



ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 3: Θερμική Ανάλυση

Περικλής Ακρίβος
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

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

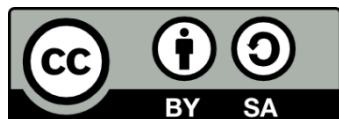
- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού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





ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

(Thermal Analysis, TA)



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Περιεχόμενα ενότητας

1. Εισαγωγή
2. Οργανολογία και Εφαρμογές των Θερμικών Αναλύσεων



Σκοποί ενότητας

- Εισαγωγή στις Μεθόδους Θερμικής Ανάλυσης
- Οργανολογία και Εφαρμογές





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Εισαγωγή

Θερμική Ανάλυση

Ορισμός

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Thermal Analysis, TA)

- Ένα σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετρείται μια ιδιότητα του δείγματος ή των προϊόντων αντίδρασης αυτού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία, υπό καθορισμένο περιβάλλον.»



Φυσικές μεταβολές στο δείγμα κατά τη θερμική ανάλυση

- | Μεταβολή | Μεταβολή ενθαλπίας, ΔH |
|---|--------------------------------|
| εξάτμιση (vaporization), $A(l) \rightarrow A(g)$ | >0 |
| εξάχνωση (sublimation), $A(s) \rightarrow A(g)$ | >0 |
| ρόφηση (adsorption), $A(s) + \text{αέρια} \rightarrow A(s)$ | <0 |
| εκρόφηση (desorption), $A(s) \rightarrow A(s) + \text{αέρια}$ | >0 |
| χημειορόφηση (chemisorption) | <0 |
| κρυσταλλοποίηση (crystallization) | <0 |
| πήξη (freezing), $A(l) \rightarrow A(s)$ | <0 |
| τήξη (melting), $A(s) \rightarrow A(l)$ | >0 |
| κρυσταλλική μετάπτωση (crystal transition), $A(s1) \rightarrow A(s2)$ | <0 ή >0 |



Χημικές μεταβολές στο δείγμα κατά τη θερμική ανάλυση

- **Μεταβολή ΔH** **Μεταβολή ενθαλπίας,**
- αφυδάτωση (dehydration),
- $A(s) \rightarrow B(s) + H_2O$ >0
- ενυδάτωση (desolvation), $A(s) \rightarrow A(aq)$ >0
- καύση (combustion), $A(s) + O_2 \rightarrow$ αέρια <0
- θερμική διάσπαση (thermal decomposition),
- $A(s) \rightarrow B(s) +$ αέρια ή $A(s) \rightarrow$ αέρια <0
ή >0
- σύνθεση (composition),
- $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$ <0 ή >0

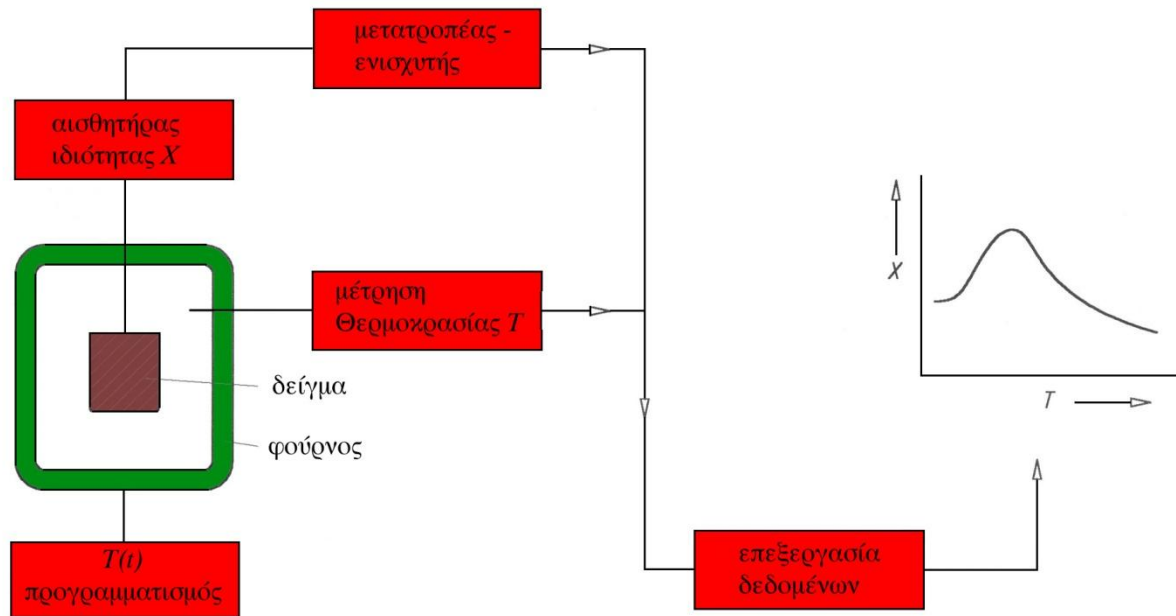


Χημικές μεταβολές στο δείγμα κατά τη θερμική ανάλυση

- ετερογενής κατάλυση (heterogeneous catalysis),
- $A(s) + \text{αέρια}_1 \xrightarrow{<0} A(s) + \text{αέρια}_2$
- πολυμερισμός (polymerization),
- $nA(s) \rightarrow An(s) <0$
- οξείδωση (oxidation), $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s) <0$
- Οξειδωτική αποικοδόμηση (oxidative degradation),
- $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s) + \text{αέρια} <0$
- Αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου (reduction),
- $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s) >0$



ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ (Γενική διάταξη ενός οργάνου θερμικής ανάλυσης)



Οργανολογία

- Το δείγμα εισάγεται στο φούρνο και υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία. Η ατμόσφαιρα του φούρνου ελέγχεται με κατάλληλη διάταξη, π.χ. σταθερή παροχή φέροντος αερίου. Ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο δείγμα κατά τη διάρκεια της θερμικής αυτής διεργασίας, όπως είναι οι μεταβολές μάζας, όγκου, θερμοκρασίας, ενθαλπίας, μαγνητικής επιδεκτικότητας, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μηχανικών ιδιοτήτων, κρυσταλλικής δομής, φάσματος ανακλάσεως κλπ. Η μετρούμενη ιδιότητα μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται, και τροφοδοτεί το υπολογιστικό σύστημα δεδομένων, παράλληλα με τη μετρούμενη θερμοκρασία. Τέλος, με τη βοήθεια του καταγραφικού απεικονίζεται το θεμοδιάγραμμα.
- Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (TA) εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος (προγραμματισμός θέρμανσης, περιβάλλον δείγματος, πίεση, κλπ.), καθώς και από τη μορφή του δείγματος (μάζα, γεωμετρικό σχήμα, δομή, κλπ.).



Πλεονεκτήματα των τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης

- 1. Οι ιδιότητες του δείγματος μπορούν να μελετηθούν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, κάνοντας χρήση ποικίλων προγραμμάτων θέρμανσης.
- 2. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σχεδόν σε οποιαδήποτε μορφή: υγρή, στερεή (άμορφη ή κρυσταλλική) ή πηκτή (gel), κάνοντας χρήση διαφόρων υποδοχέων κατασκευασμένων από ποικίλα υλικά (π.χ. λευκόχρυσο, αλουμίνια, κλπ.).
- 3. Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, π.χ. της τάξεως 0,1 μg - 10 mg. Όμως, μη ομογενή δείγματα, σε συνδυασμό με τις μικρές ποσότητες που απαιτούνται για την ανάλυση, δημιουργούν ορισμένες φορές προβλήματα στην εξασφάλιση αντιπροσωπευτικού δείγματος.
- 4. Η προετοιμασία του δείγματος είναι στις περισσότερες περιπτώσεις απλή και προβλέπει τη λειοτριβήση του στερεού και ομογενοποίηση αυτού.
- 5. Το περιβάλλον (ατμόσφαιρα) του δείγματος καθορίζεται από τον αναλυτή.
- 6. Ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι μερικές ώρες.
- 7. Το κόστος αγοράς και λειτουργίας των ΤΑ οργάνων είναι σχετικά μικρό.



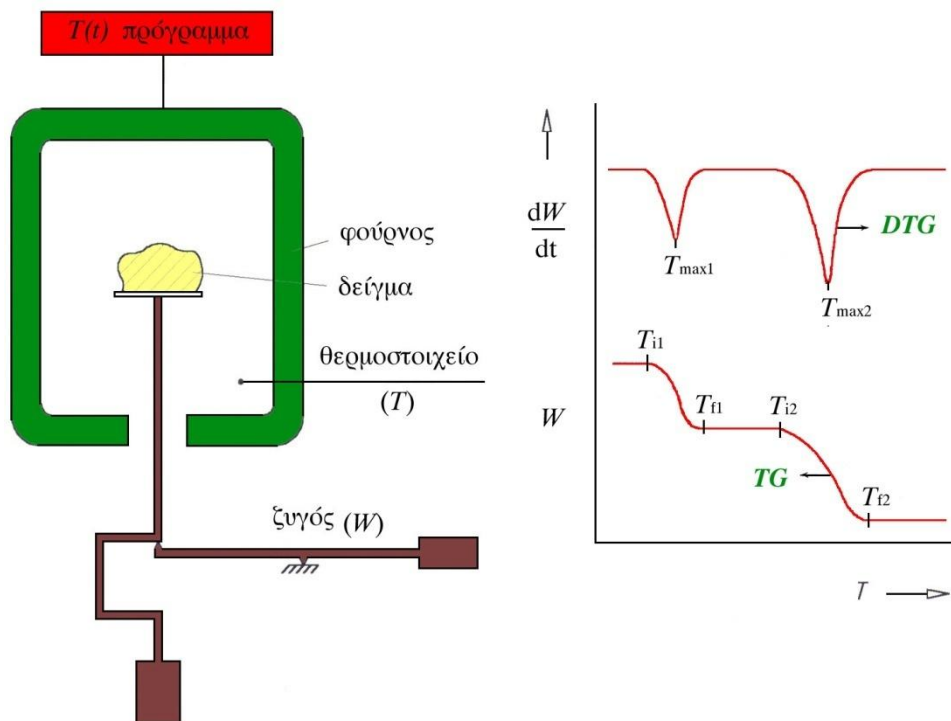
Μειονεκτήματα των τεχνικών Θερμικής Ανάλυσης

- 1. Είναι μη εκλεκτικές τεχνικές (non-selective techniques), γι' αυτό και πολλές φορές θα πρέπει να συμπληρώνονται από άλλες αναλύσεις, π.χ. IR ή μικροσκοπική ανάλυση). Επίσης, μπορούν να συνδυασθούν με άλλες τεχνικές για την ανάλυση των εκλυόμενων κατά τη θερμική διεργασία του δείγματος αερίων (Evolved Gas Analysis, EGA). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι συνδυασμοί των θερμικών τεχνικών ανάλυσης (TA) με τη φασματομετρία μάζας (MS) και την υπέρυθη φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), TG-MS και TG-FTIR, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο έχουν διευρυνθεί οι εφαρμογές των θερμικών μεθόδων ανάλυσης, π.χ. διερεύνηση του μηχανισμού θερμικής διάσπασης πολυμερών.
- 2. Για ποσοτικές αναλύσεις η ευαισθησία (sensitivity) και ακρίβεια (accuracy) των TA τεχνικών δεν ξεπερνά συνήθως το $\pm 2\%$.



Thermogravimetry / (TG)

Derivative Thermogravimetry (DTG)

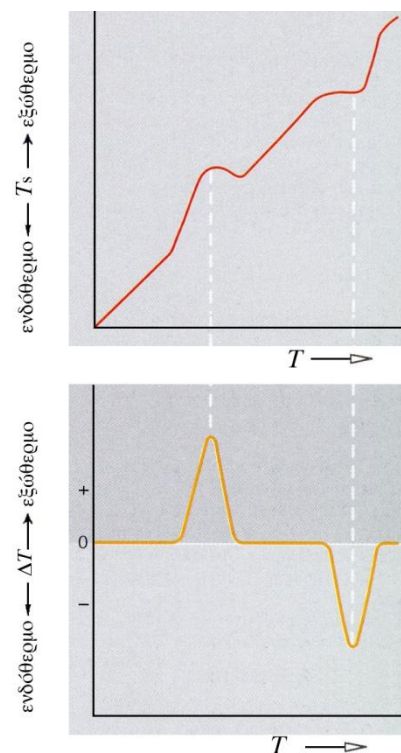
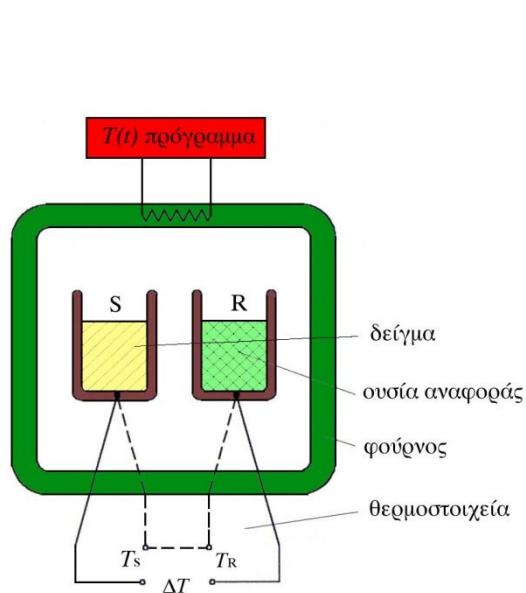


TG/DTG Technique

- **Μετρούμενη ιδιότητα:** Βάρος δείγματος, W (TG)
Ταχύτητα μεταβολής βάρους του δείγματος, dw/dt (DTG)
- **Αρχή λειτουργίας:** Προσδιορίζεται η μεταβολή του βάρους (ή η ταχύτητα μεταβολής του βάρους) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (ή το χρόνο), καθώς το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον.
- **Χαρακτηριστικές εφαρμογές:** α) μελέτη της θερμικής διάσπασης ανόργανων, οργανικών και πολυμερών ουσιών. β) καθορισμός σταθερών μορφών ιζημάτων και συνθηκών πύρωσης αυτών για τη σταθμική ανάλυση. γ) ταυτοποίηση μιας ουσίας (π.χ. πολυμερούς) από τη μορφή του γραφήματος TG ή DTG δ) μελέτη αντιδράσεων σε στερεά κατάσταση ε) προσδιορισμός υγρασίας, πτητικών και τέφρας στ) προσδιορισμός ταχύτητας εξάτμισης και εξάχνωσης ουσιών.



Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής DTA (Differential Thermal Analysis)



Σχηματική παράσταση ενός διαφορικού θερμικού αναλυτή (DTA) και τυπική μορφή θερμοδιαγράμματος TA και DTA. Η μορφή του DTA γραφήματος αποτελεί τη βάση για την ταυτοποίηση μιας ουσίας, ενώ το εμβαδόν των κορυφών αποτελεί τη βάση για ποσοτικές μετρήσεις

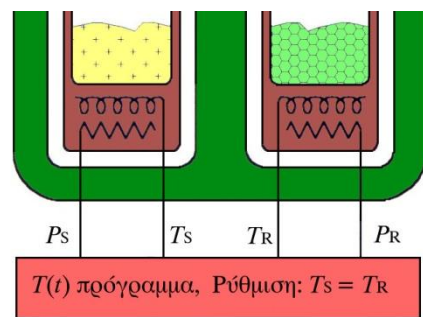


Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής DTA (Differential Thermal Analysis)

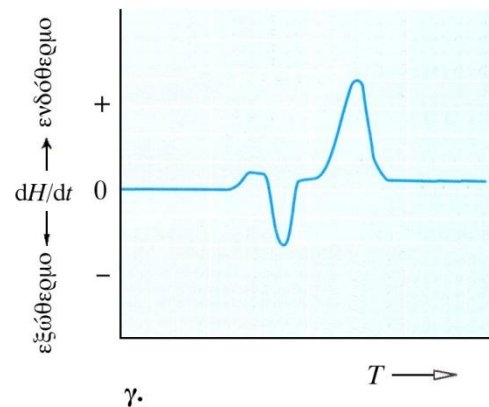
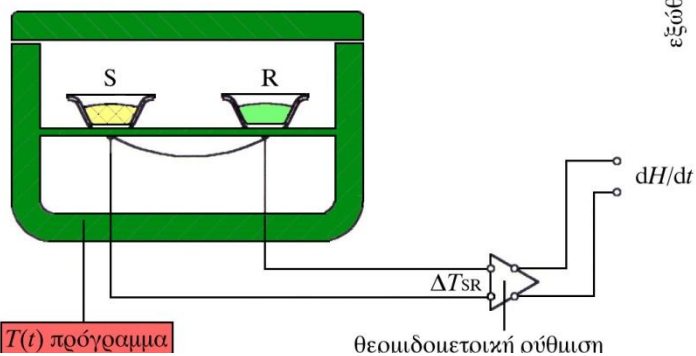
- **Μετρούμενη ιδιότητα:** θερμοκρασία, ΔT
- **Χαρακτηριστικές εφαρμογές:** α) μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς διαφόρων ουσιών, π.χ. κεραμικών. β) ποιοτική ανάλυση και χαρακτηρισμός ουσιών, π.χ. πολυμερών, καθώς το DTA γράφημα αποτελεί ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος της ουσίας. γ) κινητική μελέτη αντιδράσεων. δ) ακριβής προσδιορισμός του σ.τ., σ.β. και θερμοκρασίας διάσπασης ενώσεων. ε) σχεδίαση διαγραμμάτων φάσεων.



Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης



α.



α. Σχηματική παράσταση ενός DSC αντιστάθμισης ενέργειας β.
Σχηματική παράσταση ενός DSC ροής θερμότητας γ. Τυπική μορφή θερμοδιαγράμματος DSC. Η μορφή αυτή αποτελεί τη βάση για ποιοτικές αναλύσεις, ενώ το εμβαδόν των κορυφών (A) αποτελεί τη βάση για ποσοτικές μετρήσεις.



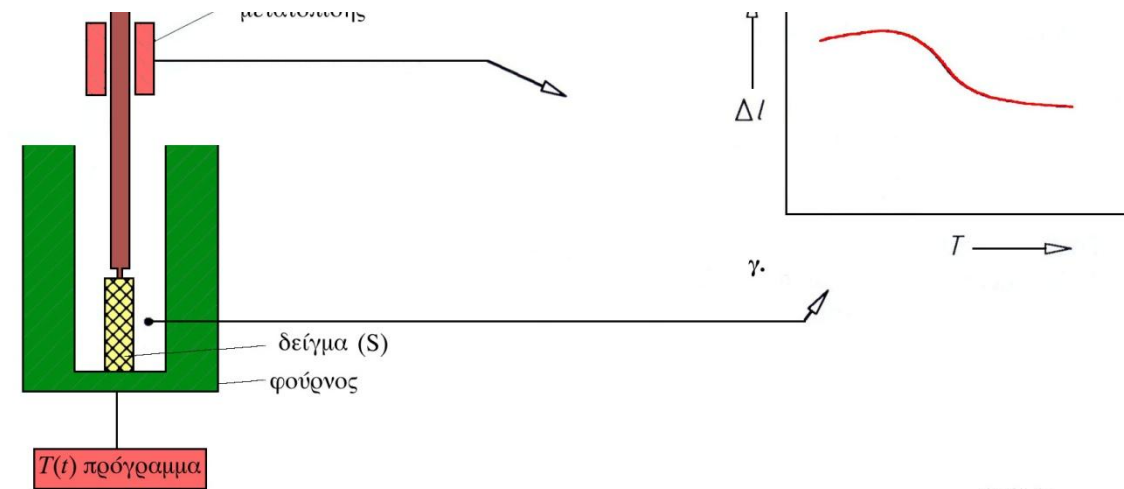
Διαφορική Θερμιδομετρία

Σάρωσης

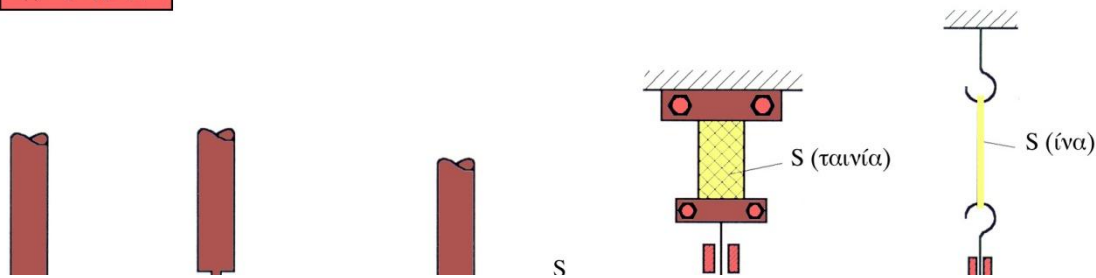
- **Differential Scanning Calorimetry**
Μετρούμενη ιδιότητα: Θερμότητα, Heat (ΔH)
ή ροή θερμότητας Heat flux ($\Delta H/\Delta t$).
- **Αρχή λειτουργίας:** α) **DSC αντιστάθμισης ενέργειας (power compensated)**, όπου το δείγμα (S) και της ουσίας αναφοράς (R) θερμαίνονται από ανεξάρτητες πηγές θερμότητας, ώστε το S και R να διατηρούνται στη ίδια θερμοκρασία. Καταγράφεται η διαφορά στην παροχή ενέργειας στα δύο θερμαντικά στοιχεία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του φούρνου. β) **DSC ροή θερμότητας (heat flux)**, όπου μετράται η διαφορά ροής θερμότητας μεταξύ δείγματος (S) και ουσίας αναφοράς (R), ενώ το S και R θερμαίνονται με ορισμένο πρόγραμμα σε ενιαίο χώρο.
- **Χαρακτηριστικές εφαρμογές:** Η μεγάλη ομοιότητα DTA και DSC οδηγεί σε παρεμφερείς εφαρμογές, π.χ. προσδιορισμός καθαρότητας φαρμακευτικών προϊόντων.



Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής TMA, Θερμομηχανική Ανάλυση



α.



Α. Σχηματική παράσταση ενός θερμομηχανικού αναλυτή (TMA). Β. Διάφοροι τύποι αισθητήρων (probes) τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς του δείγματος Γ. Τυπική μορφή ενός θερμοδιαγράμματος TMA



Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής ΤΜΑ, Θερμομηχανική Ανάλυση

- Μετρούμενη ιδιότητα: Μηχανικές ιδιότητες
- **Αρχή λειτουργίας:** Μετρώνται οι παραμορφώσεις που υφίσταται το δείγμα (π.χ. διαστολή ή συστολή), όταν εφαρμόζεται σ' αυτό σταθερό φορτίο ή τάση, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε προγραμματισμένη θερμοκρασιακή μεταβολή σε ελεγχόμενο περιβάλλον.
- **Χαρακτηριστικές εφαρμογές:** **1.** Με ΤΜΑ μπορούν να αναλυθούν υλικά, όπως στερεά σχετικά μεγάλου όγκου, ίνες (fibers), φιλμ, επιστρώσεις (coatings), παχύρρευστα υγρά (viscous fluids), πηκτές (gels). Η ΤΜΑ δίνει χαρακτηριστικές πληροφορίες σε σύντομο χρονικό διάστημα σε υλικά από λεπτότατες επιφάνειες σε μεγάλα δείγματα, σχετικά με ίνες, πλάκες και μονοκρύσταλλους. **2.** Πολλές εφαρμογές αυτών αναφέρονται σε πολυμερή και κεραμικά υλικά. **3.** Οι ιδιότητες που κυρίως προσδιορίζονται με την ΤΜΑ είναι: α) συντελεστής διαστολής (expansion coefficients) και β) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transitions). **4.** Ιδιαίτερη σημασία έχει η εφαρμογή για τον προσδιορισμό του γραμμικού συντελεστή διαστολής ανισότροπων υλικών.

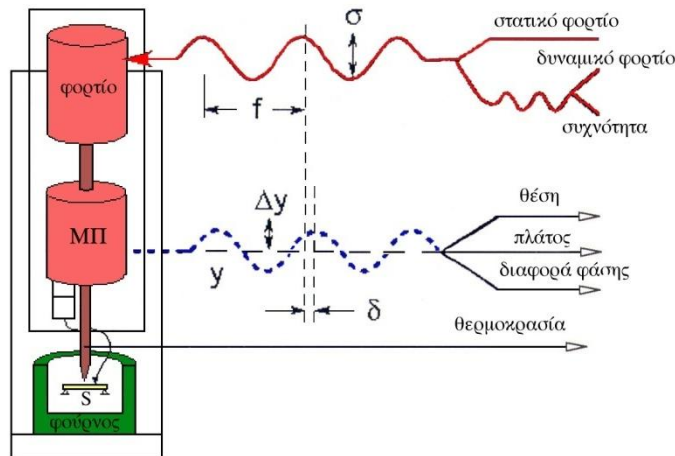


Παρατηρήσεις για την ΤΜΑ

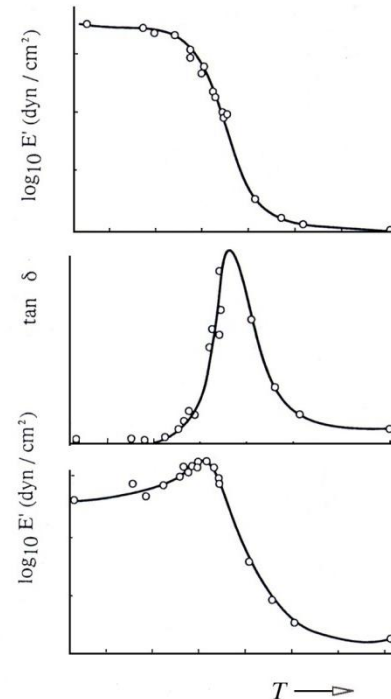
- **1.** Αν στο δείγμα εφαρμόζεται πολύ μικρό φορτίο (ή καθόλου), τότε η τεχνική ανάλυσης ονομάζεται θερμοδιαστολομετρία (thermodilatometry, TD). **2.** Για να είναι δυνατή η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα πρέπει οι αναλύσεις να συνοδεύονται από τις ακριβείς συνθήκες μέτρησης: α) μορφή δείγματος (π.χ. διαστάσεις, προσανατολισμός, προετοιμασία δείγματος (preconditioning) β) τύπος εξεταζόμενης παραμόρφωσης. γ) σχήμα και διαστάσεις του αισθητήρα (ΤΜΑ). δ) προγραμματισμός θερμοκρασίας. ε) ακριβής θέση και τύπος θερμοστοιχείου στο δείγμα στ) ατμόσφαιρα και παροχή φέροντος αερίου. ζ) βαθμονόμηση του οργάνου η) τύπος οργάνου ΤΜΑ.



Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis), DMA



ΜΠ: μετρητής παραμόρφωσης
S: δείγμα



Σχηματική παράσταση ενός οργάνου DMA και τυπική μορφή θερμοδιαγράμματος DMA, όπου απεικονίζονται οι εξής μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων ενός φυσικού ελαστικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία: μέτρο αποθήκευσης, συντελεστής απωλειών και μέτρο απωλειών.



Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis), DMA

- **Μετρούμενη ιδιότητα:** ιξωδοελαστικές (viscoelastic) ιδιότητες δείγματος.
- **Αρχή λειτουργίας:** Προσδιορίζονται οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες διαφόρων υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, το χρόνο και τη συχνότητα με την οποία στο δείγμα εφαρμόζεται φορτίο ή τάση.



Χαρακτηριστικές εφαρμογές DMA:

- 1. Με DMA μπορούν να αναλυθούν υλικά, όπως θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ελαστομερή, κεραμικά, σύνθετα (composites) κλπ.
- 2. Οι ιδιότητες που κυρίως προσδιορίζονται με την DMA είναι:
 - α) μέτρο αποθήκευσης και απωλειών (storage and loss modulus)
 - β) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition).
 - γ) δευτερογενείς μεταβάσεις (sub-T_g transitions).
 - δ) βαθμός κρυσταλλοποίησης (degree of crystallinity).
 - ε) ερπυσμός και χαλάρωση τάσης (creep and stress relaxation).
 - στ) συμβατότητα ανισοτροπίας ή προσανατολισμού (compatibility of anisotropy or orientation).
 - ζ) πυκνότητα σταυροδεσμών (crosslink densities).
 - η) γήρανση (aging effects).
- 3. Ιδιαίτερη σημασία έχει η εφαρμογή της για τη μελέτη των πολυμερών μιγμάτων (polymers blends).

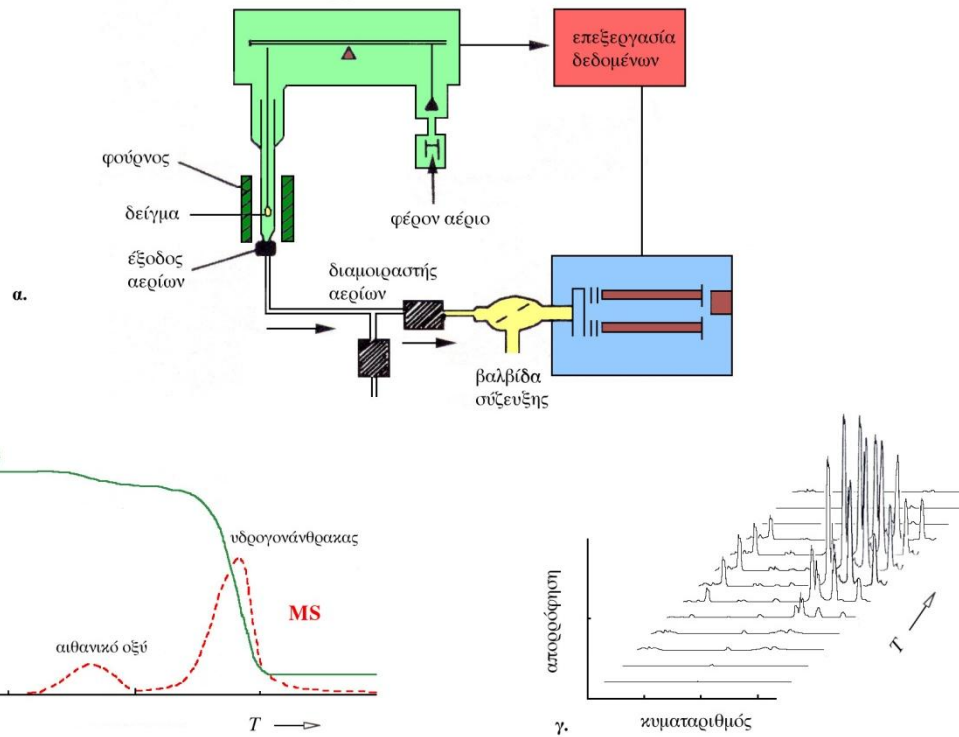


Παρατηρήσεις για το DMA

- **1.** Το DMA απαιτεί πιο πολύπλοκες διατάξεις σε σχέση με την TMA.
- **2.** Για να είναι δυνατή η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα πρέπει οι αναλύσεις να συνοδεύονται από τις ακριβείς συνθήκες μέτρησης: α) μορφή δείγματος (π.χ. διαστάσεις, προσανατολισμός, προεργασία δείγματος (preconditioning) β) τύπος εξεταζόμενης παραμόρφωσης στο δείγμα. γ) μέγεθος και τύπος στηρίγματος του δοκιμίου. δ) προγραμματισμός θερμοκρασίας. ε) ακριβής θέση και τύπος θερμοστοιχείου στο δείγμα στ) ατμόσφαιρα και παροχή φέροντος αερίου. ζ) βαθμονόμηση του οργάνου η) τύπος οργάνου DMA.
- **3.** Έχει μεγάλη ευαισθησία το οποίο της επιτρέπει την ανίχνευση όλων μεταπτώσεων κίνησης και τον προσδιορισμό του T_g με ακρίβεια σε εξαιρετικά λεπτές επιστρώσεις (coatings) σε στερεά υποστρώματα.



Ανίχνευση / Ανάλυση Εκλυόμενων Αερίων EGD / EGA



Σχηματική παράσταση ενός οργάνου TG-MS β.
Θερμοδιάγραμμα TG-MS από ανάλυση
πολυμερούς . γ. Θερμοδιάγραμμα TG-FTIR του
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.



Ανίχνευση / Ανάλυση Εκλυόμενων Αερίων EGD / EGA

- Ανίχνευση / Ανάλυση Εκλυόμενων Αερίων (Evolved Gas Detection /Analysis), EGD / EGA
Μετρούμενη ιδιότητα: ποιοτική ή ποσοτική σύσταση εκλυόμενων αερίων.
- **Αρχή λειτουργίας:** Στην EGD ανιχνεύονται τα αέρια προϊόντα θερμικής διάσπασης μιας ουσίας, ενώ στην EGA προσδιορίζεται και η ποσοτική σύσταση αυτών. Οι πλέον συνηθισμένες τεχνικές EGA είναι αυτές που προκύπτουν με το συνδυασμό TG με φασματομετρία μάζας (TG-MS) ή με υπέρυθρη φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (TG-FTIR). Χαρακτηριστικό παράδειγμα της EGA είναι ο συνδυασμός TG με αέρια χρωματογραφία, TG-GC.
- **Χαρακτηριστικές εφαρμογές:** **1.** Με συνδυαστικές τεχνικές μπορούν να διερευνηθούν πολύπλοκοι μηχανισμοί θερμικής διάσπασης διαφόρων υλικών, π.χ. κυτταρίνης. **2.** Μελέτη υπεραγωγών. **3.** Αναλύσεις φαρμάκων. **4.** Προσδιορισμός ρύπων στο έδαφος .

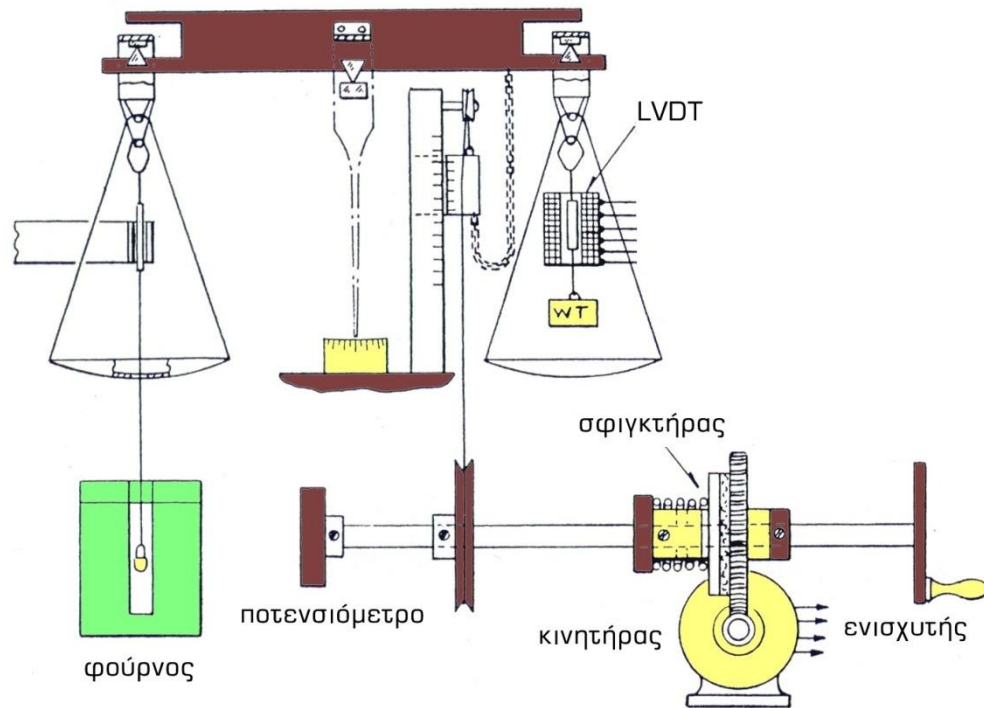


Παρατηρήσεις EGD/EGA:

- **1.** Τα εκλυόμενα αέρια από τη θερμική διάσπαση του δείγματος θα πρέπει να αναλύονται το συντομότερο δυνατόν, ώστε να αποφευχθούν δευτερεύουσες αντιδράσεις ή συμπυκνώσεις.
- **2.** Φέρον αέριο (συνήθως He) χρησιμοποιείται για τη μεταφορά μέρους των εκλυόμενων αερίων από το TA στο MS ή FTIR ή GC.
- **3.** Ιδιαίτερη σημασία έχει η σύστημα διασύνδεσης (interface), ώστε να είναι δυνατή η συμβατότητα των δύο οργάνων (π.χ. μείωση της πίεσης των εκλυόμενων αερίων προτού εισέλθουν στο MS).



ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΣΗ, ΤΓ (THERMOGRAVIMETRY, TG)



Σχηματική παράσταση ενός θερμοζυγού
μηδενικού-τύπου

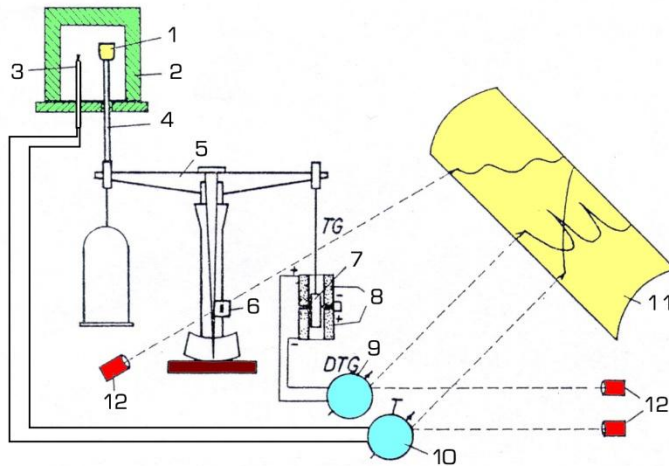


Θερμοζυγός

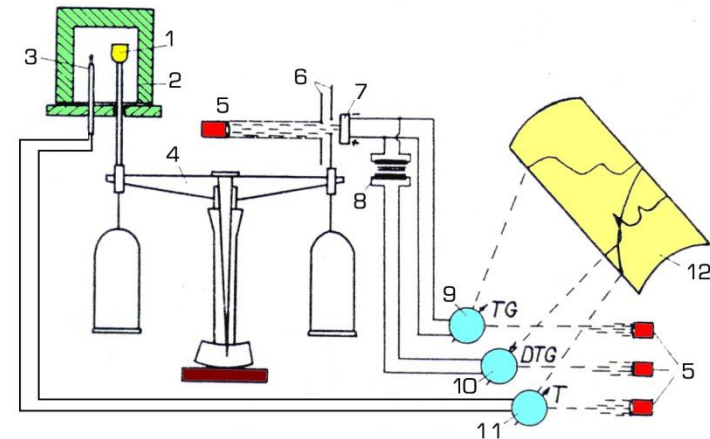
- Οι περισσότεροι ζυγοί που χρησιμοποιούνται είναι τύπου μηδενικού σημείου (null-point type) ή απόκλισης (deflection balance). Οι ζυγοί αυτοί μοιάζουν με τους κοινούς αναλυτικούς ζυγούς, είναι όμως εφοδιασμένοι με ηλεκτρομαγνητική επανόρθωση του βάρους (weight compensation), έτσι ώστε να γίνεται συνεχής ανάγνωση των αποτελεσμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται με το γραμμικό μεταβλητό διαφορικό μετασχηματιστή LVDT (Linear Variable Differential Transformer) [5,7,8]. Οι αλλαγές του βάρους δημιουργούν ρεύμα εξ επαγωγής λόγω μετακίνησης του μαγνήτη μέσα σ' ένα πηνίο, που μετατρέπεται έτσι σε ηλεκτρικό σήμα που μετατοπίζει την οπτική σκάλα αναγνώσεως. Η θέση του βραχίονα ευαισθητοποιείται από φωτοδιόδους και από μια σειρά εξαρτημάτων ενός κυκλώματος ελέγχου.
- Στη θέση του δίσκου υπάρχουν οι υποδοχείς χωνευτηρίου (crucible holders) όπου καταλήγουν και τα θερμοζεύγη. Τα προς μέτρηση σημεία των θερμοζευγών δεν μπορεί να βρίσκονται σε απ' ευθείας επαφή με το δείγμα, και αυτό δημιουργεί μια διαφορά στην ένδειξη της θερμοκρασίας μεταξύ του φούρνου και του δείγματος.



Παραγοντικός θερμοζυγός



3)θερμοζεύγος, 5)λάμπα, 6)διάφραγμα,
7)φωτοκύτταρο, 8)μετασχηματιστής ↓

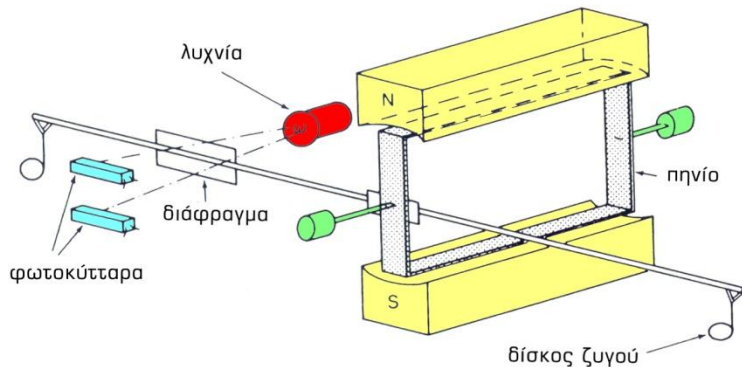


6) οπτική σχισμή, ↑ 7) μόνιμος μαγνήτης, 8) πηνία επαγωγής,
9,10) γαλβανόμετρα, 11) φωτογραφικό χαρτί, 12) λάμπες.



Derivative thermobalance (DTG, Derivative Thermogravimetry)

- Ο ελαφρύς μοχλοβραχίονας του ζυγού στηρίζεται γύρω από ένα ηλεκτρικό πηνίο που βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η θέση του μοχλοβραχίονα προσδιορίζεται από έναν οπτικό αισθητήρα και από την απόκλιση που προκαλείται στο πηνίο κατά την εκτροπή του. Το δείγμα αιωρείται μέσα στο φούρνο από το ένα άκρο του μοχλοβραχίονα και εξισορροπείται από μια τάρα στο δίσκο αναφοράς.



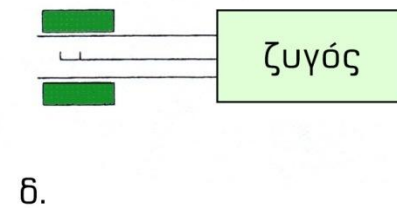
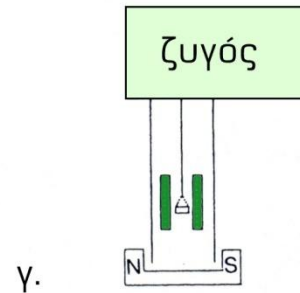
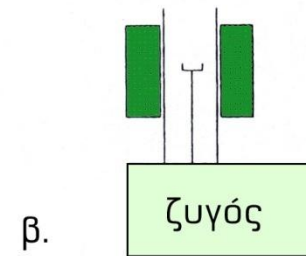
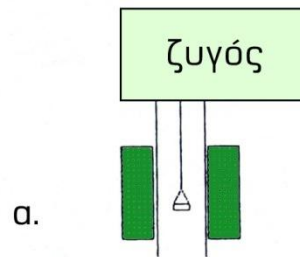
**Κεφαλή της μονάδας ηλεκτρονικού
μικροζυγού για συγκεκριμένο θερμοζυγό.**

Η λειτουργία του στηρίζεται είτε στην αρχή της επαγωγής, είτε στην αρχή των μετασχηματιστών.



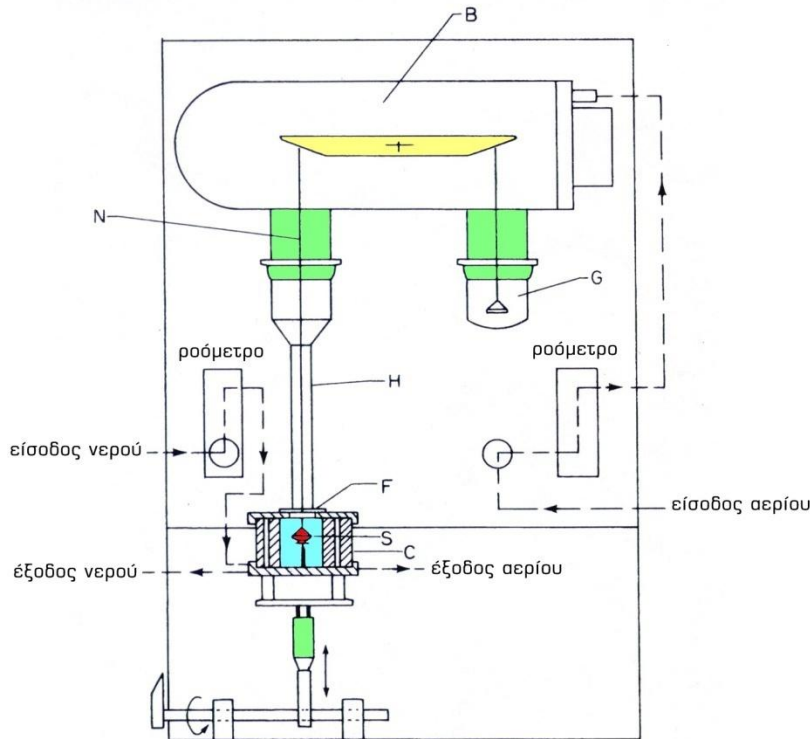
Δυνατές διατάξεις θερμοζυγού

- Τρόπος τοποθέτησης δείγματος μέσα στο φούρνο σε σχέση με το ζυγό (α-δ).
α) και γ) αιωρούμενο δείγμα, β) κατακόρυφο στην κορυφή και δ) οριζόντιο

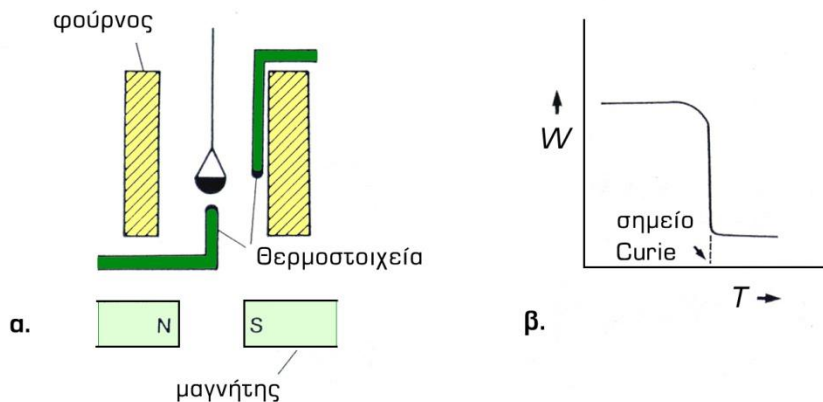


Θερμοζυγός

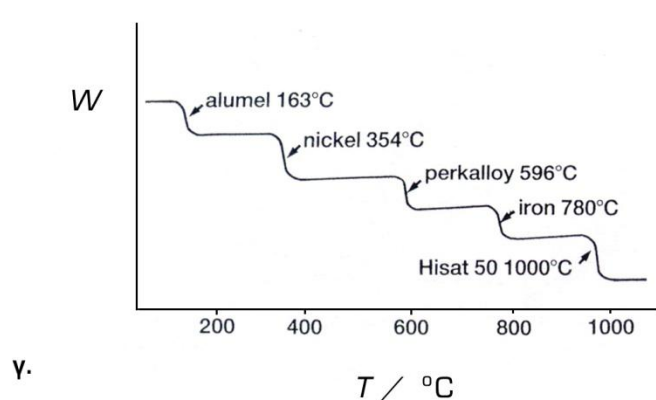
- Ενας σημερινός θερμοζυγός αποτελείται από τα εξής τέσσερα μέρη:
 - 1) τον ηλεκτρονικό ζυγό με το σύστημα ελέγχου,
 - 2) το φούρνο και το σύστημα ανίχνευσης της θερμοκρασίας
 - 3) τον προγραμματιστή που είναι ένα κομπιούτερ
 - 4) τον καταγραφέα ή πλότερ
 - Το σύστημα του ζυγού φιλοξενείται από γυαλί (B, H)
 - N) ράβδος αιώρησης δείγματος
 - S) χωνευτήριο με το δείγμα ουσίας, R) δίσκος αναφοράς, F) Φούρνος, \updownarrow) Σύστημα ανύψωσης φούρνου.



Βαθμονόμηση της θερμοκρασίας, Μέθοδο του σημείου Curie



- α) τοποθέτηση του σιδηρομαγνητικού δείγματος στο φούρνο
- β) καταγραφή της καμπύλης TG και
- γ) σιδηρομαγνητικά υλικά βαθμονόμησης θερμοκρασίας.



- **Σημείο Curie** θερμοκρασία, όπου το σιδηρομαγνητικό υλικό χάνει το μαγνητισμό του και επέρχεται μια ξαφνική απώλεια μάζας.



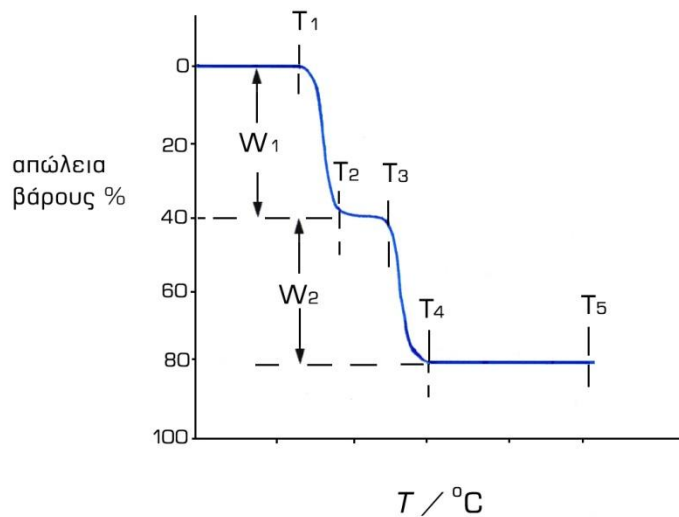
Φούρνος και Βαθμονόμηση της Θερμοκρασίας (Calibration)

- Η θερμοκρασία του φούρνου μετριέται με ένα **θερμοζεύγος (thermocouple)**, συνήθως λευκοχρύσου-λευκοχρύσου με 13% ρόδιο, Pt-Pt(Rh), που δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μέχρι τους 1600 °C. Είναι χημικά αδρανές αλλά εμφανίζει μικρή διαφορά δυναμικού στα άκρα του.
- Το θερμοζεύγος χρωμίου-αλουμινίου δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μέχρι τους 1100 °C, με διαφορά δυναμικού περίπου 40 μV, αλλά είναι ευπαθές σε οξειδωτική ατμόσφαιρα.
- Όπως αναφέραμε στην αρχή, το θερμοζεύγος δεν βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα και αυτό δημιουργεί διαφορές μεταξύ της παρατηρούμενης και της πραγματικής θερμοκρασίας δείγματος. Για να γίνει διόρθωση αυτής της διαφοράς αναλύονται πρότυπα δείγματα που έχουν προταθεί από την ICTAC ως κατάλληλα για τη βαθμονόμηση της θερμοκρασίας. Αυτά τα δείγματα είναι συνήθως επιλεγμένα κράματα μετάλλων, που είναι σιδηρομαγνητικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά χάνουν το σιδηρομαγνητισμό τους σε καλώς καθορισμένο σημείο, **το σημείο Curie**.



Θερμοσταθμικές καμπύλες (TG) και αποτίμηση αυτών

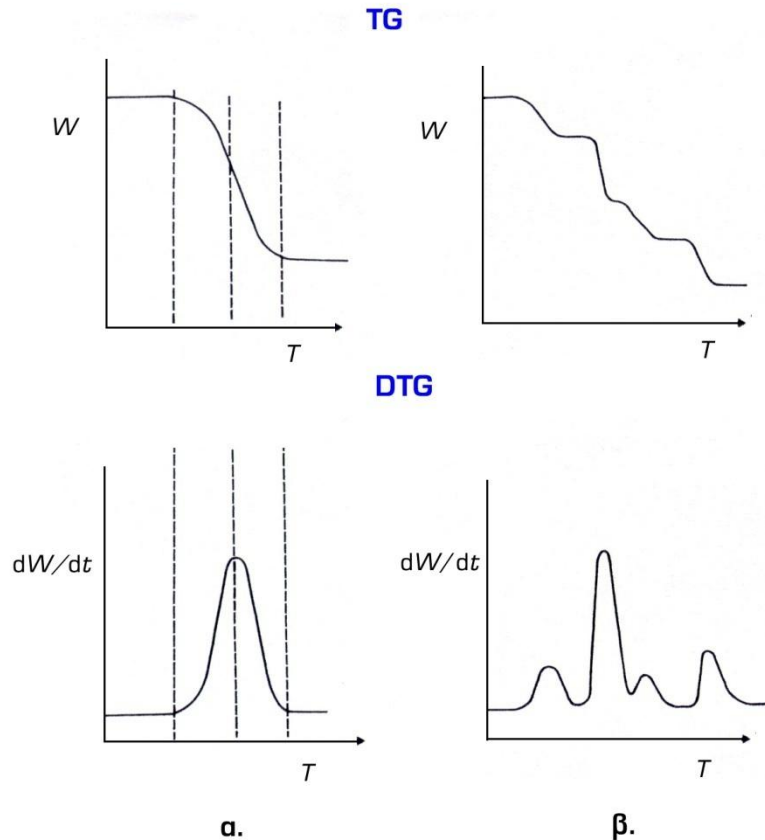
- Η ουσία, της οποίας μελετάται η θερμική διάσπαση, είναι σταθερή μέχρι τη θερμοκρασία T_1 . Τα προϊόντα της διάσπασης είναι σταθερά μεταξύ των θερμοκρασιών T_2 - T_3 και T_4 - T_5 . Στις θερμοκρασίες T_2 και T_4 παρατηρούνται απώλειες βάρους w_1 και w_2 αντίστοιχα



Τυπική θερμοσταθμική καμπύλη (TG curve)



Παραγωγή καμπύλης DTG

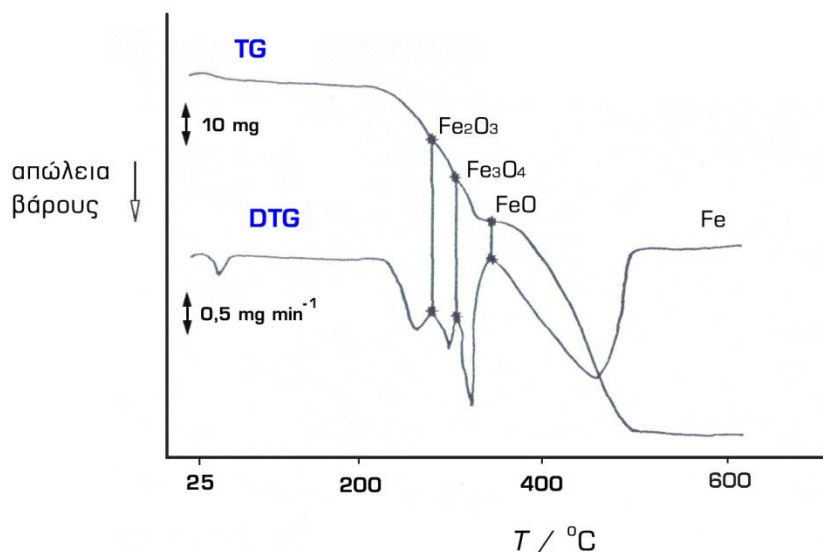


- Οι καμπύλες αυτές αποτελούν τη γραφική παράσταση της ταχύτητας της μεταβολής του βάρους του δείγματος dW/dt (mg/min) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο.



Καμπύλες TG και DTG για την περίπτωση της ένωσης $\alpha\text{-FeO(OH)}$

- Αναγωγή του $\alpha\text{-FeO(OH)}$ σε Fe.
- Ταχύτητα θέρμανσης $4^\circ\text{C}/\text{min}$, βάρος δείγματος 250 mg, ατμόσφαιρα H_2



Παράγοντες που επηρεάζουν τις θερμοσταθμικές μετρήσεις

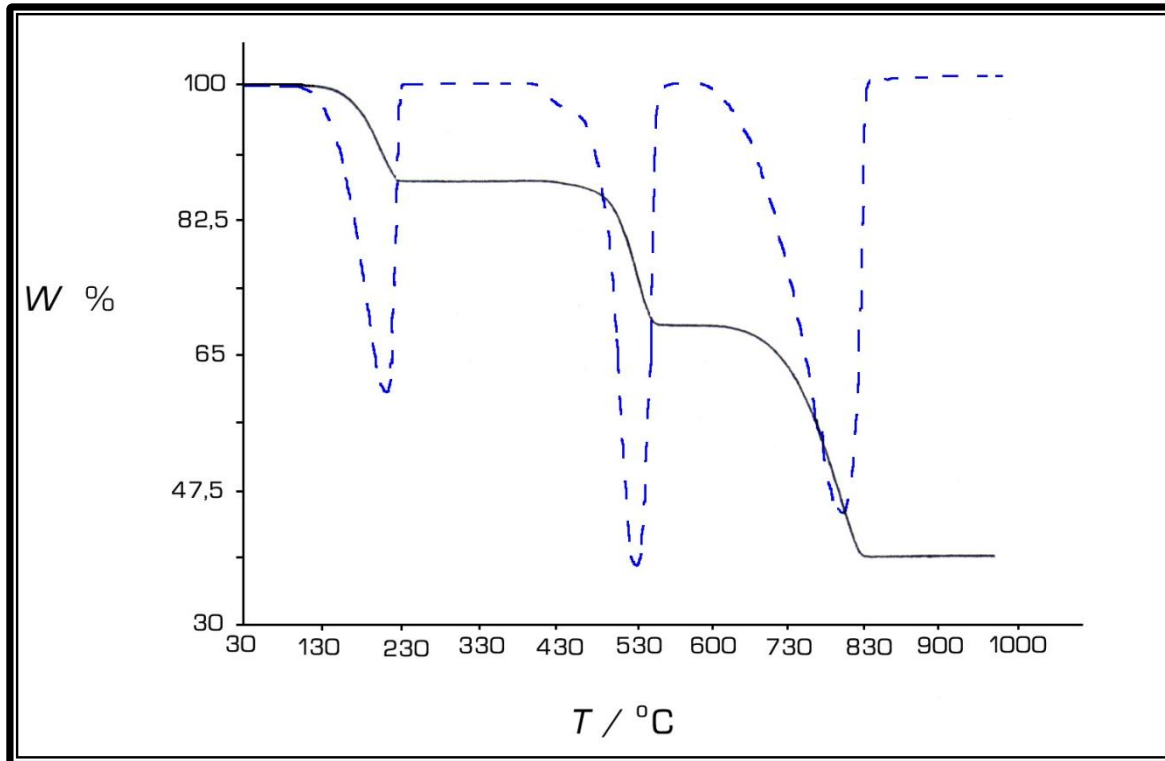
- ταχύτητα θέρμανσης, το σχήμα του υποδοχέα του δείγματος και του φούρνου, το μέγεθος και το σχήμα του χωνευτηρίου,
- η ποσότητα και ο όγκος του δείγματος,
- το μέγεθος των κόκκων, η πυκνότητα και
- η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.
- Η επίδραση της ατμόσφαιρας πάνω στο σύστημα του ζυγού είναι γνωστή σαν **φαινόμενο άνωσης** (buoyancy effect). Κατά το φαινόμενο αυτό προκαλείται θέρμανση σε ορισμένα μέρη του συστήματος του ζυγού, με αποτέλεσμα να φαίνεται ότι αυξάνει το βάρος του δείγματος καθώς θερμαίνεται στον αέρα. **(διορθωμένη καμπύλη TG#)**



Οργανολογία και Εφαρμογές των Θερμικών Αναλύσεων



Εφαρμογές της μεθόδου TG

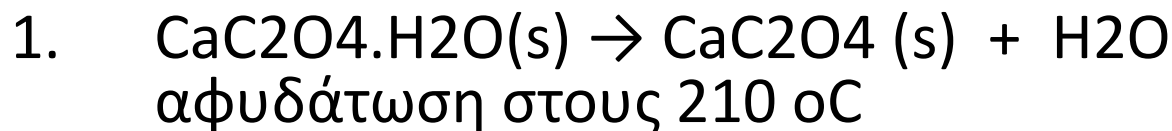


Θερμική διάσπαση πέτρας νεφρού-μονοένυδρου
οξαλικού ασβεστίου $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



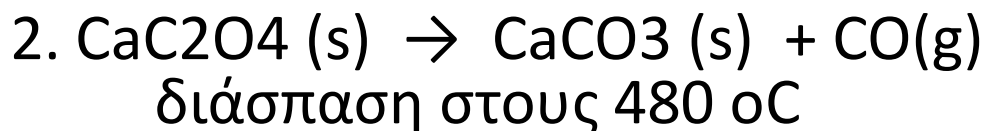
Θερμική διάσπαση μονοένυδρου οξαλικού ασβεστίου $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Παρατηρούμε τρία στάδια διάσπασης:

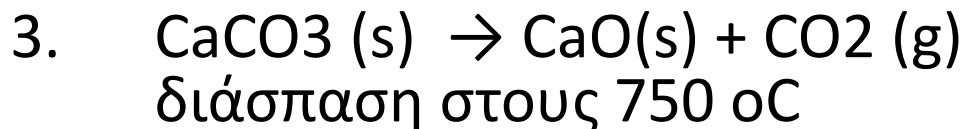


(απώλεια ατμών κρυσταλλικού ύδατος)

Θεωρητική απώλεια (%) H_2O : $100 \times 18/146 = 12,3 \%$



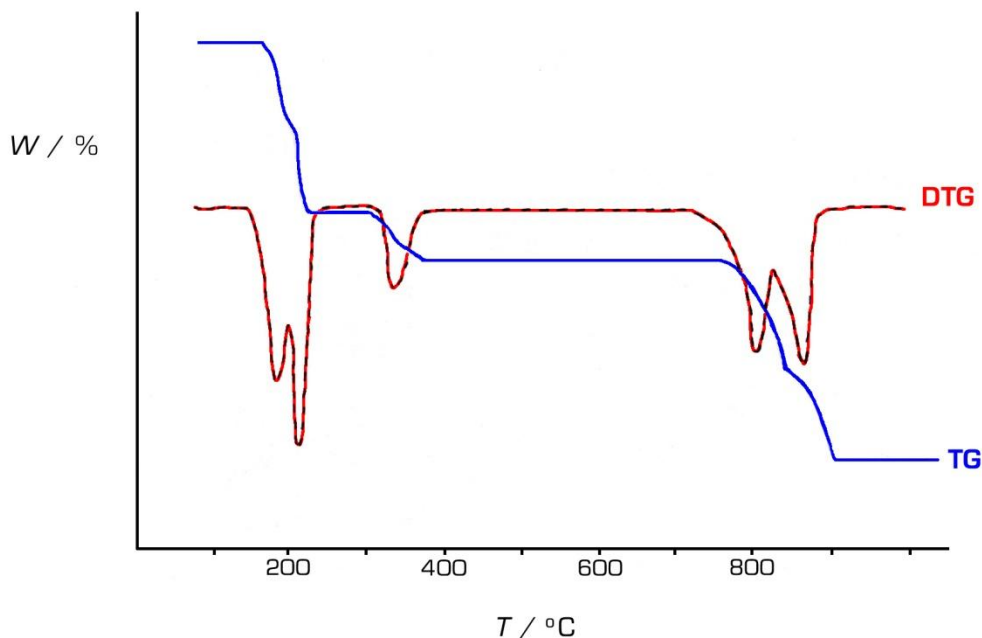
Θεωρητική απώλεια (%) CO : $100 \times 28/146 = 19,2 \%$



Θεωρητική απώλεια (%) CO_2 : $100 \times 44/146 = 130,1 \%$



Θερμική διάσπαση λιπάσματος γαλαζόπετρας

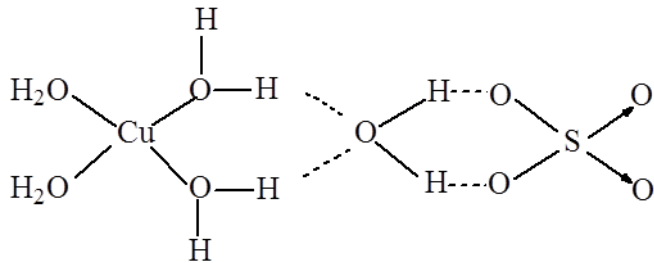


- Βάρος δείγματος 10,61 mg, σε χωνευτήριο αλουμίνας, με ροή αέρα και ταχύτητα θέρμανσης 20 K/min.

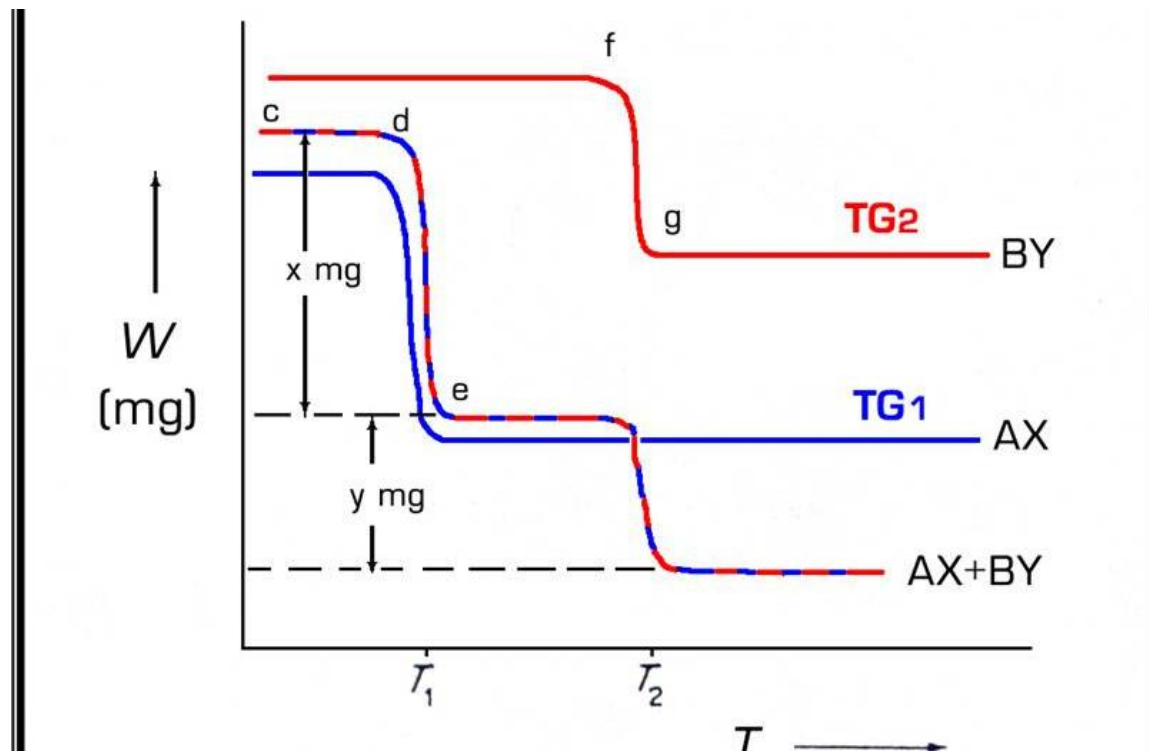


Γαλαζόπετρα

- Πενταένυδρος θειϊκός χαλκός $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4]^{2-}$



Δυαδικά Μίγματα των ενώσεων AX και BY

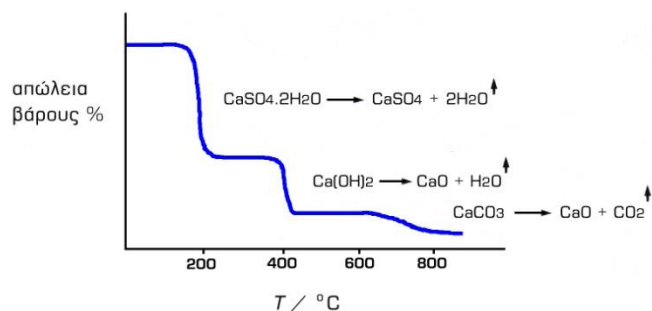


Καμπύλες TG των ενώσεων AX και BY.

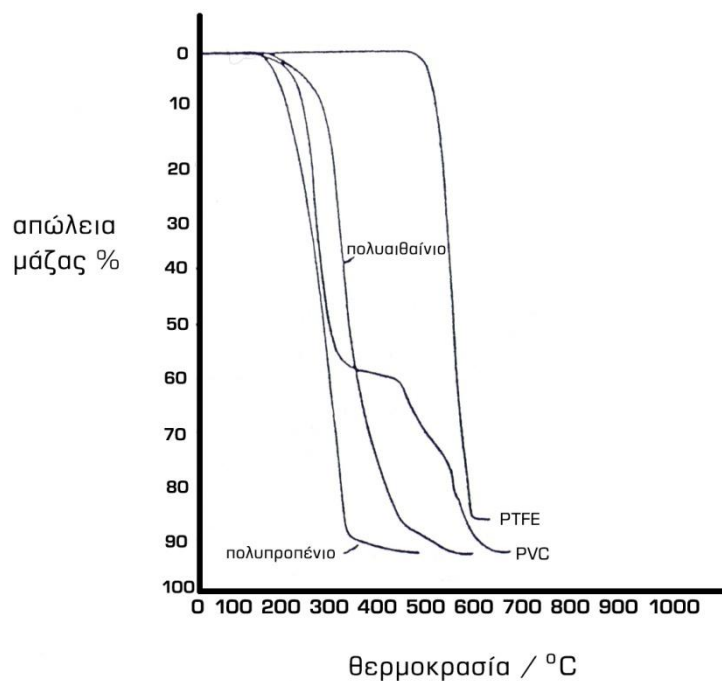


Ποσοτική ανάλυση μίγματος ουσιών με τη θερμοσταθμική μέθοδο

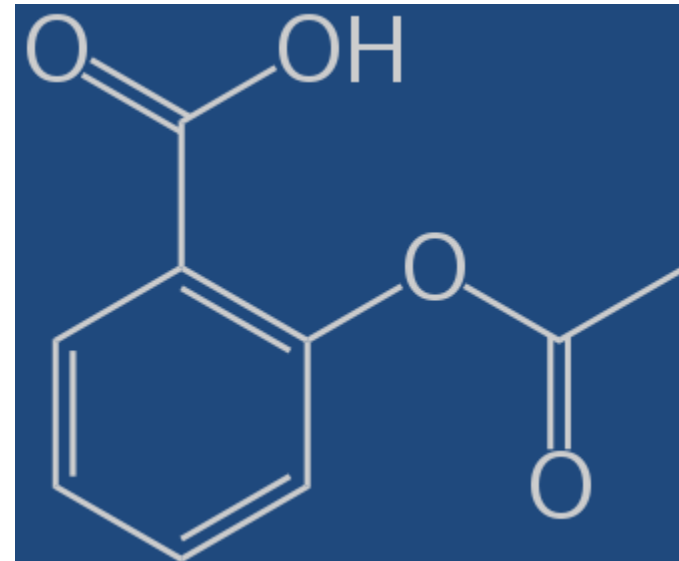
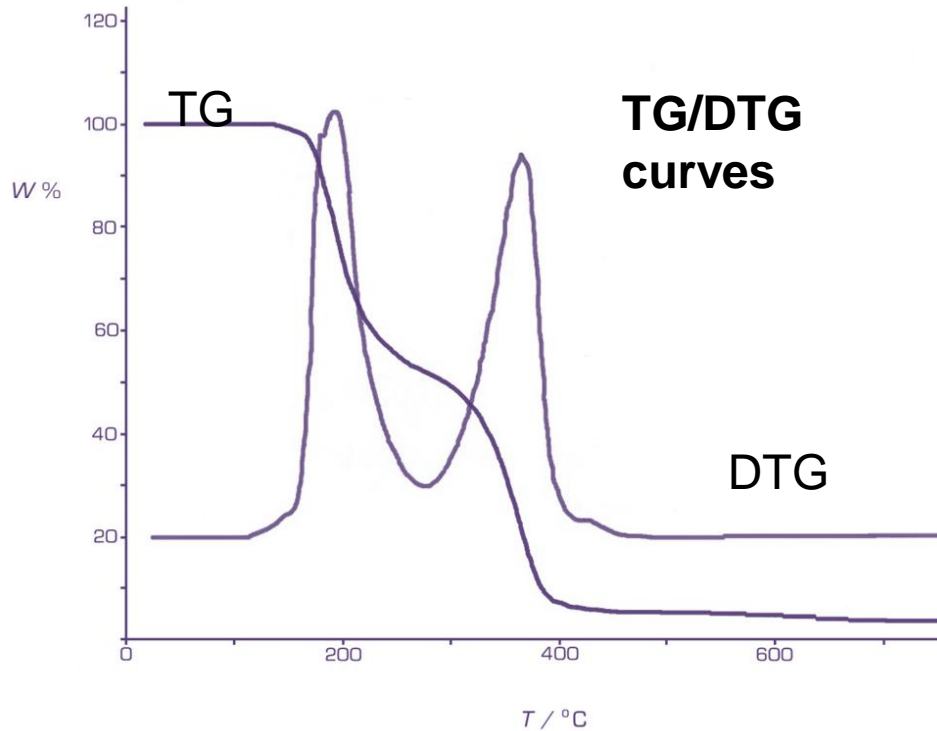
- Ποσοτικός προσδιορισμός του Plaster. {gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) + chalk (CaCO_3)}



Καμπύλες TG διαφόρων πολυμερών



Θερμική διάσπαση της Ασπιρίνης- Ακετυλοσαλυκυλικό οξύ



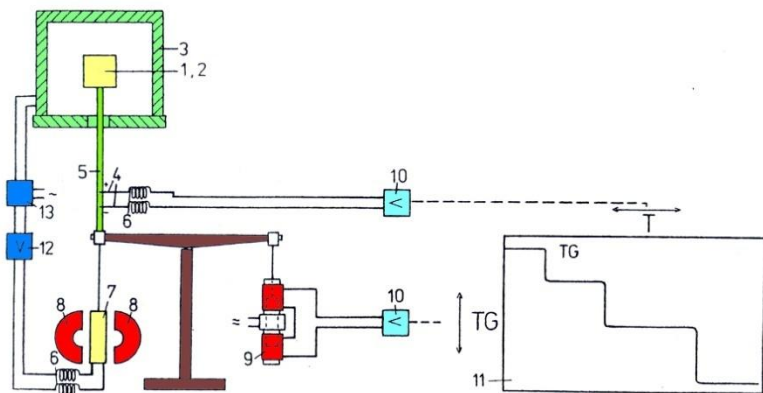
Περίπου–ισόθερμη και περίπου-ισοβαρής θερμική ανάλυση

QIA (Quasi Isothermal Analysis)

- η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται δυναμικά στην περιοχή που δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στο βάρος του δείγματος, ενώ παραμένει σταθερή αμέσως μόλις αρχίσει η θερμική διάσπαση και μέχρι το τέλος της. Με άλλα λόγια η θερμική διάσπαση γίνεται κάτω από σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη).
- Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε ειδικό υποδοχέα που ονομάζεται λαβυρινθοειδής υποδοχέας (labyrinth sample holder), ή **λαβυρινθοειδές χωνευτήριο (labyrinth crucible)**. Με τον υποδοχέα αυτόν επιτυγχάνεται η δημιουργία **αυτογενόμενης ατμόσφαιρας (self-generated atmosphere, SGA)**, οπότε η συγκέντρωση του αερίου που εκλύεται κατά τη θερμική διάσπαση του δείγματος, παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης και το δείγμα περιβάλλεται από το αέριο προϊόν σε σταθερή πίεση 1 atm.



Σχηματική παράσταση παραγωγογράφου, μεταρήσεις Q-TG

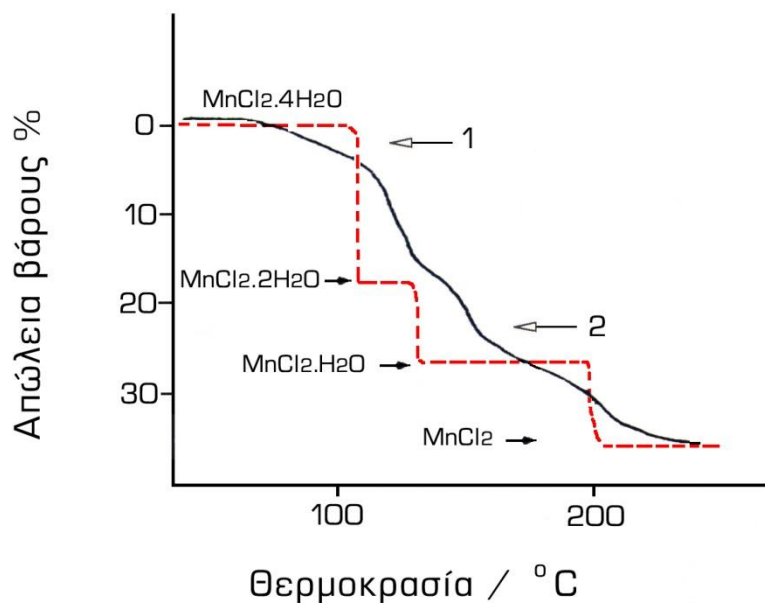


- Σχηματική παράσταση του παραγωγογράφου για μεταρήσεις Q-TG, κάτω από περίπου-ισόθερμες και περίπου-ισοβαρείς συνθήκες.
- 1) δείγμα, 2) χωνευτήρι, 3) φούρνος, 4) θερμοζεύγος, 5) ράβδος, 6) αγωγός ηλεκτρισμού, 7) πηνίο, 8) μαγνήτης, 9) διαφορικός μετασχηματιστής, 10) καταγραφέας, 11) χαρτί, 12) αισθητήρας προγραμματιστή, 13) προγραμματιστής θέρμανσης



Εφαρμογή της μεθόδου QIA:

- Εφαρμογή της μεθόδου QIA:
Θερμική διάσπαση του $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



1) συνθήκη περίπου-ισόθερμη και περίπου-ισοβαρής, QIA

2) δυναμικό πρόγραμμα θέρμανσης, ακάλυπτο χωνευτήριο, TG.

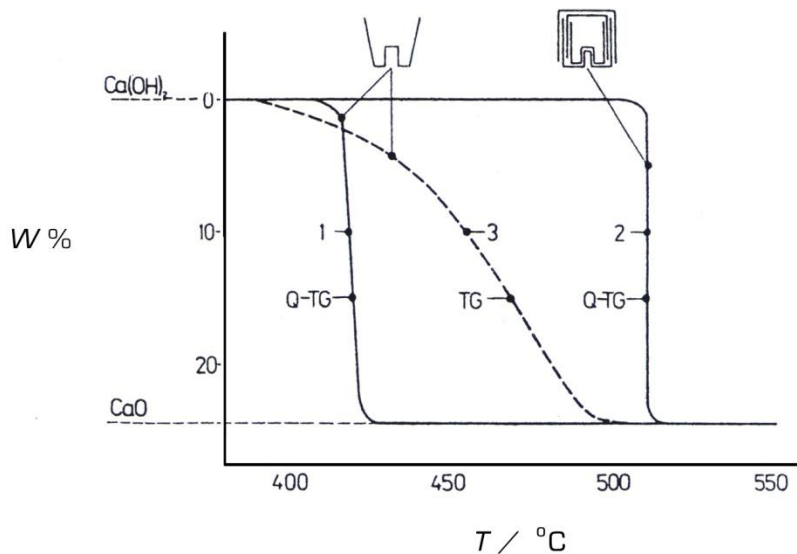


Εφαρμογή της μεθόδου QIA:

- Εφαρμογή της μεθόδου QIA:
Θερμική διάσπαση του



- 1) συνθήκη περίπου-ισόθερμη και περίπου-ισοβαρής, Q-TG με ακάλυπτο χωνευτήρι
- 2) δυναμικό πρόγραμμα θέρμανσης, ακάλυπτο χωνευτήρι, TG.
- 3) συνθήκη Q-TG με λαβυρινθοειδές χωνευτήρι



ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, DTA (DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS)

- Οι αλλαγές στο θερμικό περιεχόμενο ενός υλικού κατά τη θέρμανση ή ψύξη με ελεγχόμενη ταχύτητα (οι οποίες αποδίδονται σε αλλαγή της θερμοχωρητικότητας του υλικού) μπορούν να μελετηθούν με τις τεχνικές DTA ή DSC.
- Κατά την τεχνική **DTA** μελετάται η διαφορά θερμοκρασίας ΔT (μV ή $^{\circ}\text{C}$) μεταξύ του δείγματος (**S**, Sample) και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς (**R**, Reference), το οποίο είναι συνήθως Al_2O_3 . **Το δείγμα, καθώς και το υλικό αναφοράς, θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας.**



Τρόπος επαφής του θερμοζεύγους

1. Κλασσικός τύπος DTA (θερμοζεύγος μέσα στο δείγμα)
2. Boersma-type DTA ή Heat-Flux DSC (θερμοζεύγος έξω από το δείγμα) Το δείγμα, καθώς και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας



Διαφορικός θερμικός αναλυτής

(differential thermal analyzer)

- Η συσκευή DTA αναφέρεται ως **διαφορικός θερμικός αναλυτής (differential thermal analyzer)**. Τα βασικά μέρη της συσκευής DTA είναι:

1) Δύο θερμοζεύγη, από τα οποία το ένα έρχεται σε επαφή με το δείγμα και το άλλο με ένα θερμικά αδρανές υλικό (Al_2O_3 ή SiC). Τα θερμοζεύγη βρίσκονται σε ένα κύκλωμα γέφυρας με ένα γαλβανόμετρο, που αποτελεί όργανο μηδενισμού. Για χαμηλές θερμοκρασίες έχουν χρησιμοποιηθεί τα θερμοζεύγη Copper constant ή chromel-alumel, ενώ για δυσκολότερο περιβάλλον το Pt-Pt/13%Rh. Η επαφή του θερμοζεύγους μπορεί να γίνει απ' ευθείας με το δείγμα, όπως χρησιμοποιείται στην κλασική συσκευή DTA ή έξω από αυτό, όπως χρησιμοποιείται στη συσκευή DTA τύπου Boersma. Ο τελευταίος τύπος αναλυτή DTA χρησιμοποιείται και στη συσκευή DSC, τύπου Heat-flux. Το δείγμα, καθώς και το υλικό αναφοράς, θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας. Και στις δύο περιπτώσεις ισχύει $\Delta T = T_s - T_R$.



Υπόλοιπα βασικά Μέρη Συσκευής DTA

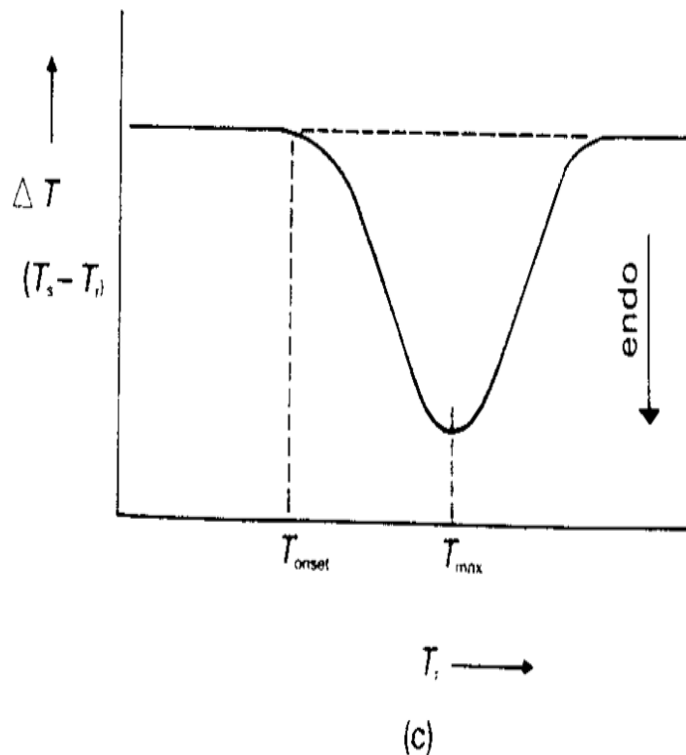
- 2) Ο φούρνος με τους αισθητήρες θερμοκρασίας.
- 3) Ο προγραμματιστής ή υπολογιστής
- 4) Το καταγραφικό σύστημα, το οποίο καταγράφει τις αποκλίσεις του γαλβανόμετρου που είναι ανάλογες της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του αδρανούς υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ DTA

- Η περιοχή **A**, κάτω από την κορυφή που δίνει το εμβαδόν του σήματος, είναι ευθέως ανάλογη με τη θερμότητα της αντίδρασης:

$$m \cdot \Delta H = K \int \Delta T \cdot dt = K \cdot A$$

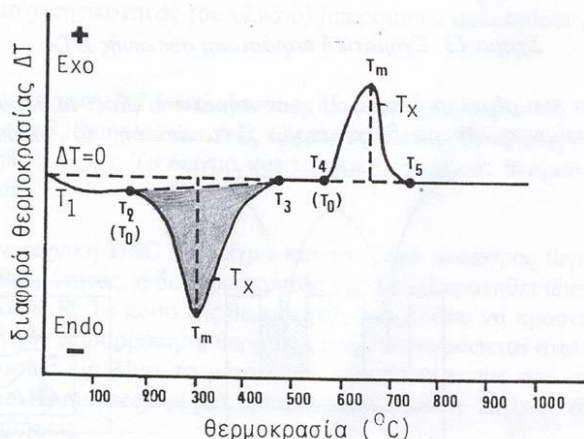


ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ DTA

- Επειδή το υλικό αναφοράς δεν παρουσιάζει καμία φυσική ή χημική αλλαγή, η T_R ανεβαίνει σταθερά, ενώ η T_S ανεβαίνει επίσης σταθερά μέχρι το σημείο T_0 , όπου αρχίζει να συμβαίνει κάποια απορρόφηση ενέργειας (π.χ. κατά την τήξη) οπότε υστερεί έναντι της T_R και ξανανεβαίνει σταθερά μετά τη λήξη του φαινομένου. Εάν τώρα πάρουμε το διάγραμμα της ΔT που προκύπτει, και που συχνά αναφαίρεται ως θερμοκρασία δείγματος, σε συνάρτηση με το χρόνο, θα προκύψει η καμπύλη του σχήματος γ), η οποία δείχνει μια ενδόθερμη κορυφή (απορρόφηση θερμότητας). Εάν συνέβαινε ένα εξώθερμο φαινόμενο (όπως, π.χ. κρυστάλλωση), η κορυφή θα ήταν στην αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς τα πάνω. Τα αρχικά σήματα είναι της τάξεως mV για τη θερμοκρασία, ενώ μV για τη ΔT . Η περιοχή **A**, κάτω από την κορυφή που δίνει το εμβαδόν του σήματος, είναι ευθέως ανάλογη με τη θερμότητα της αντίδρασης:
$$m. \Delta H = K \int \Delta T. dt = K. A.$$
- Η σταθερά K (J/cm^2), μετατρέπει το εμβαδόν των σημάτων σε Joules, συνδυάζει πολλούς θερμικούς παράγοντες και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.. Η εξαγωγή αυτής της σχέσης δίνεται στην ανάπτυξη της θεωρίας DTA .



Τυπική καμπύλη διαφορικής θερμοανάλυσης (καμπύλη DTA)



- T1) θερμοκρασία στην αρχή της καμπύλης, T2 ή T0) χαρακτηριστική θερμοκρασία στην αρχή της καμπύλης από τη μηδενική γραμμή, Tm) θερμοκρασία της κορυφής, Tx) θερμοκρασία στο τέλος του συμβάντος, T3, T5) θερμοκρασίες επιστροφής της καμπύλης στη μηδενική γραμμή, T4) θερμοκρασία έναρξης του εξωθερμικού αποτελέσματος.
- Για τις μεταβολές 1ης τάξεως, όπως π.χ. η τήξη ή η κρυστάλλωση, υιοθετήθηκαν τα εξής: Όταν $\Delta T > 0$, έχουμε εξωθερμική μεταβολή και συμβολίζεται ως **Exo(+)**, διότι $T_s > T_R$ και ισχύει $\Delta H < 0$.

Όταν $\Delta T < 0$, έχουμε ενδοθερμική μεταβολή και συμβολίζεται ως **Endo(-)**, διότι $T_s < T_R$ και συνεπώς ισχύει $\Delta H > 0$.



ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

- Η διαφορική θερμική ανάλυση στηρίζεται στην **εξίσωση ροής θερμότητας (heat-flow equation) (εξίσωση 3.1)**, η οποία περιγράφει τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, σε οποιοδήποτε σημείο της μάζας του δείγματος ως προς τις τρεις διαστάσεις του χώρου.
- **$\alpha_i \Delta^2 T = \partial T / \partial t$** **εξίσωση 3.1**
- α_i = ικανότητα θερμικής διάχυσης (thermal diffusivity)
- και δίνεται από τη σχέση,
- **$\alpha_i = k / \rho c$** **εξίσωση 3.2**



$$\alpha_i = k/\rho c$$

- k = θερμική αγωγιμότητα του δείγματος, (thermal conductivity).
 - (Μερικές φορές συμβολίζεται και με το γράμμα λ).
 - ρ = πυκνότητα του δείγματος (density) και
 - c = θερμοχωρητικότητα του δείγματος (heat capacity) ή ειδική θερμότητα (specific heat). Συμβολίζεται και ως **C_p^***
 - $\partial T/\partial t$ = ταχύτητα θέρμανσης (heating rate)
 - Δ^2 = ο τελεστής Laplace (αναφέρεται στις συντεταγμένες του χώρου και είναι:
 - $\Delta^2 = \partial^2 T/\partial x^2 + \partial^2 T/\partial y^2 + \partial^2 T/\partial z^2$
- * C_p : θερμοχωρητικότητα ή ειδική θερμότητα κατά παλαιότερη ονομασία (heat capacity or specific heat): είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1 mol του υλικού κατά 1 βαθμό Kelvin.**



Η εξίσωση της ροής θερμότητας

- $$\frac{m \cdot (\Delta H)}{g \cdot k} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt = A$$
 εξίσωση 3.3
- Η εξίσωση της ροής θερμότητας αποτελεί τη βάση για την εξαγωγή των θεωρητικών εξισώσεων που περιγράφουν τις καμπύλες DTA. Κατά την εξαγωγή όμως των εξισώσεων αυτών γίνονται ορισμένες υποθέσεις :
- I) Η μεταφορά θερμότητας γίνεται δι' αγωγής.
- II) Οι φυσικές σταθερές (c , ρ , k) του δείγματος και του υλικού αναφοράς δε μεταβάλλονται.
- III) Η ταχύτητα θέρμανσης μεταβάλλεται γραμμικώς με το χρόνο.
- **$\pm m \cdot \Delta H = K \cdot A$** **εξίσωση 3.4**



Επεξήγηση Συμβόλων Εξίσωσης Ροής Θερμότητας

- m = ποσότητα του δείγματος (g)
- ΔH = μεταβολή ενθαλπίας ανά γραμμάριο ουσίας (J/g ή mcal/mg)
- $\{m \cdot \Delta H = \text{θερμότητα αντίδρασης (Joules, ή cal)}\}$
- k = θερμική αγωγιμότητα του δείγματος
- ΔT = διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς ($^{\circ}\text{C}$ ή μV)
- g = σταθερά του οργάνου (προσδιορίζεται με βάση τη γεωμετρία της συσκευής)

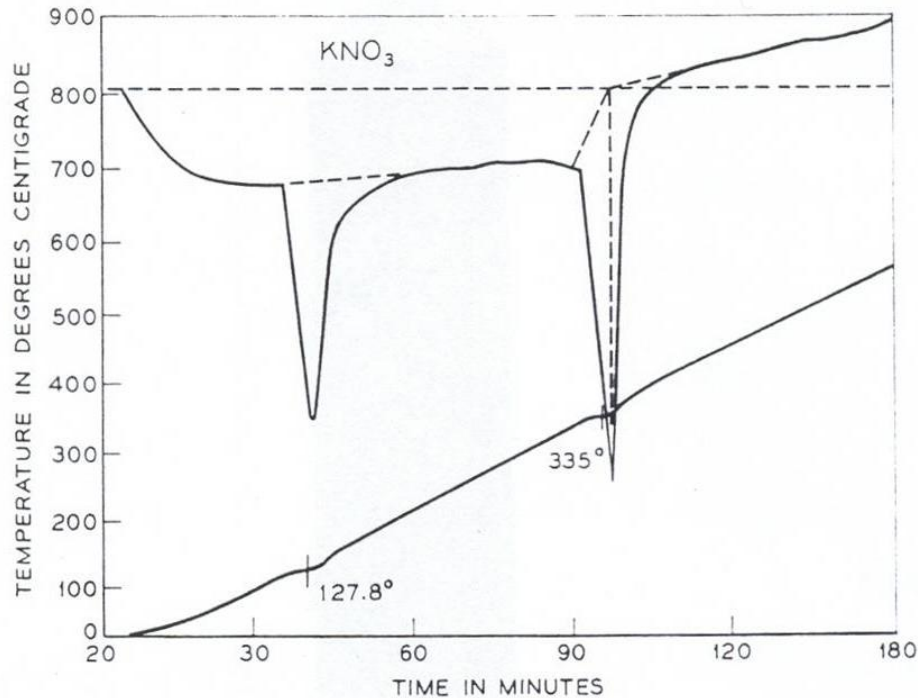


Επεξήγηση Συμβόλων Εξίσωσης Ροής Θερμότητας

- dt = διαφορικό του χρόνου
- t_1 και t_2 = χρόνοι κατά την έναρξη και επιστροφή στη βασική γραμμή της καμπύλης DTA.
- Εάν θεωρήσουμε ότι $g.k = K$, τότε προκύπτει η σχέση που αναφέρθηκε προηγουμένως: $\pm m. \Delta H.$
= $K. A$ εξίσωση 3.4
- A = επιφάνεια κάτω από την καμπύλη DTA (cm^2)
- K = σταθερά βαθμονόμησης (calibration constant) (J/cm^2).



Τρόποι επιλογής της βασικής γραμμής (base line)



Καμπύλη DTA του KNO_3



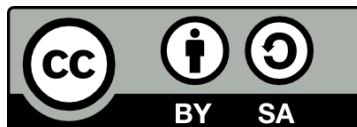
Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Περικλής Ακρίβος.
«Φυσικές Μέθοδοι στην Ανόργανη Χημεία ,Θερμική Ανάλυση». 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.

