θερμοκρασίες.
- Από μετρήσεις DTA και DSC φαίνεται ότι πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ Y_2O_3 , BaO_2 και μεταλλικού Cu , σε μοριακές αναλογίες 0,5:2:3 με θέρμανση παρουσία οξυγόνου και ότι είναι εξώθερμη, δίνοντας τα υπεραγώγιμα υλικά $YBa_2Cu_3O_\gamma$ ($\gamma=6-7$) και $YBa_2Cu_3O_5$ που πιστοποιήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ.
- Ενώ δεν πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ Y_2O_3 και μεταλλικού Cu από μόνη της, το Y_2O_3 και το BaO_2 αντιδρούν εξώθερμα παράγοντας το υλικό Y_2BaO_4 και το BaO_2 αντιδρά με το Cu παράγοντας το $BaCuO_2$. Τελικά, το υπεραγώγιμο υλικό προκύπτει από το συνδυασμό αυτών των δύο αντιδράσεων.

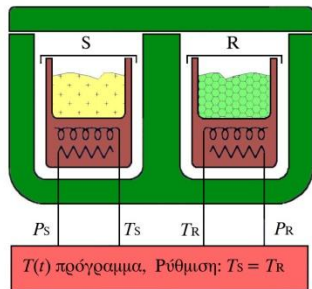


DSC

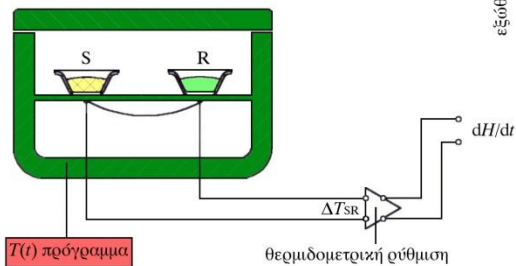


Βασικά χαρακτηριστικά της DSC

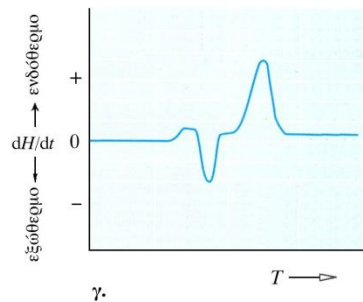
- Διαφορική
θερμιδομετρία
Σάρωσης, DSC
Differential Scanning
Calorimetry,
Ιδιότητες που μετριοούνται:
Θερμότητα, ΔH or ροή
Θερμότητας $\Delta H/dt$



α.



β.

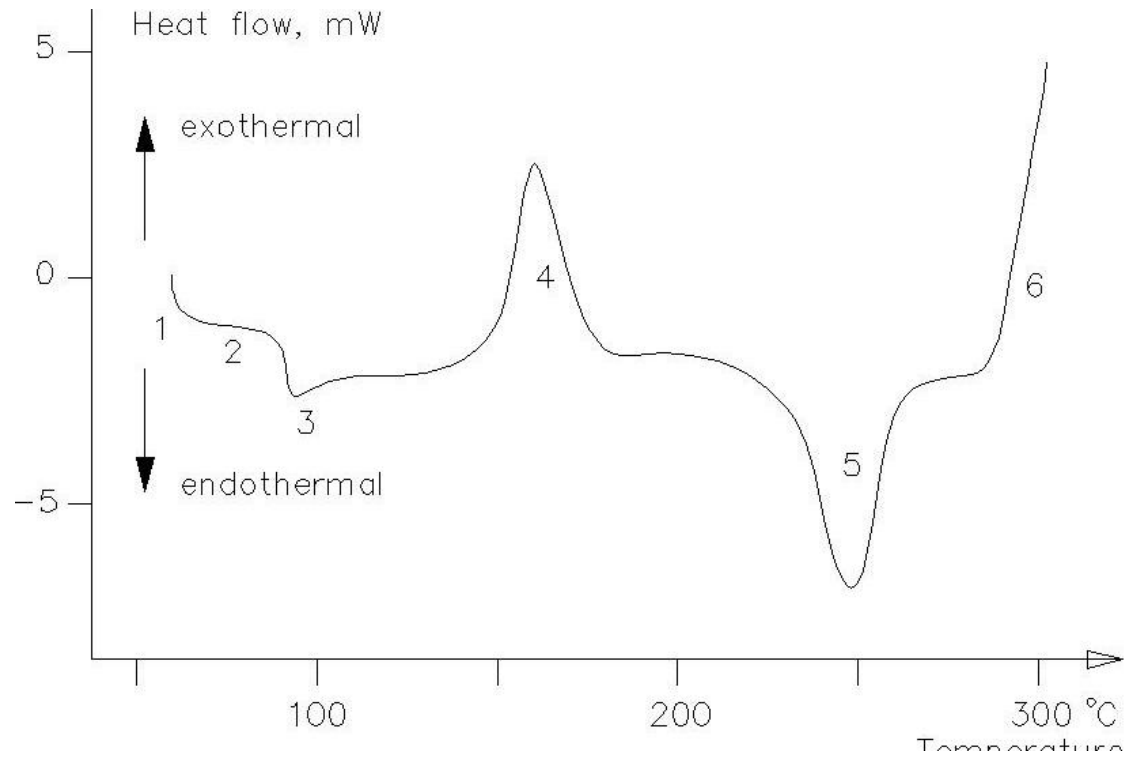


DSC

- Αρχή λειτουργίας: α) DSC (αντισταθμιζόμενη ισχύς), όπου το δείγμα (S) και το υλικό αναφοράς (R) διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία ($\Delta T = T_S - T_R = 0$) σε όλο το πρόγραμμα έχουμε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Οποιαδήποτε διαφορά ενέργειας στις ανεξάρτητες προμήθειες θερμότητα στο δείγμα και η αναφορά στη συνέχεια καταγράφεται έναντι της θερμοκρασίας του προγράμματος. (-150 Με 750 οC)
- β) DSC (ροή θερμότητας), όπου το δείγμα (S) και το υλικό αναφοράς (R) θερμαίνονται από την ίδια πηγή και η διαφορά θερμοκρασίας ΔT μετριέται. Αυτό το σήμα μετατρέπεται σε ένα ηλεκτρικό διαφορά ενέργειας χρησιμοποιώντας την θερμιδομετρική ευαισθησία. (-150-1500 OC)



Τυπική καμπύλη DSC



Τυπική καμπύλη DSC ημι-κρυσταλλικού
πολυμερούς σύμπλοκου

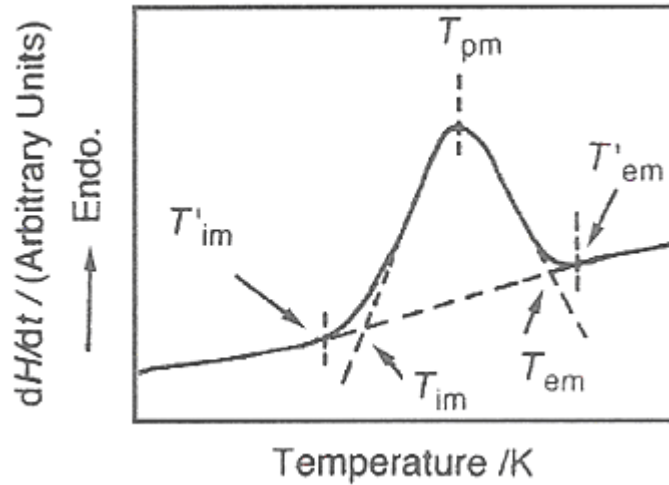




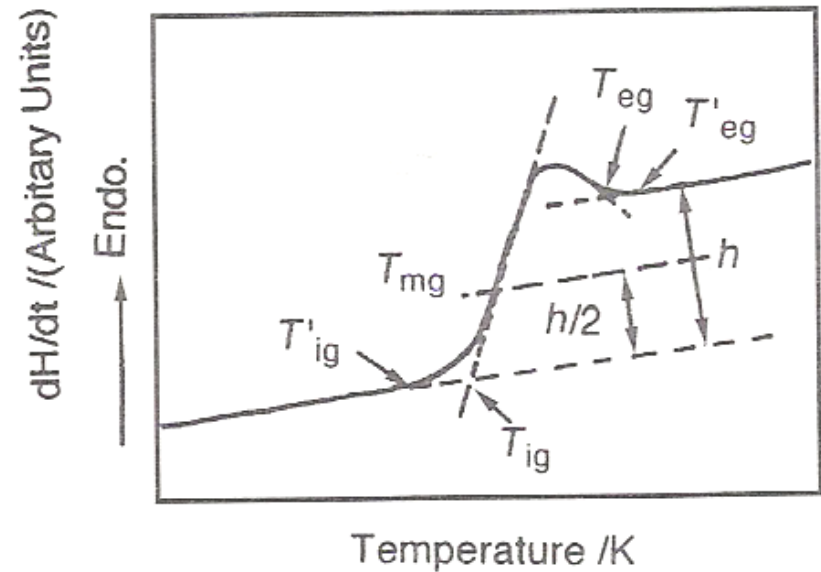
Η μεγάλη ομοιότητα των μεθόδων DTA και DSC οδηγεί σε παρόμοιες εφαρμογές

Εφαρμογές DSC

Εφαρμογές DSC



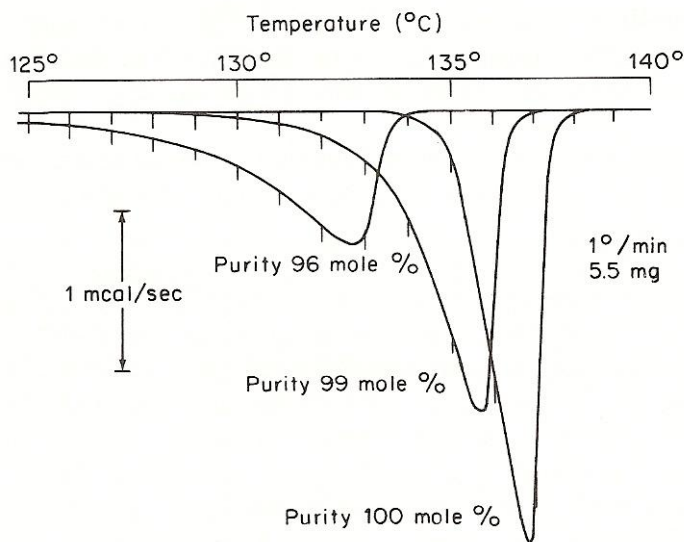
Υπολογισμός Σημείου Τήξης



Υπολογισμός υαλώδους μετάπτωσης



Έλεγχος ποιότητας και εκτίμηση καθαρότητας φαρμακευτικού υλικού



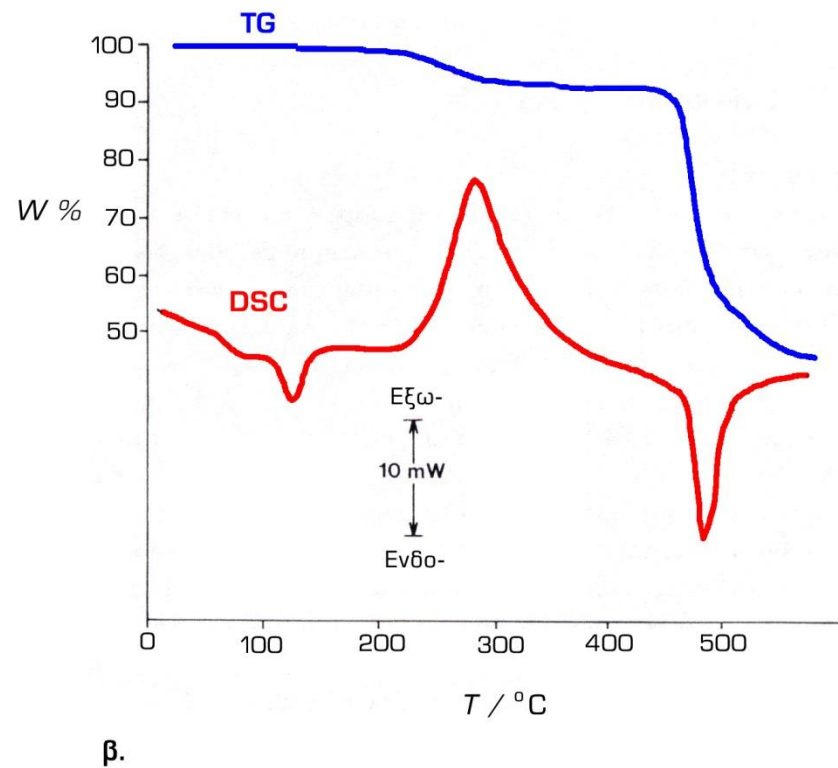
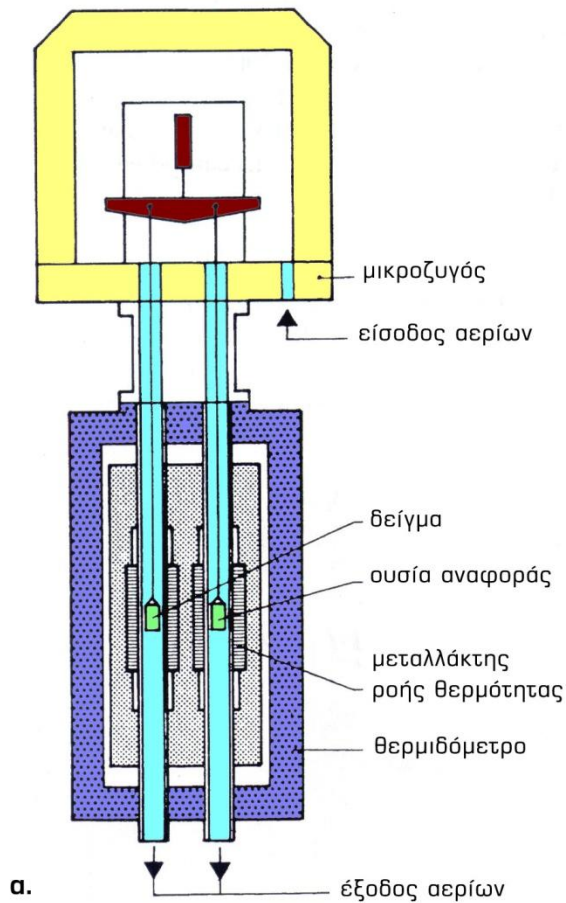
- Θερμοαναλυτικές καμπύλες DTA του φαρμάκου φαινακετίνη (phenacetin drug)
- Όσο πιο καθαρό είναι το υλικό, τόσο πιο οξεία και συμμετρική είναι η ενδόθερμη κορυφή στο σημείο τήξεως και ότι, η θερμοκρασία στο σημείο τήξεως ελαττώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό των προσμείξεων.



ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

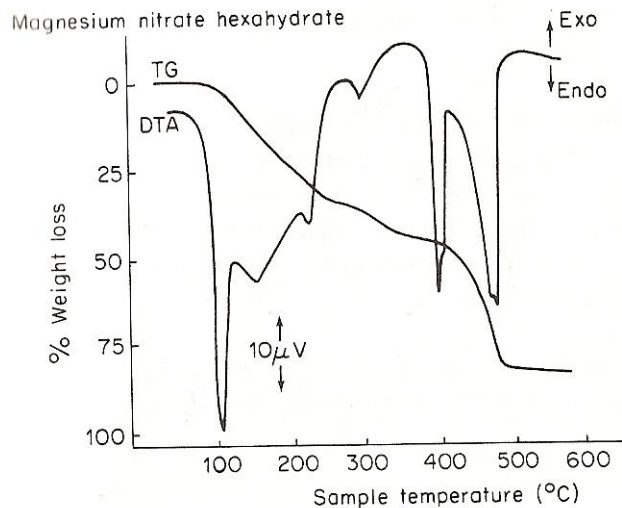


Όργανα TG-DSC

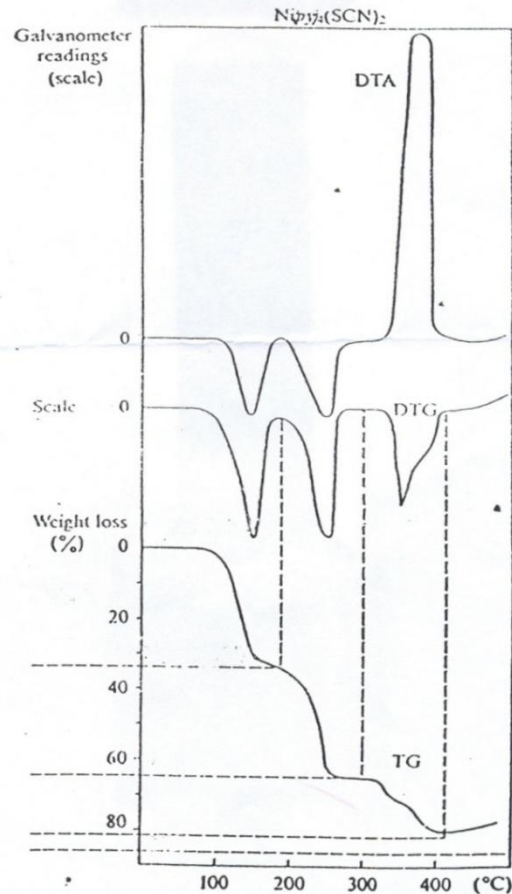


ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TG/DTG-DTA

- Παραγωγογράφος (derivatograph)
- Θερμική διάσπαση του άλατος $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



Θερμική διάσπαση του συμπλόκου $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{SCN})_2$



- Θερμική διάσπαση (TG/DTG-DTA) του συμπλόκου στον αέρα

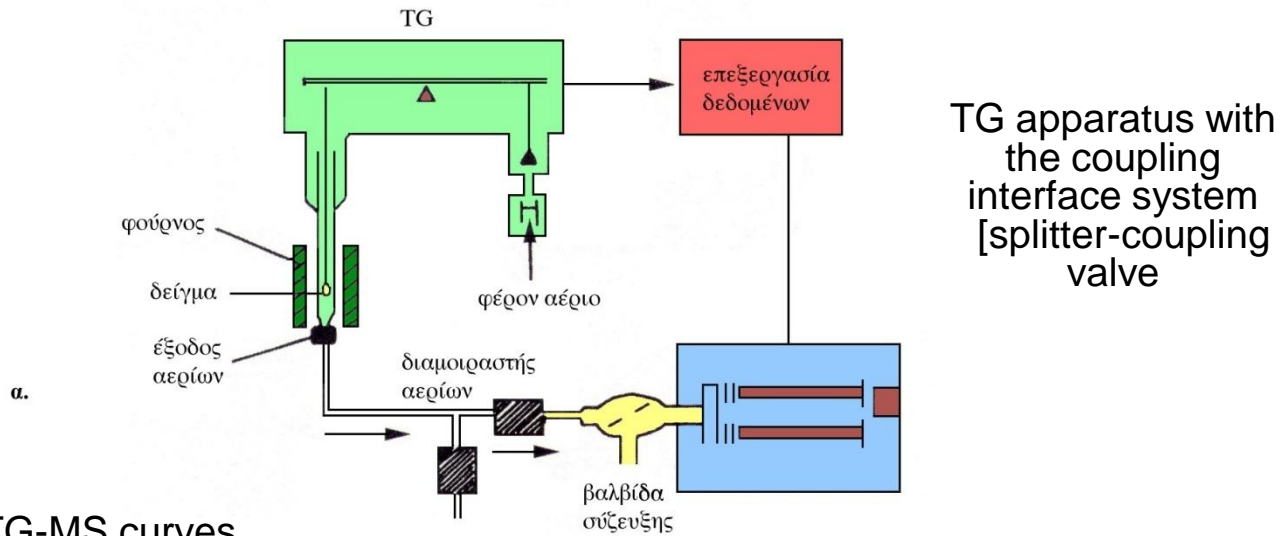


Evolved Gas Detection (EGD) or Evolved Gas Analysis (EGA)

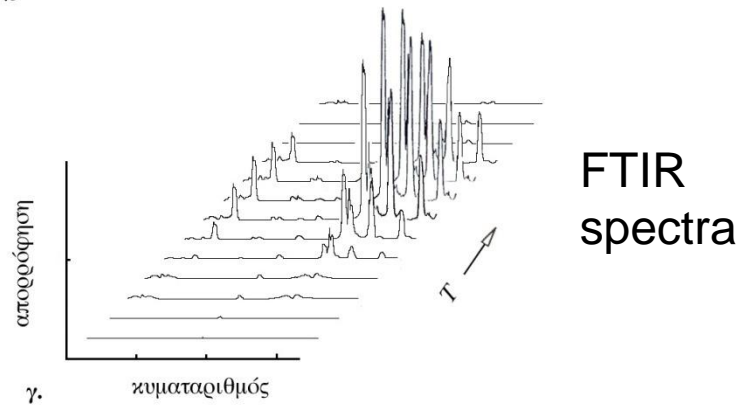
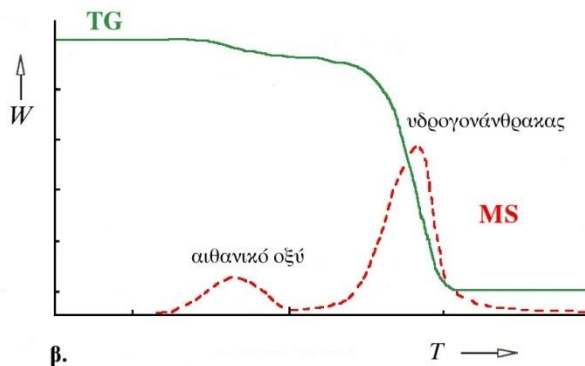
- Τα εκλυόμενα αέρια θερμικής ανάλυσης μπορούν να διαχωριστούν και να ανιχνευτούν-αναλυθούν γενικά με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (**TG-GC**), ή με φασματοσκοπικές μεθόδους (**TG-MS, TG-FTIR**).
- Οι πλέον κοινές EGA τεχνικές είναι η thermogravimetry and mass spectrometry (**TG-MS**) and η thermogravimetry and Fourier Transform Infrared (**TG-FTIR**).
- Στην περίπτωση αυτή υπάρχει ένα σύστημα σύζευξης (coupling interface system) που συνδέει τις ανεξάρτητες συσκευές, όπως θα δούμε στα επόμενα σχήματα και οι τεχνικές καλούνται **combined or coupled**.



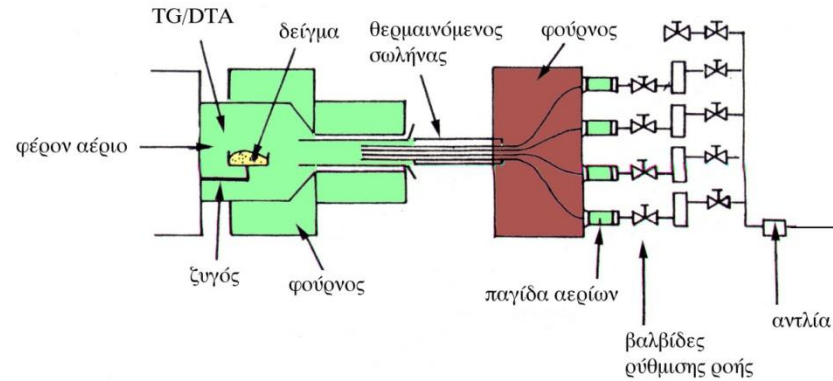
Σχηματικό διάγραμμα συζευγμένης συσκευής (TG-MS)



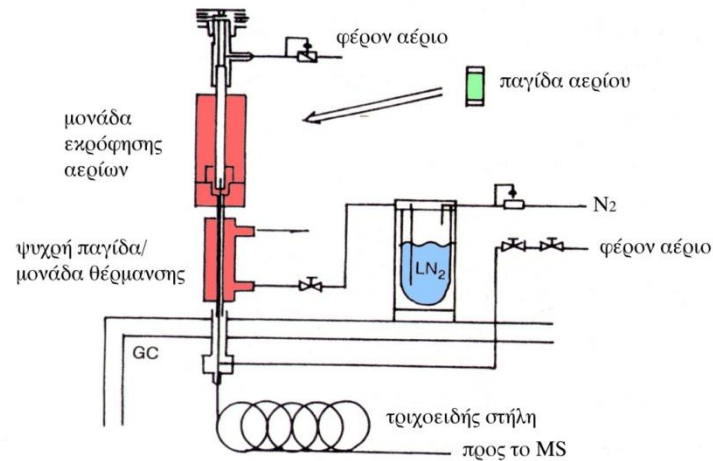
TG-MS curves



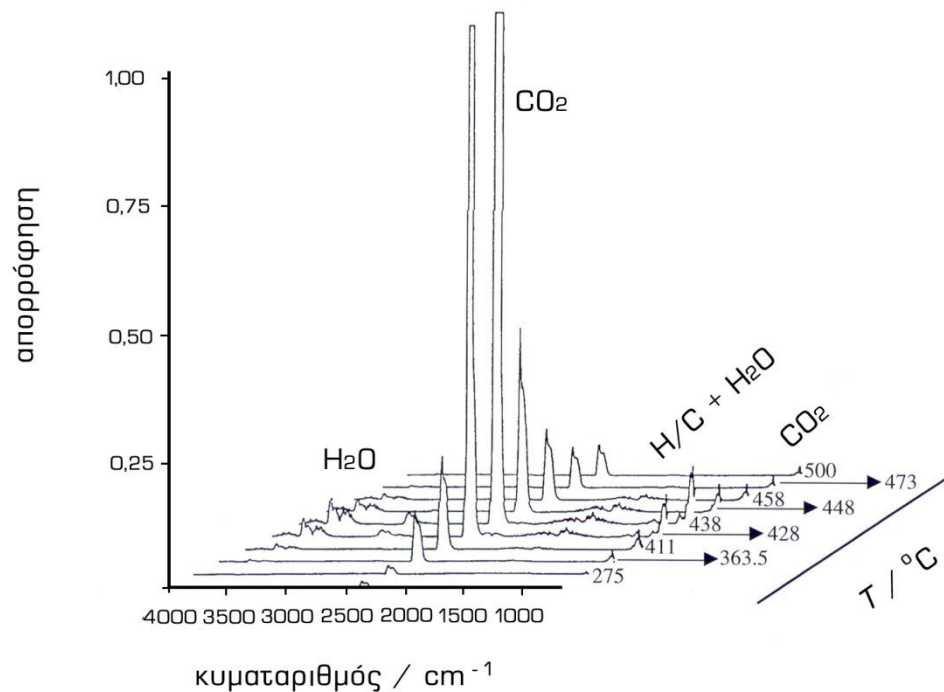
Μηχάνημα TG-GC



προς το GC

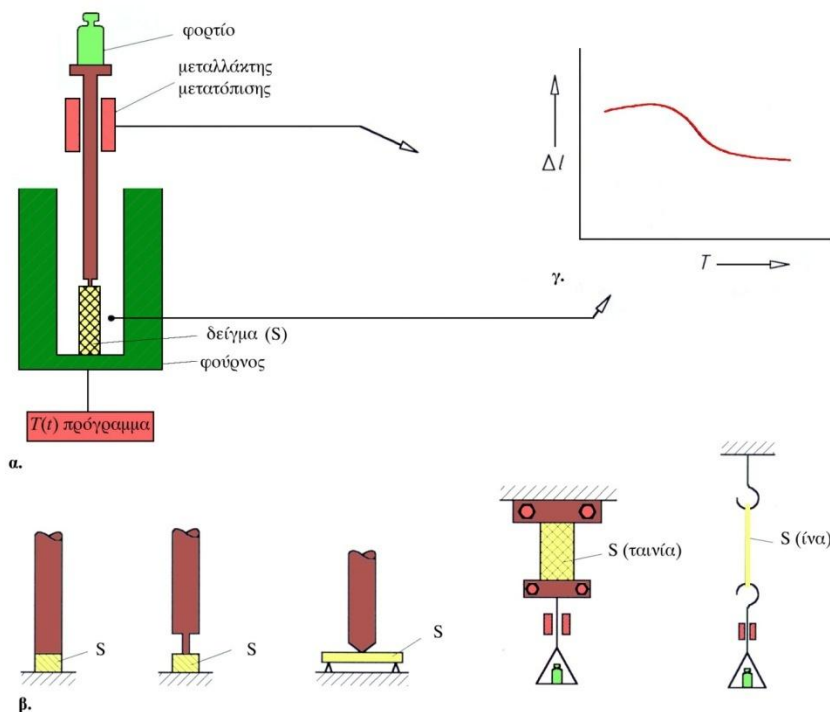


FTIR διάγραμμα από TG-FTIR ανάλυση του πολυστερένιου

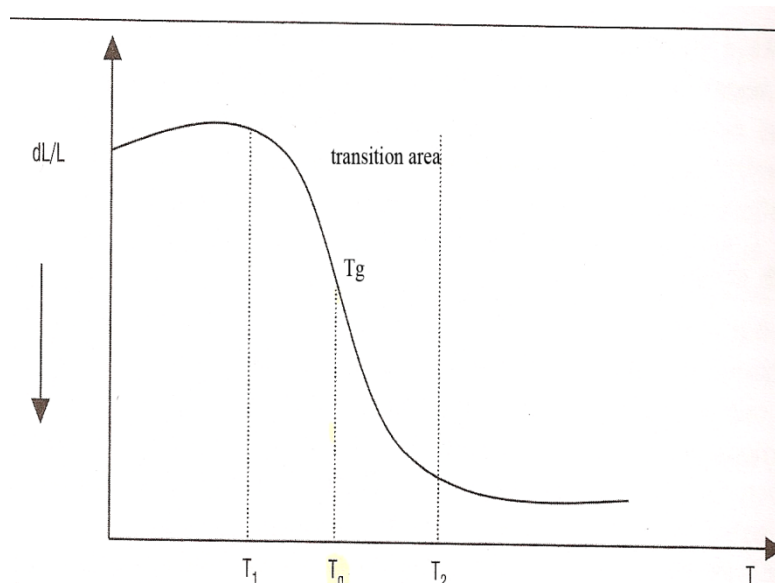


Βασικά Χαρακτηριστικά της ΤΜΑ, Θερμομηχανική Ανάλυση

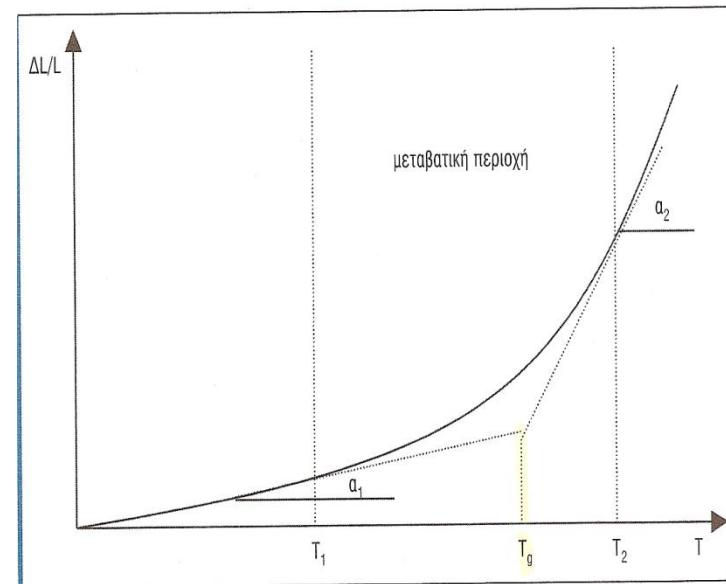
- Σχηματική παρουσίαση μιας συσκευής ΤΜΑ.
- Διάφοροι τύποι αισθητήρων (ανιχνευτές) για τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς του δείγματος.
- Οι καμπύλες ΤΜΑ απεικονίζονται με παραμόρφωση στον κάθετο άξονα έναντι της θερμοκρασίας ή του χρόνου στον οριζόντιο άξονα.



Εφαρμογές της ΤΜΑ



Τυπική καμπύλη διάτμησης
συναρτήσεως της θερμοκρασίας (ΤΜΑ)

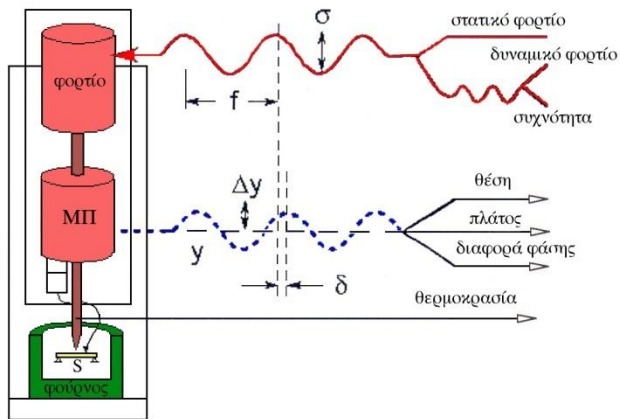


Τυπική καμπύλη θερμικής διαστολής
(ΤΜΑ)

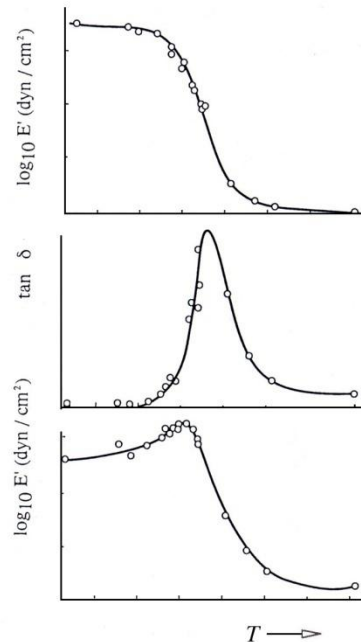


Βασικά χαρακτηριστικά του DMA ή DMTA

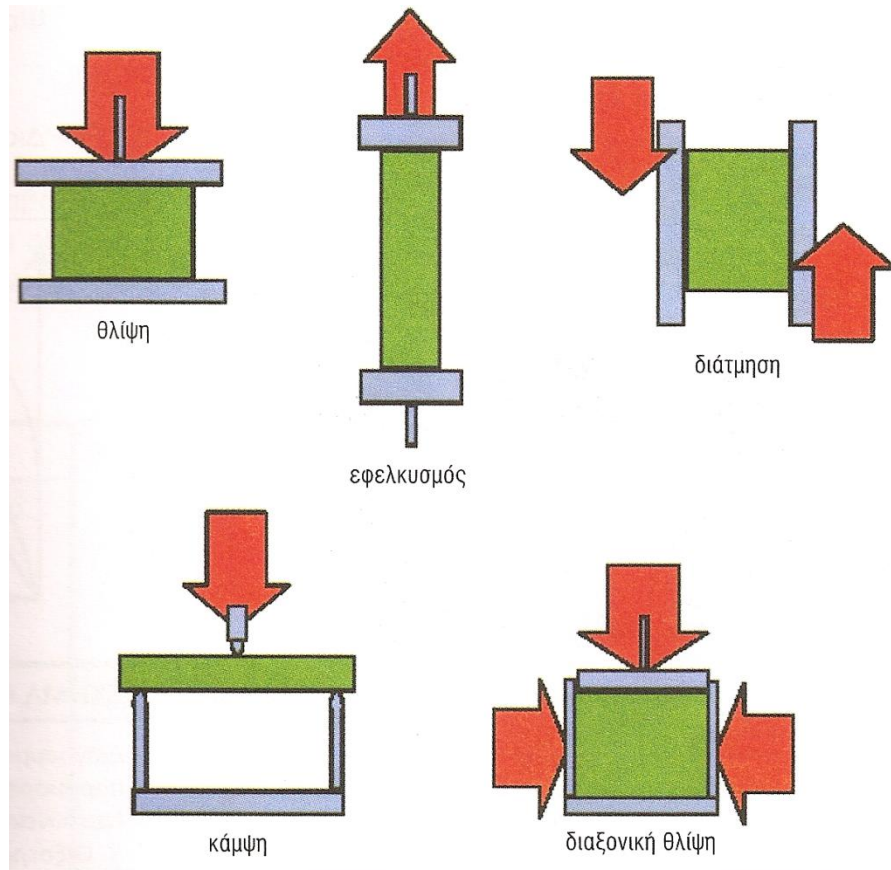
- Βασικά χαρακτηριστικά του DMA ή **DMTA**, Δυναμική Μηχανική Θερμική Ανάλυση, **DMTA**



ΜΠ: μετρητής παραμόρφωσης
S: δείγμα



Τρόποι φόρτωσης σε μια συσκευή DMA

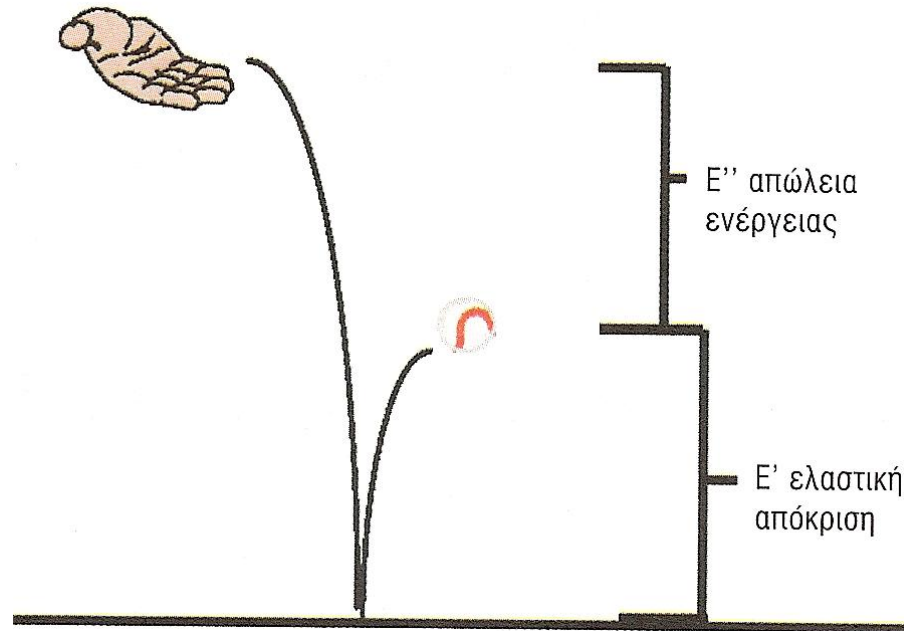


Θεωρία DMA

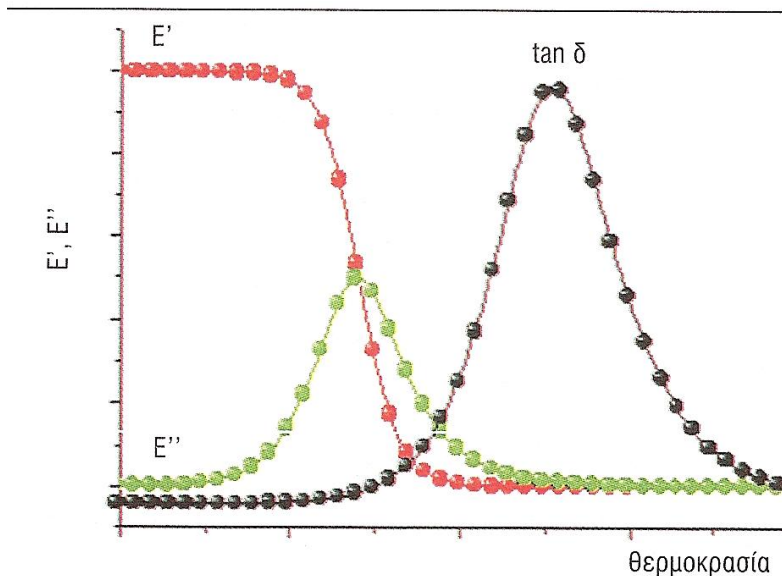
- Η δυναμική συμπεριφορά του υλικού είναι η απόκρισή του όταν υποβάλλεται σε γρήγορες αλλαγές των παραμορφώσεων. Για τη δυναμική μηχανική ανάλυση χρησιμοποιείται η Δυναμική Μηχανική Μέτρο E^* ,
- όπου $E^* = E' + iE''$ και ορίζεται $\tan \delta = E'' / E'$
- (αποθηκευτικό μέτρο E' », μέτρο απωλειών E'' , συντελεστή απωλειών $\tan \delta$)



Θεωρία DMA με μπάλα που αναπηδεί



Σε ένα βισκοελαστικό Πολυμερές



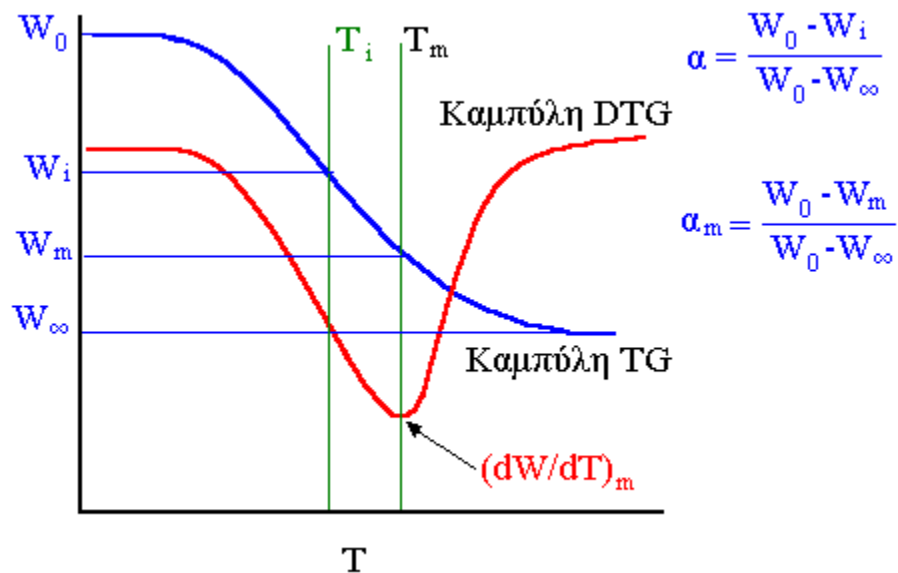
- E' χαρακτηρίζει την ικανότητα του πολυμερούς να αποθηκεύει ενέργεια (ελαστική συμπεριφορά), ενώ E'' αποκαλύπτει την τάση του υλικού να διαχέει την ενέργεια (ιξώδη συμπεριφορά).
- Αλλαγές του E' , E'' , $\tan \delta$ συναρτήσεσι της θερμοκρασίας (DMA)



ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ



A. Κινητική επεξεργασία με τη θερμοσταθμική μέθοδο, TG



- Ορισμός των χαρακτηριστικών ποσοτήτων στις καμπύλες TG και DTG.
- $\alpha = f\{V(M), N, \Theta, r, P, t \dots\}$ (7.2)
- $\beta = dT/dt$ (ρυθμός θέρμανσης) (7.1)



Κινητική TG

- Η θερμική διάσπαση των στερεών είναι μια πολύπλοκη διεργασία, που περιλαμβάνει την καταστροφή της αρχικής κρυσταλλικής δομής, τη διάσπαση του στερεού και το σχηματισμό ενός νέου ή περισσότερων στερεών ή αερίων, το σχηματισμό κέντρων κρυστάλλωσης και την ανάπτυξη αυτών, την προσρόφηση, εκρόφηση και διάχυση των σχηματιζόμενων αερίων προϊόντων, τη μεταφορά θερμότητας και άλλων στοιχειωδών διεργασιών. Η όλη διεργασία επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, όπως το ρυθμό θέρμανσης, τη θερμική αγωγιμότητα τόσο του δείγματος όσο και της ατμόσφαιρας του φούρνου, το είδος του υποδοχέα (χωνευτηρίου) του δείγματος (υλικό κατασκευής και σχήμα), την ύπαρξη στατικής ή δυναμικής ατμόσφαιρας στο φούρνο, τη φυσική κατάσταση, το μέγεθος των σωματιδίων του προς διάσπαση στερεού, το βάρος και το πόρωδες της κλίνης του δείγματος, κ.λ.π.
- Η ταχύτητα μιας μετατροπής, γενικά, ορίζεται ως η πρώτη παράγωγος του βαθμού μετατροπής α ως προς το χρόνο da/dt . Για να περιγράψουμε την κινητική μιας θερμικής διάσπασης και γενικότερα μιας μετατροπής, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη τις θεωρητικές εξισώσεις μετατροπής, τόσο για ισόθερμες συνθήκες, όσο και για ομογενείς αντιδράσεις. Έτσι έχουμε τη σχέση :

da

$$= k(T) g(a) F(\alpha, T)$$

dt

$$(εξ. 1) \quad (7.4)$$



Εξίσωση Arrhenius

- Η συνάρτηση $F(\alpha, T)$ μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα. Η συνάρτηση $k(T)$ μπορεί τυπικά να θεωρηθεί ότι είναι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, για την οποία ισχύει η γνωστή εξίσωση Arrhenius:

- $k = A T^m e^{-E/RT}$ (εξ. 2) (7.5)

- όπου; A ο προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας (pre-exponential or frequency factor), T η απόλυτη θερμοκρασία, m εκθέτης που μπορεί, χωρίς λάθος να θεωρηθεί ότι είναι ίσος με το μηδέν, E η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

da

$$= A \cdot e^{-E/RT} \cdot g(a) \quad (\text{εξ. 3}) \quad (7.6)$$

dt



Επεξήγηση Εξίσωσης Arrhenius

- $\beta = dT/dt$ (ρυθμός θέρμανσης) ή αλλιώς q (7.1)
- $da / g(\alpha) = \beta^{-1} \cdot A \cdot e^{(-E/RT)} \cdot dT$ (7.8)
- $f(\alpha) = x da / g(\alpha) = x \beta^{-1} \cdot A \cdot e^{(-E/RT)} \cdot dT$ (7.9)
- Οι συναρτήσεις $g(\alpha)$ και $f(\alpha)$ εξαρτώνται από το μηχανισμό που ακολουθεί η μετατροπή, δίνονται δε συνοπτικά στον Πίνακα 7.1, ενώ στο Σχ. 7.2 απεικονίζονται οι μορφές των θεωρητικών καμπυλών α - t .



ΘΕΩΡΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

- da
- $-\frac{d\alpha}{dt} = k(T) g(a) F(\alpha, T)$ Κινητική εξίσωση (7.4)
- dt
- Η συνάρτηση $F(\alpha, T)$ μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα. Η συνάρτηση $k(T)$, μπορεί τυπικά να θεωρηθεί ότι είναι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, για την οποία ισχύει η γνωστή εξίσωση Arrhenius:
 - $k = A T^m e^{-E/RT}$ (7.5)
 - όπου: A = προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας (pre-exponential or frequency factor),
 - T = απόλυτη θερμοκρασία, m = εκθέτης που μπορεί, χωρίς λάθος να θεωρηθεί ότι είναι ίσος με το μηδέν,
 - E = ενέργεια ενεργοποίησης και R = παγκόσμια σταθερά των αερίων.



ΘΕΩΡΙΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

- da

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{(-E/RT)} \cdot g(a) \quad (7.6)$$

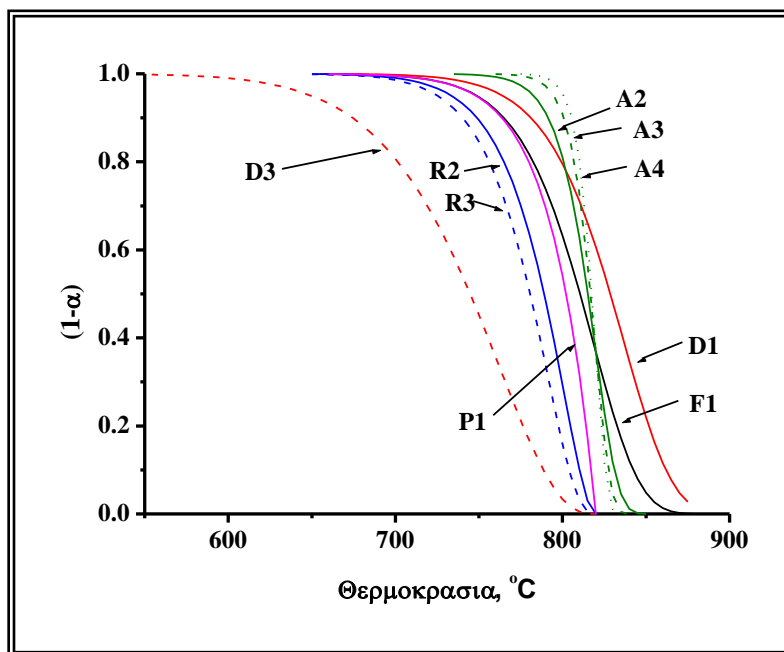
- $da / g(a) = \beta^{-1} \cdot A e^{(-E/RT)} \cdot dT \quad (7.8)$

- $f(a) = x da / g(a) = x \beta^{-1} \cdot A e^{(-E/RT)} \cdot dT \quad (7.9)$

- Οι συναρτήσεις $g(a)$ και $f(a)$ εξαρτώνται από το μηχανισμό που ακολουθεί η μετατροπή, δίνονται δε συνοπτικά στον Πίνακα 7.1, ενώ στο Σχήμα παρακάτω απεικονίζονται οι μορφές των θεωρητικών καμπυλών $a-t$.



Οι θεωρητικές,(σε μη ισόθερμες συνθήκες) καμπύλες TG



- Οι θεωρητικές,(σε μη ισόθερμες συνθήκες) καμπύλες TG για τους διάφορους μηχανισμούς διάσπασης σε στερεά κατάσταση.
- $\{E=50 \text{ kcal mol}^{-1},$
- $\beta=5 \text{ K min}^{-1}$
- $A=10-12 \text{ min}^{-1} \}$



Οι συναρτήσεις $g(\alpha)$ και $f(\alpha)$ για τους διάφορους μηχανισμούς διάσπασης

- Οι συναρτήσεις $g(\alpha)$ και $f(\alpha)$ για τους διάφορους μηχανισμούς διάσπασης σε στερεά κατάσταση.
- Συνήθως για διάσπαση του γενικού τύπου:
 - $A(s) \rightarrow B(s) + C(s)$ (7.10)
 - η συνάρτηση $g(\alpha)$ δίνεται από τη σχέση:
 - $g(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (7.11),
 - οπότε η κινητική εξίσωση (7.4), τροποποιημένη για τα στερεά θα είναι: $da / dt = k(1-\alpha)^n$
 - και έτσι η σχέση (7.8) μπορεί να γραφεί:
 - $da / (1-\alpha)^n = \beta^{-1} \cdot A e^{(-E/RT)} \cdot dT$ (7.12)
 - **Επίλυση των εξισώσεων με τη μέθοδο της διαφόρισης (ΔM) ή ολοκλήρωσης (ΟΜ)**
 - Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων (E^* , η , A)



Επίλυση των εξισώσεων με τη μέθοδο της ΔΜ ή ΟΜ

- Επίλυση των εξισώσεων με τη μέθοδο της διαφορίσης (ΔΜ) ή ολοκλήρωσης (ΟΜ)
Υπολογισμός κινητικών παραμέτρων (E^* , η , A)
- Freeman-Carroll (1958, ΔΜ)
- Horowitz-Metzger (1963, ΟΜ)
- Coats-Redfern (1964, ΟΜ)
- Ozawa (1965, ΔΜ)
- Dollimore (1992, graphical for mechanism estimation)



B. Κινητική επεξεργασία με τη μέθοδο DTA

- Μέθοδος Murray και White
- Μέθοδος Kissinger
- Μέθοδος Piloyan και των συνεργατών του
- Μέθοδος Borchardt και Daniels
- Μέθοδος Freeman και Carroll
- Τροποποίηση της μεθόδου Borchardt και Daniels για τα στερεά δίνουν ο Reich και ο Ravidran
- Αργότερα, το 1982, αναπτύχθηκε νέα μέθοδος υπολογισμού κινητικών παραμέτρων (E^* , η , A) χρησιμοποιώντας δεδομένα DTA, από τους Egorov και Komarov. Επίσης, αναπτύχθηκαν και προγράμματα σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές όσον αφορά την κινητική επεξεργασία με τη μέθοδο DTA, όπως και στην περίπτωση της TG.



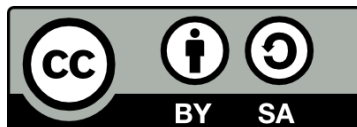
Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Περικλής Ακρίβος.
«Φυσικές Μέθοδοι στην Ανόργανη Χημεία. Εφαρμογές των Μεθόδων
Θερμικής Ανάλυσης». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη
δικτυακή διεύθυνση: <https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS500/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: <Άννα Μάντη>
Θεσσαλονίκη, <Δεκέμβριος 2014>



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

