

Валерий Анатольевич Дребущак

Термический анализ в химии твёрдого тела

# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Что такое термический анализ?

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени, при проведении температурной программы.

Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов.

# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Набор методов термического анализа

термогравиметрия

дифференциальная сканирующая калориметрия

синхронный термический анализ (дериватография)

дилатометрия

# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Термогравиметрия (ТГ)

назначение

преимущества по сравнению с родственными методами измерений

устройство

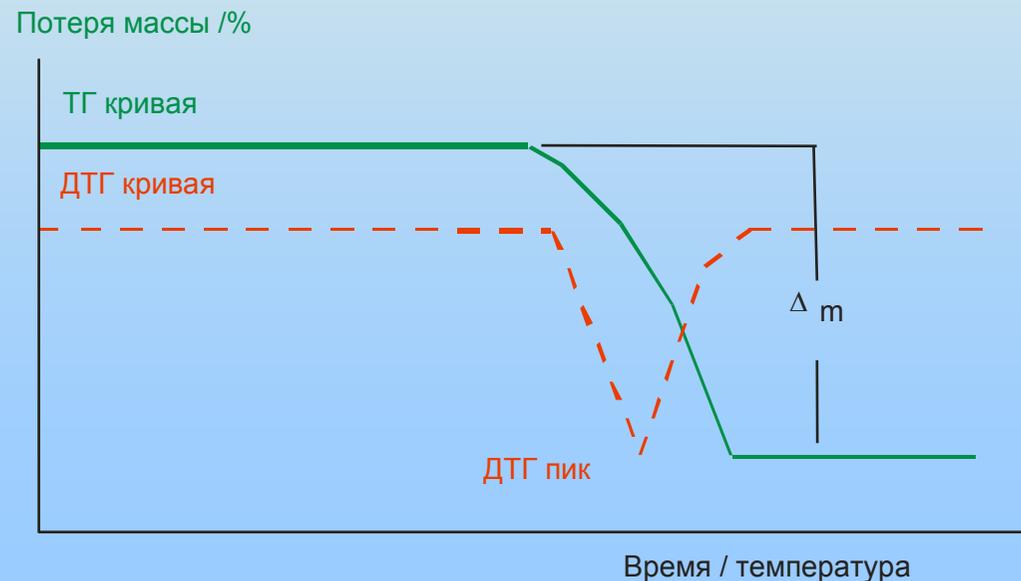
калибровка

режимы работы

# Термический анализ в химии твёрдого тела

Термогравиметрический анализ – аналитический метод, в котором масса образца фиксируется как функция температуры или времени, когда образец подвергается температурной программе, либо нагревается с постоянной скоростью, охлаждается за определенное время или выдерживается при постоянной температуре.

$\Delta m$	изменение массы
$dm/dt$	скорость изменения массы/разложения
<b>DTG</b>	1-ая производная по времени
<b>DTG-Peak</b>	характеристические температуры разложения

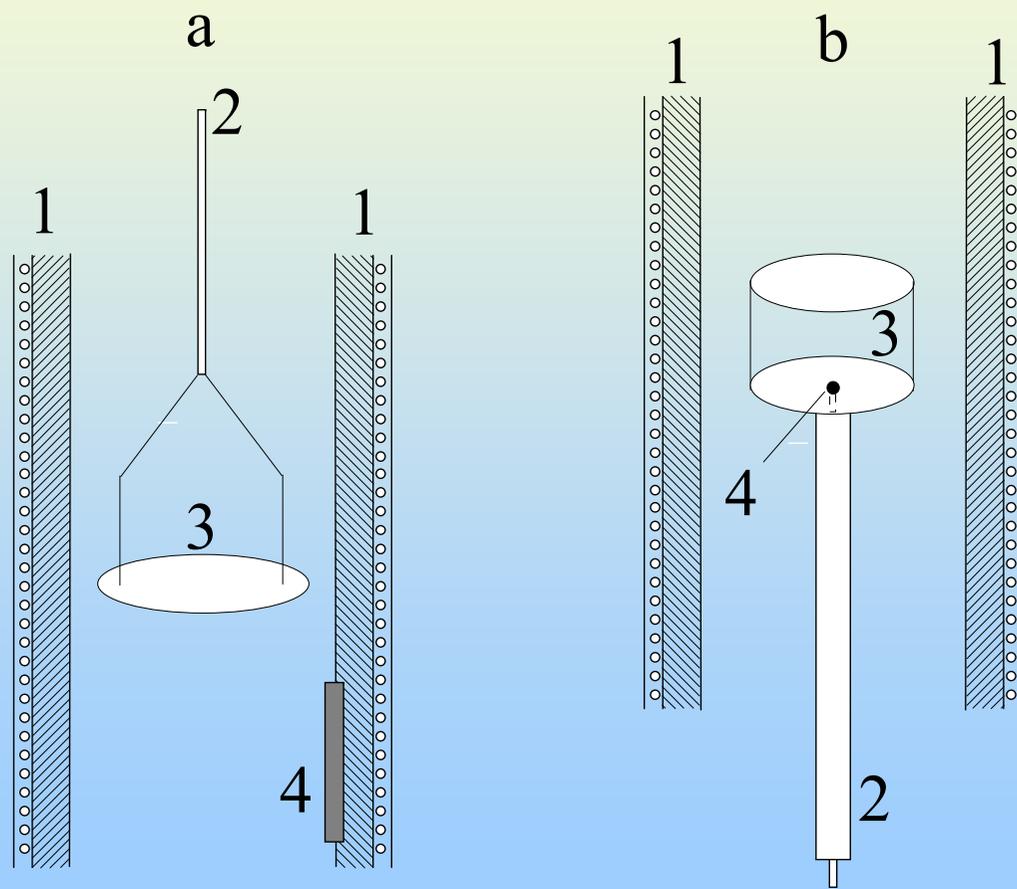


# Термический анализ в химии твёрдого тела

Основные разновидности конструкций термовесов:

а - верхняя подвеска;

б - нижняя подвеска.



Элементы конструкции термовесов:

1 - печь

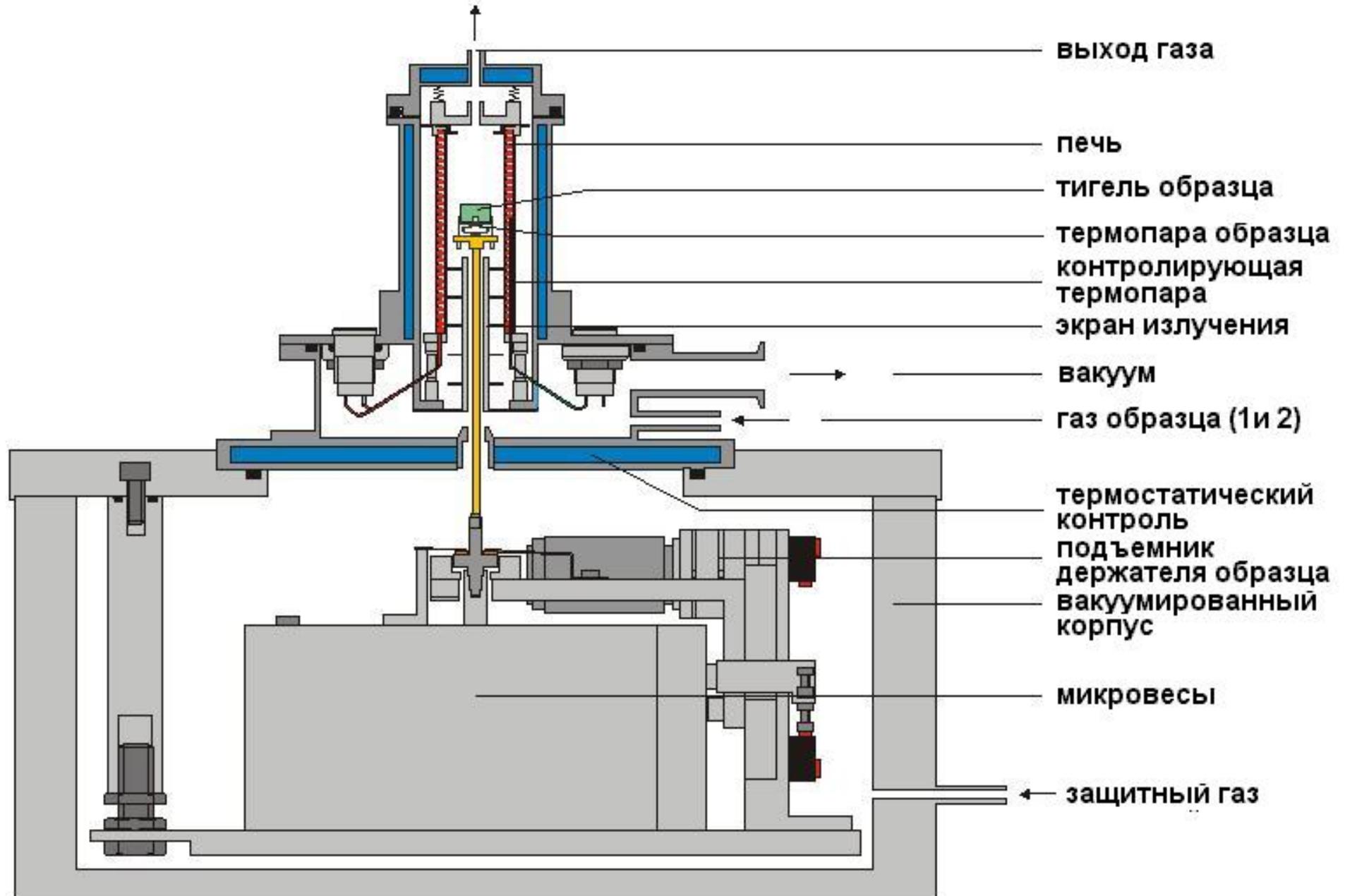
2 - держатель

3 - место для образца

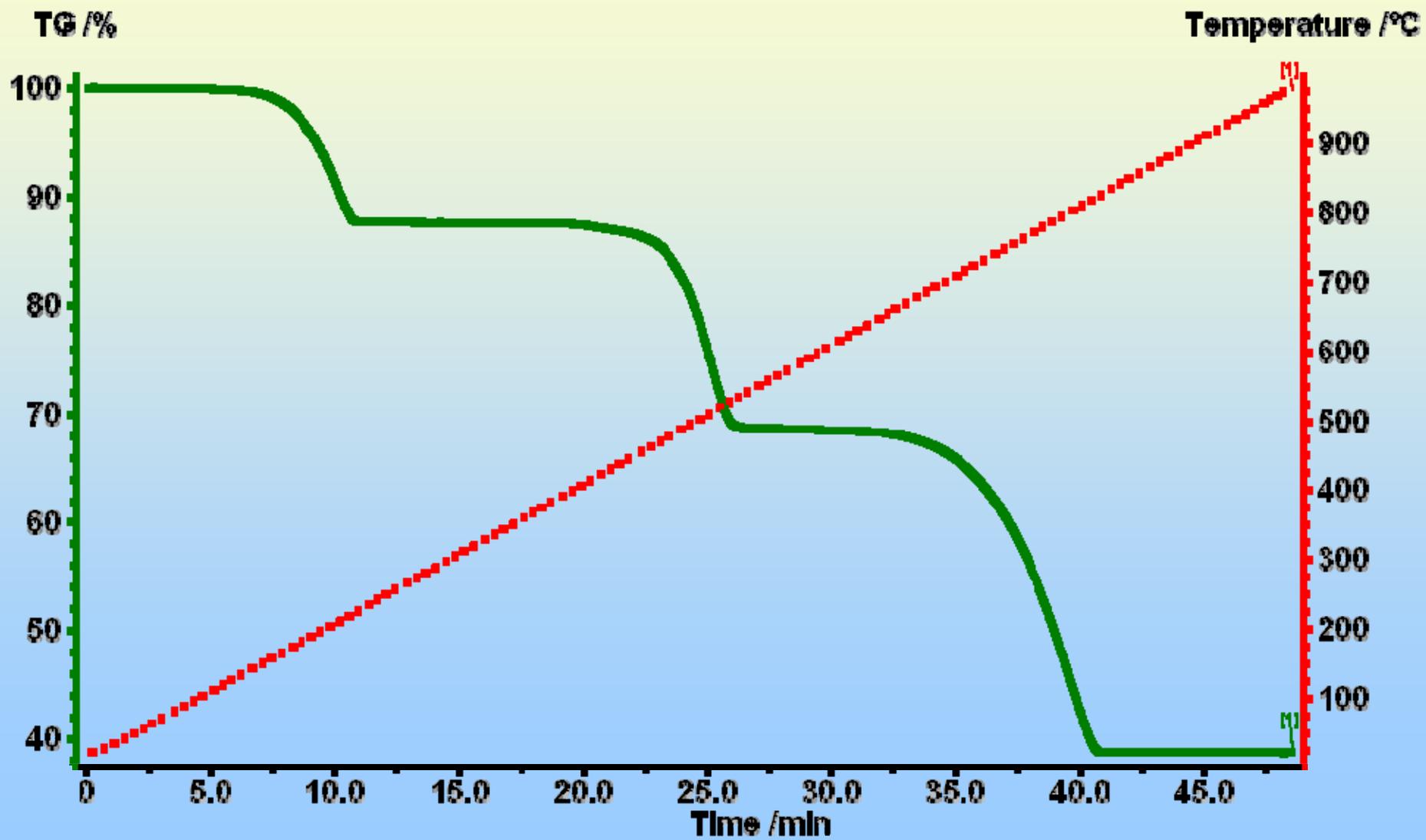
4 - датчик температуры

# Термический анализ в химии твёрдого тела

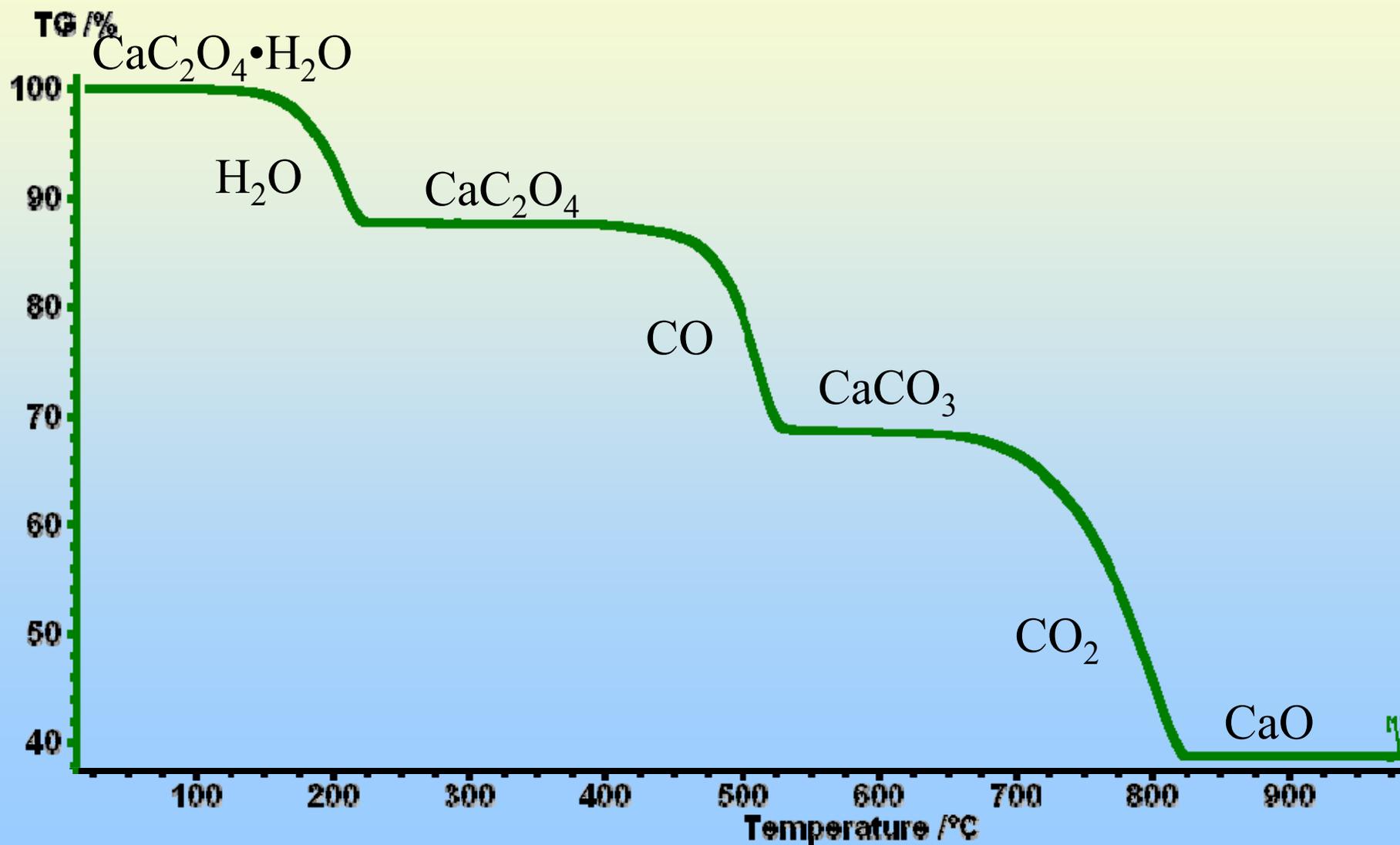
## Устройство термовесов ТГ-209 Netzsch



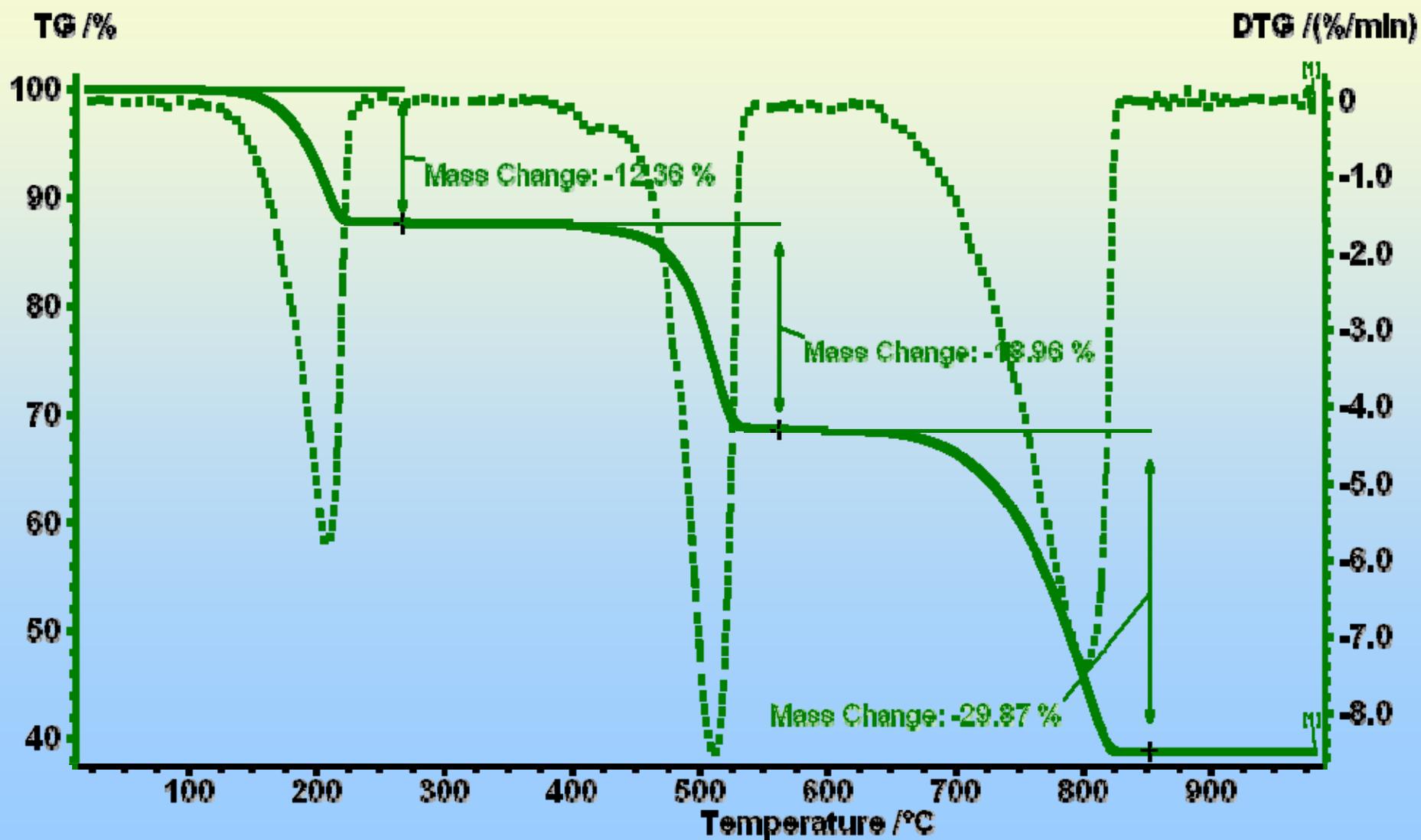
# Термогравиметрия



# Термогравиметрия



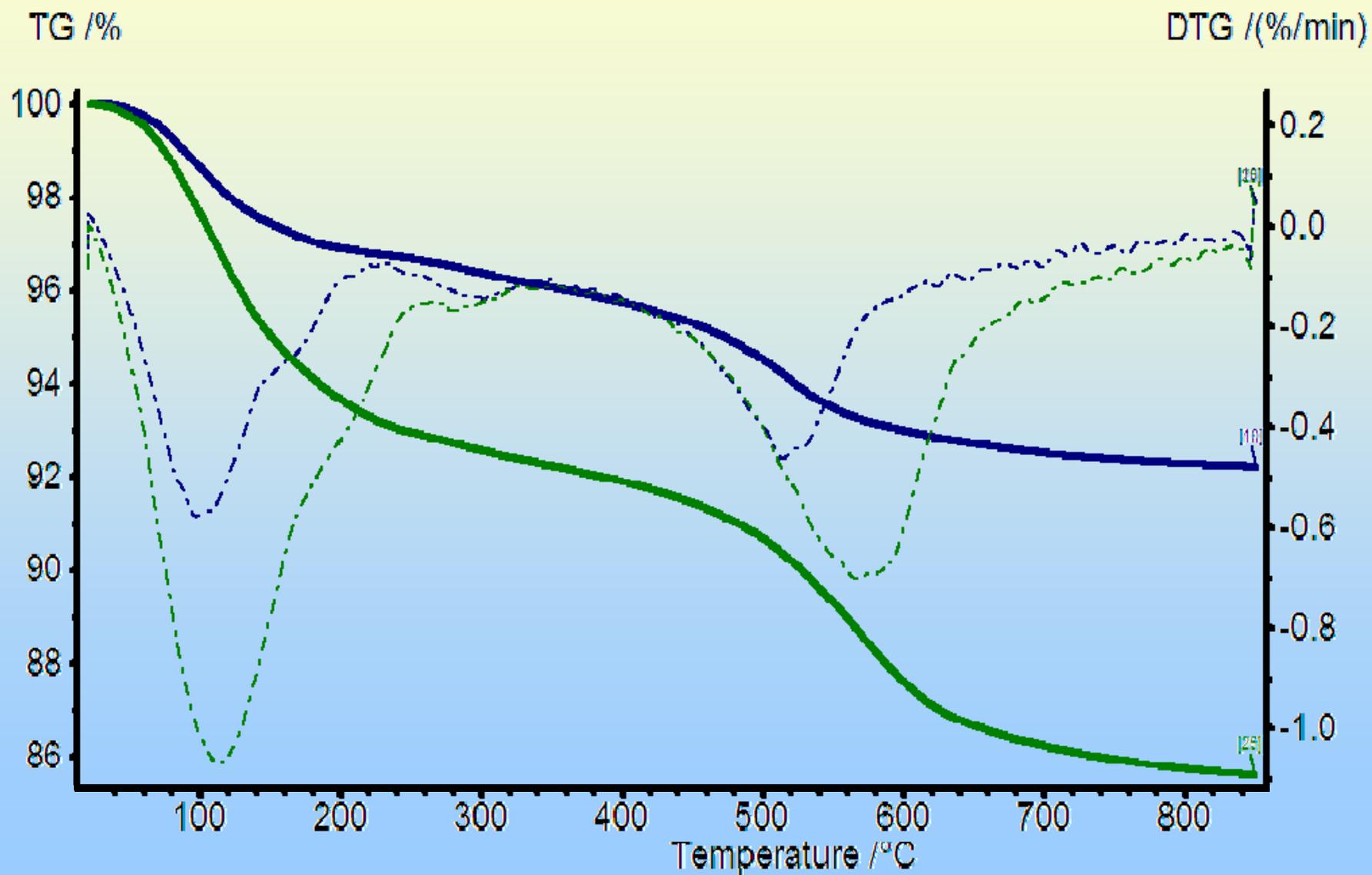
# Термогравиметрия



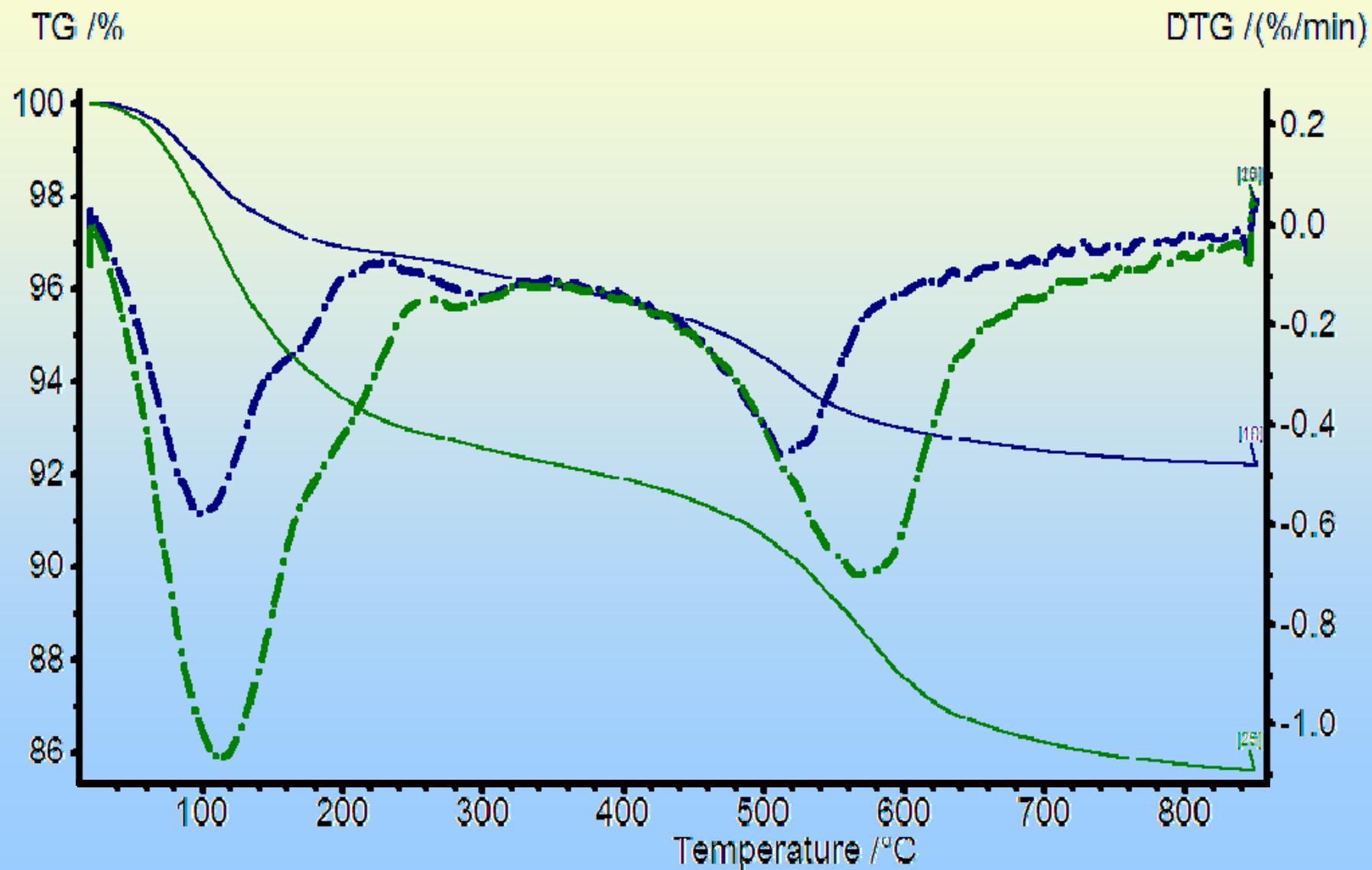
## Области применения

- **Изменения массы**
- **Температуры разложения**
- **Дегидроксилирование**
- **Коррозия/окисление**
- **Термическая стабильность**
- **Изучение восстановления**
- **Компонентный состав**
- **Кинетика реакций**
- **Определение чистоты вещества**

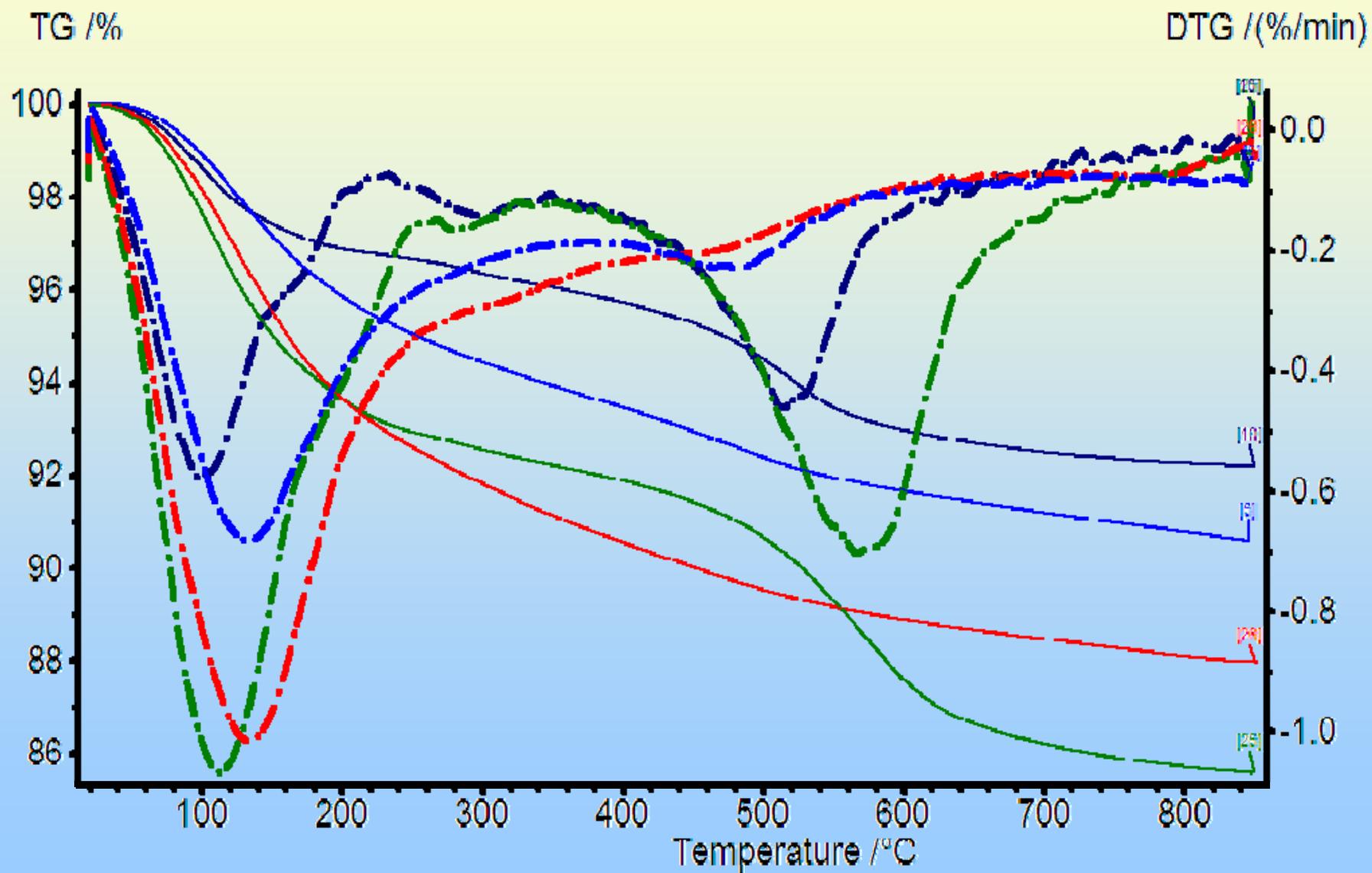
# Термогравиметрия



# Термогравиметрия



# Термогравиметрия



# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

назначение

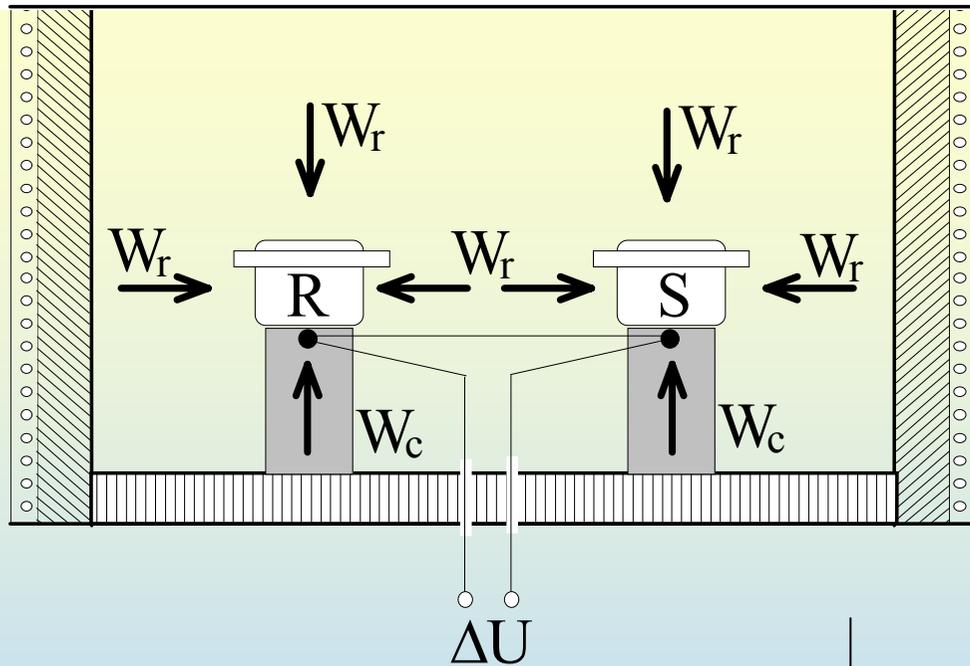
преимущества по сравнению с родственными методами измерений

устройство

калибровка

измерения

# Термический анализ в химии твёрдого тела



$W$  - тепловой поток к тиглю;  
 $r$  - излучение;  $c$  - теплопроводность.

Тигли: S - с образцом; R - пустой  
 (сравнительный).

Измеряется напряжение  $\Delta U$  на  
 термопаре.

Тепловой поток через площадку  $s$

$$dQ/dt = W = -s \lambda \text{ grad}T$$

$$\text{grad}T = dT/dx \sim \Delta T/\Delta x = (T_i - T_F)/\Delta x$$

$$dQ/dt = -(s \lambda / \Delta x) T_i + (s \lambda / \Delta x) T_F$$

Тепловой поток расходуется  
 на нагревание тигля

$$dQ = C dT$$

$$dQ/dt = C \beta$$

Сигнал на термопаре пропорционален  $\Delta T$

$$\Delta U = \varepsilon \Delta T = \varepsilon (T_S - T_R)$$

Теплоёмкость тигля с образцом

$$C = m_C c_C + m_S c_S$$

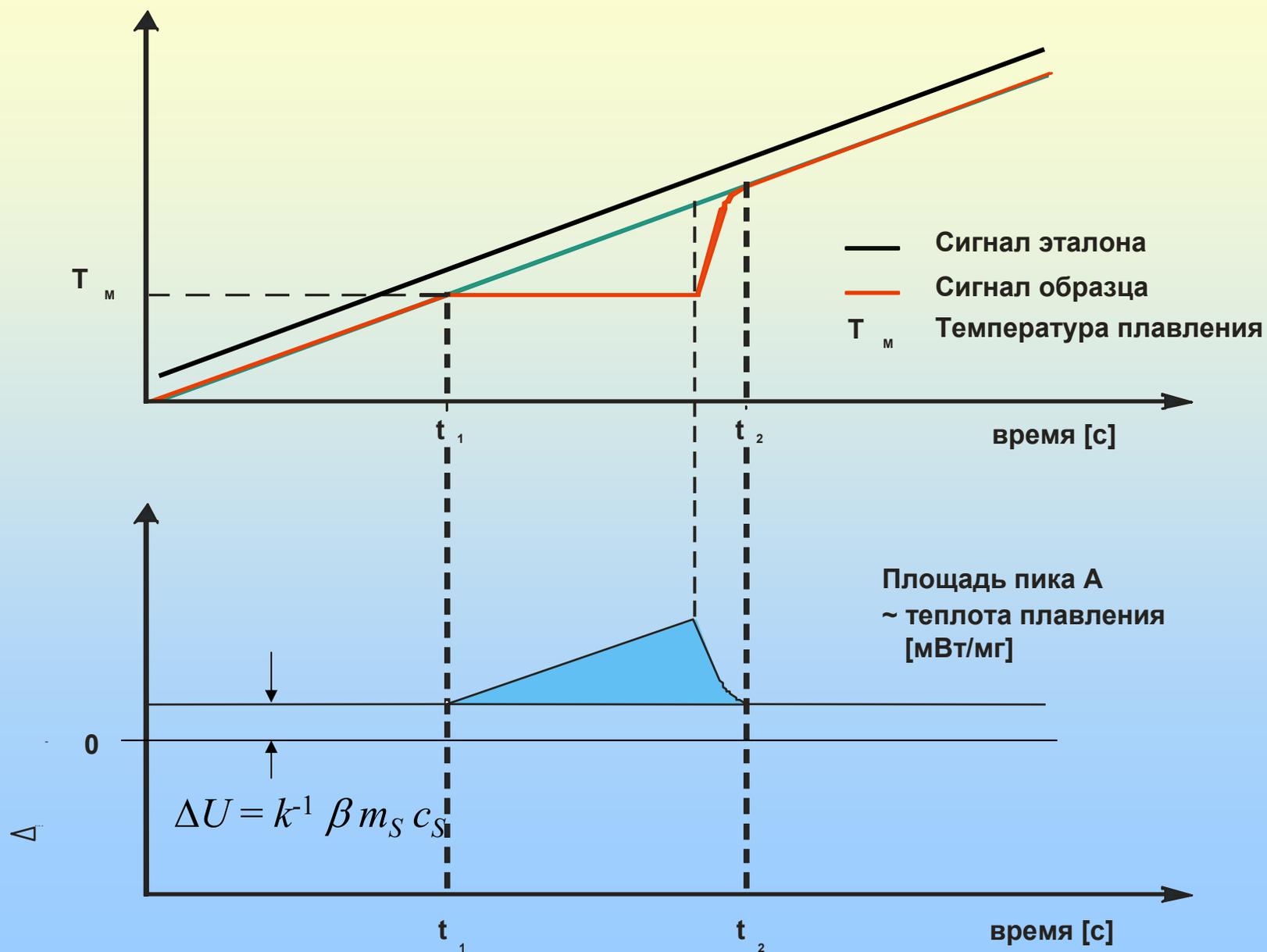
Сигнал на термопаре пропорционален  $m_S c_S$

$$\Delta U = \varepsilon \beta (C_S - C_R) (s \lambda / \Delta x)^{-1} = k^{-1} \beta m_S c_S$$

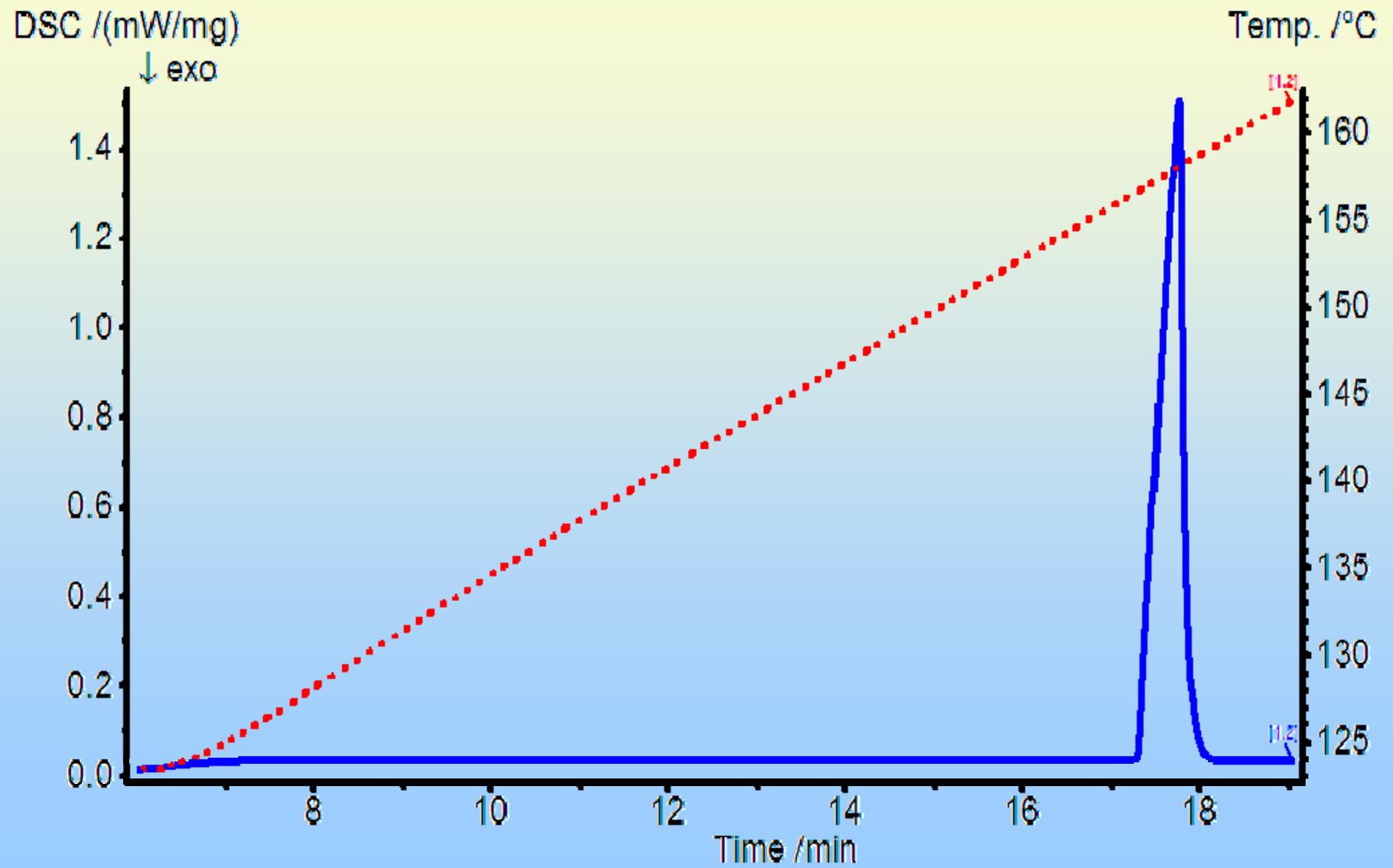
$$c_S = k (\Delta U_S - \Delta U_E) (\beta m_S)^{-1}$$



# Термический анализ в химии твёрдого тела



# ДСК



# ДСК

DSC /(mW/mg)

↓ exo

1.4

1.2

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

125

130

135

140

145

150

155

160

Temperature /°C

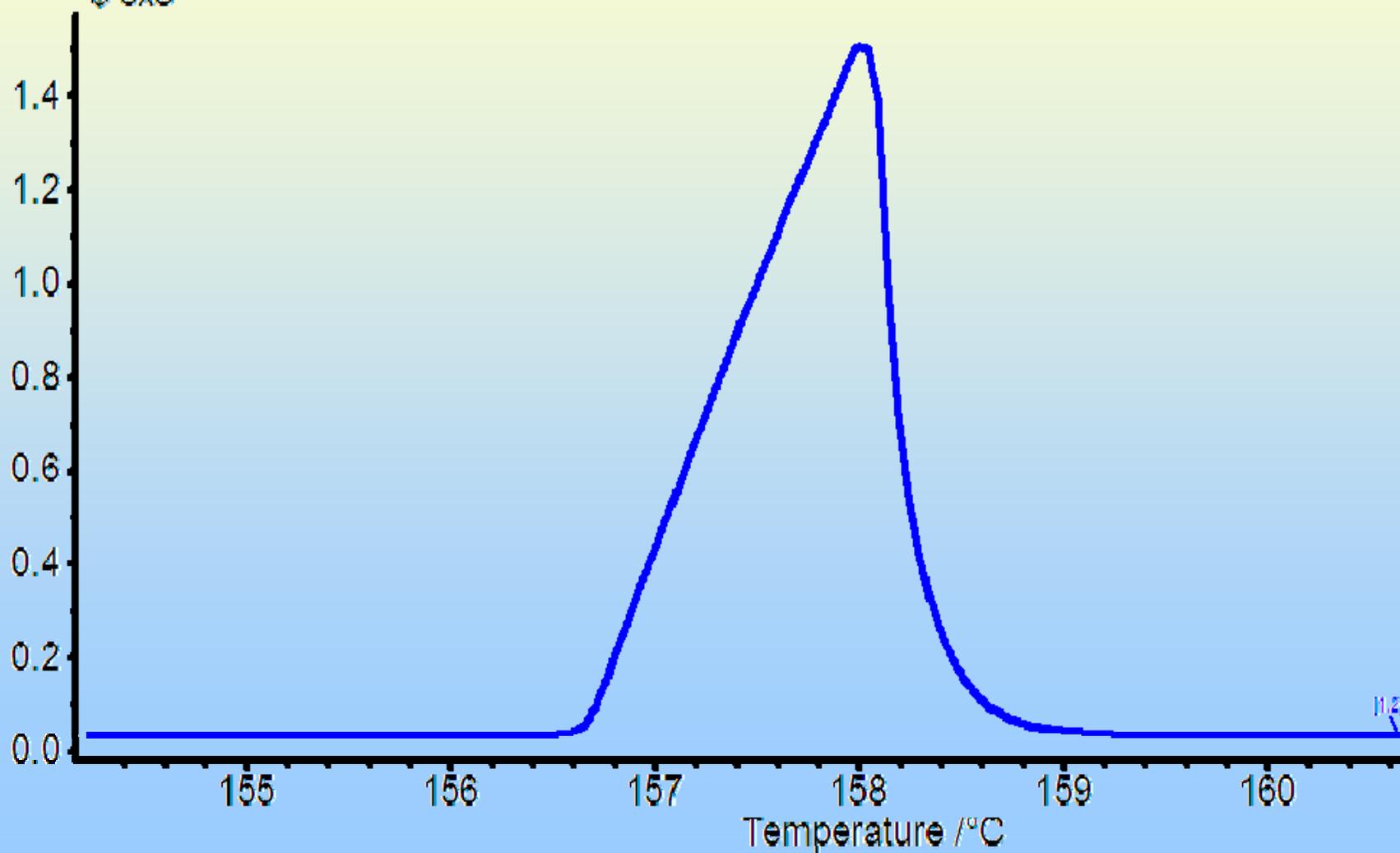
11.2



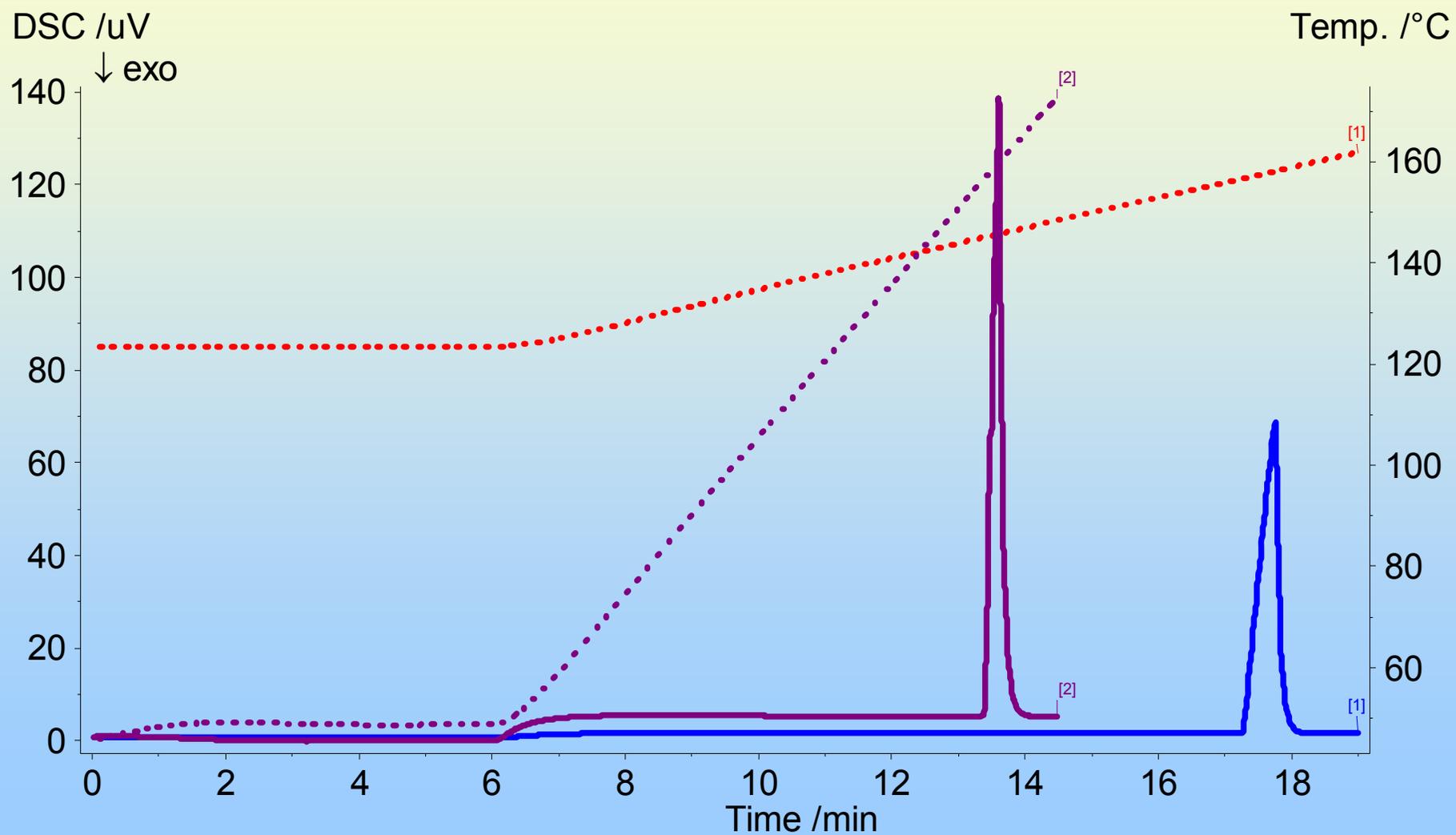
# ДСК

DSC /(mW/mg)

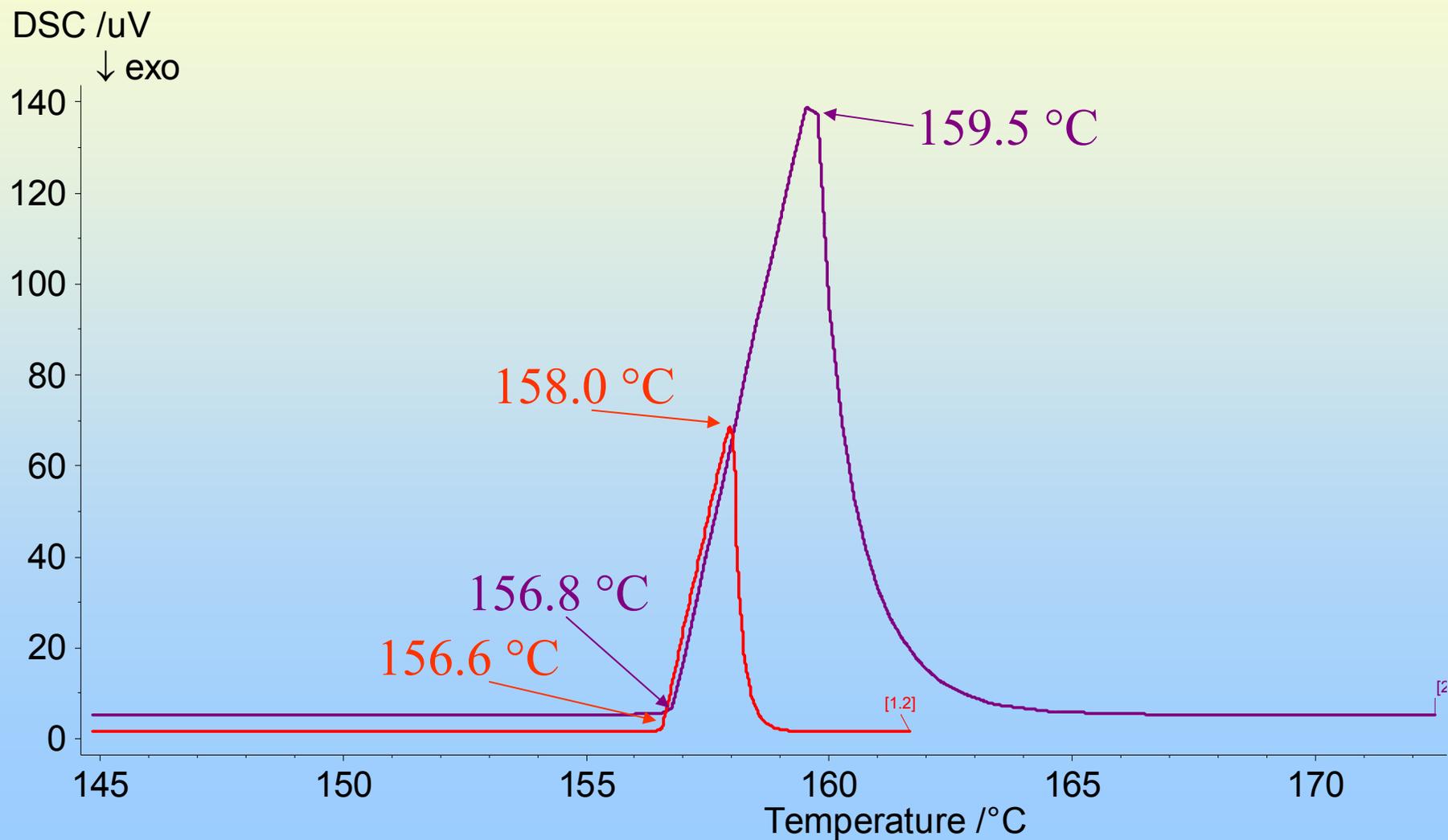
↓ exo



# Калориметрия



# Калориметрия



# Термический анализ в химии твёрдого тела

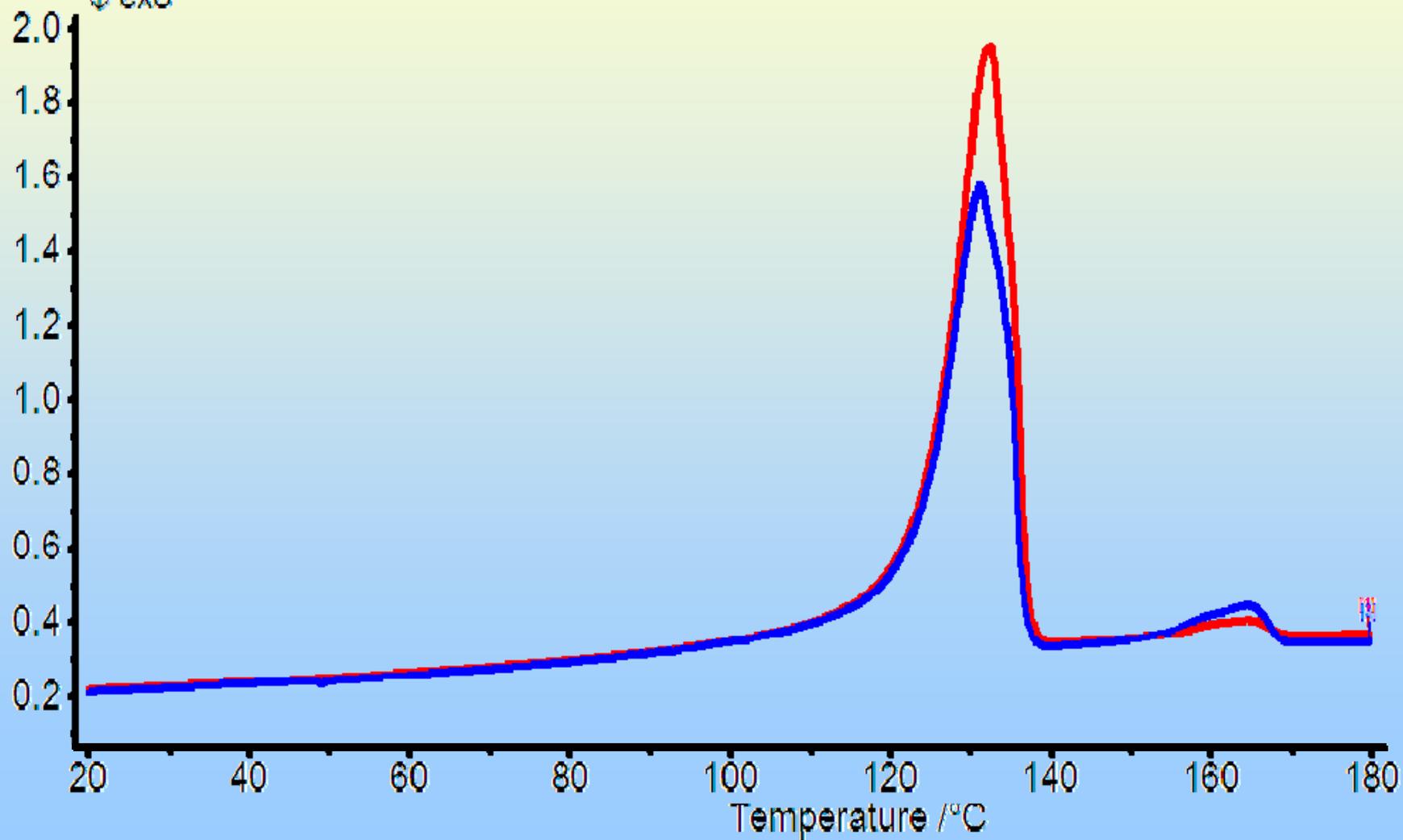
## **ДСК – области применения**

- **Теплоемкость**
- **Температуры плавления**
- **Энтальпии переходов**
- **Фазовые преобразования, фазовые диаграммы**
- **Температуры кристаллизации**
- **Степень кристалличности, отвердевания**
- **Температуры стеклования**
- **Эффекты разложения**
- **Кинетика реакций**
- **Определение чистоты вещества**
- **Окислительная стабильность**

# ДСК

DSC /(mW/mg)

↓ exo



# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Синхронный термический анализ (СТА)

Синхронный термический анализ – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

ТГ (изменение массы)- и ДСК (тепловые)- эффекты измеряются на одном образце за **одно** измерение в **одной** системе.

ТГА:

Изменение массы  
Реакции разложения  
Анализ состава  
Термическая стабильность  
Коррозия/окисление  
Кинетика реакций  
Определение чистоты



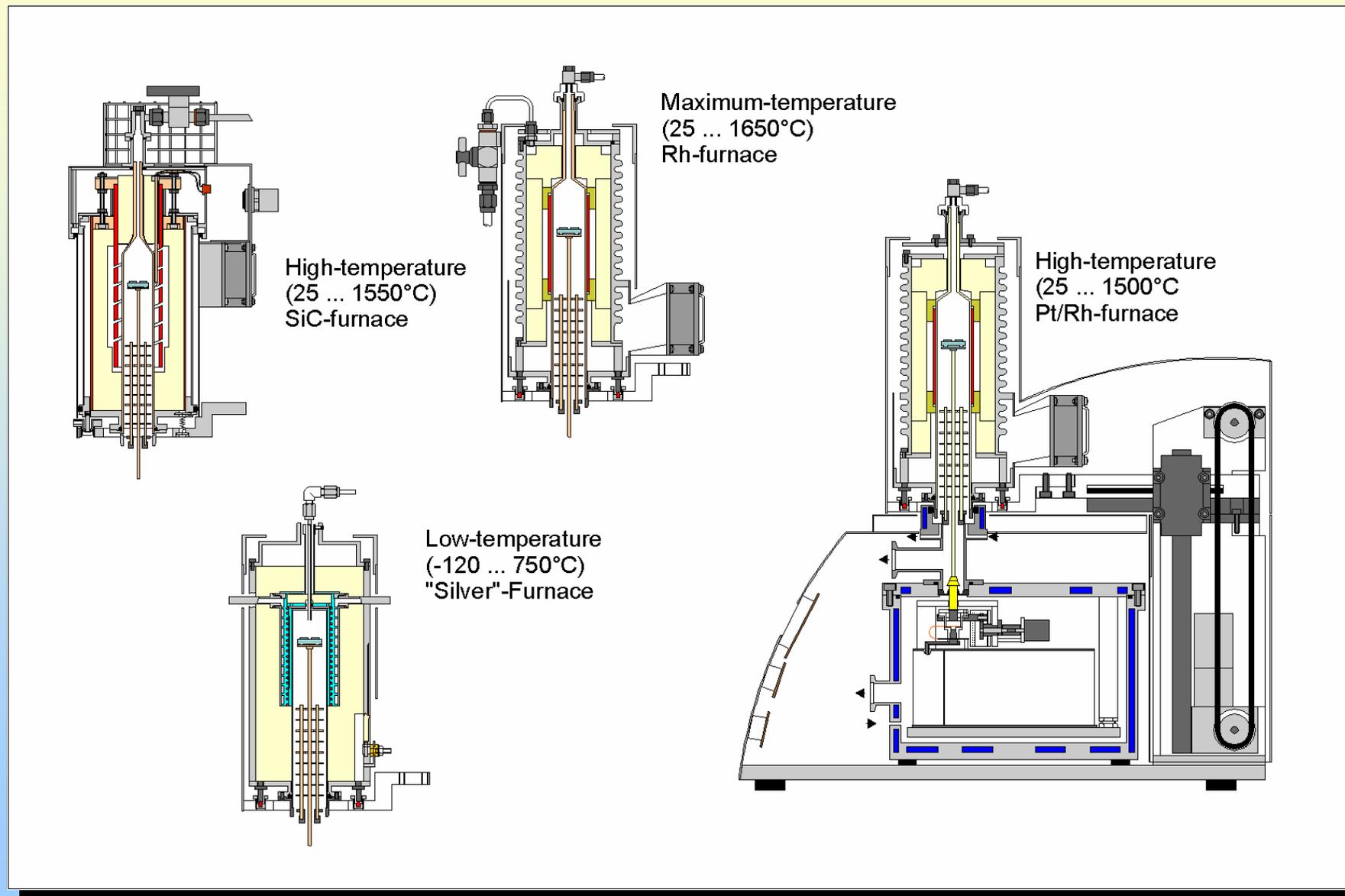
ДСК:

Температуры переходов  
Энтальпии переходов  
Фазовые диаграммы  
Кристаллизация  
Температуры стеклования  
Кинетика реакций  
Определение чистоты

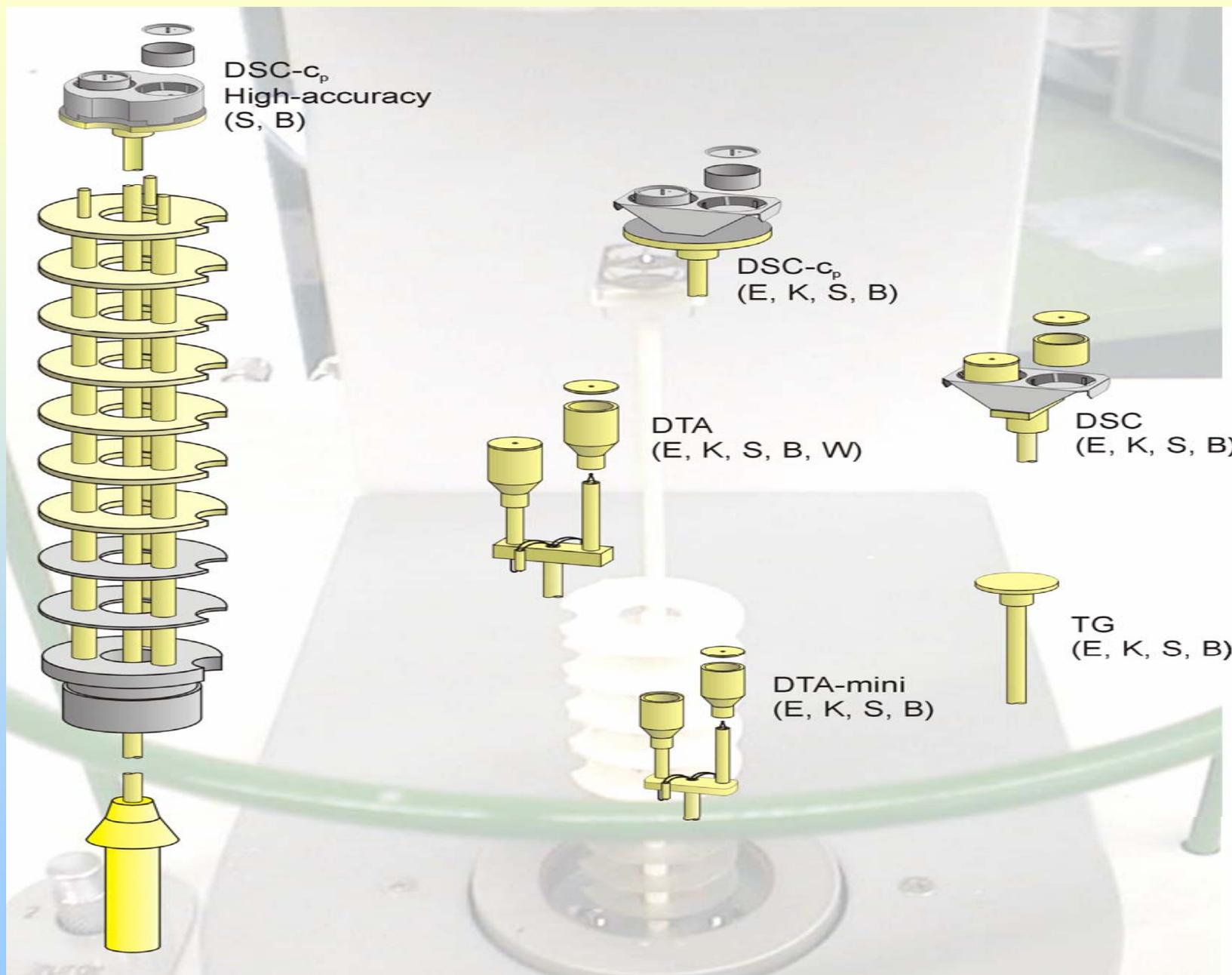
Сравнение результатов возможно, так как:

- Нет влияния негомогенности материала
- Нет влияния пробоподготовки
- Нет влияния условий измерения

# Термический анализ в химии твёрдого тела



# Термический анализ в химии твёрдого тела



# Термический анализ в химии твёрдого тела

Дилатометрия (термомеханический анализ, ТМА)

назначение

преимущества по сравнению с родственными методами измерений

устройство

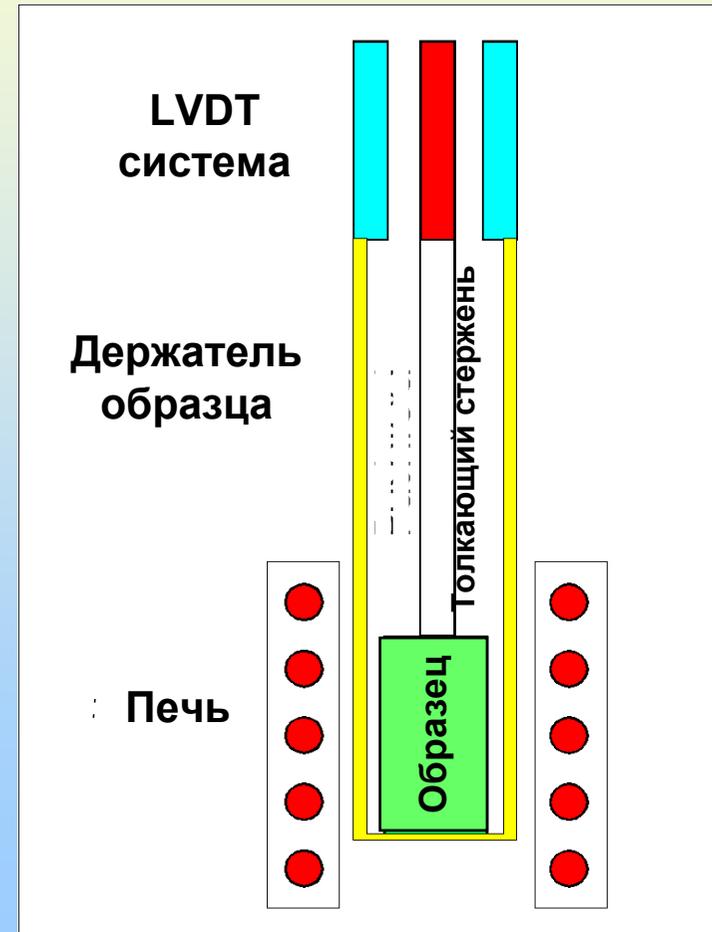
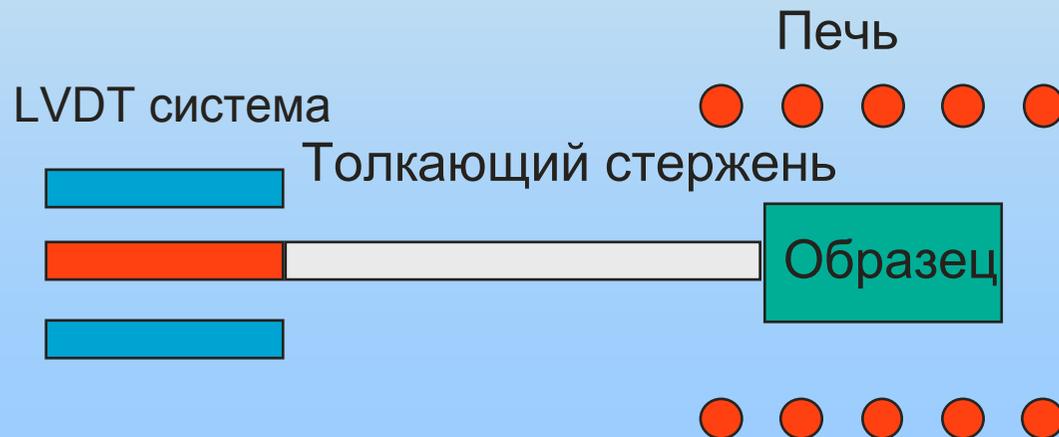
калибровка

# Термический анализ в химии твёрдого тела

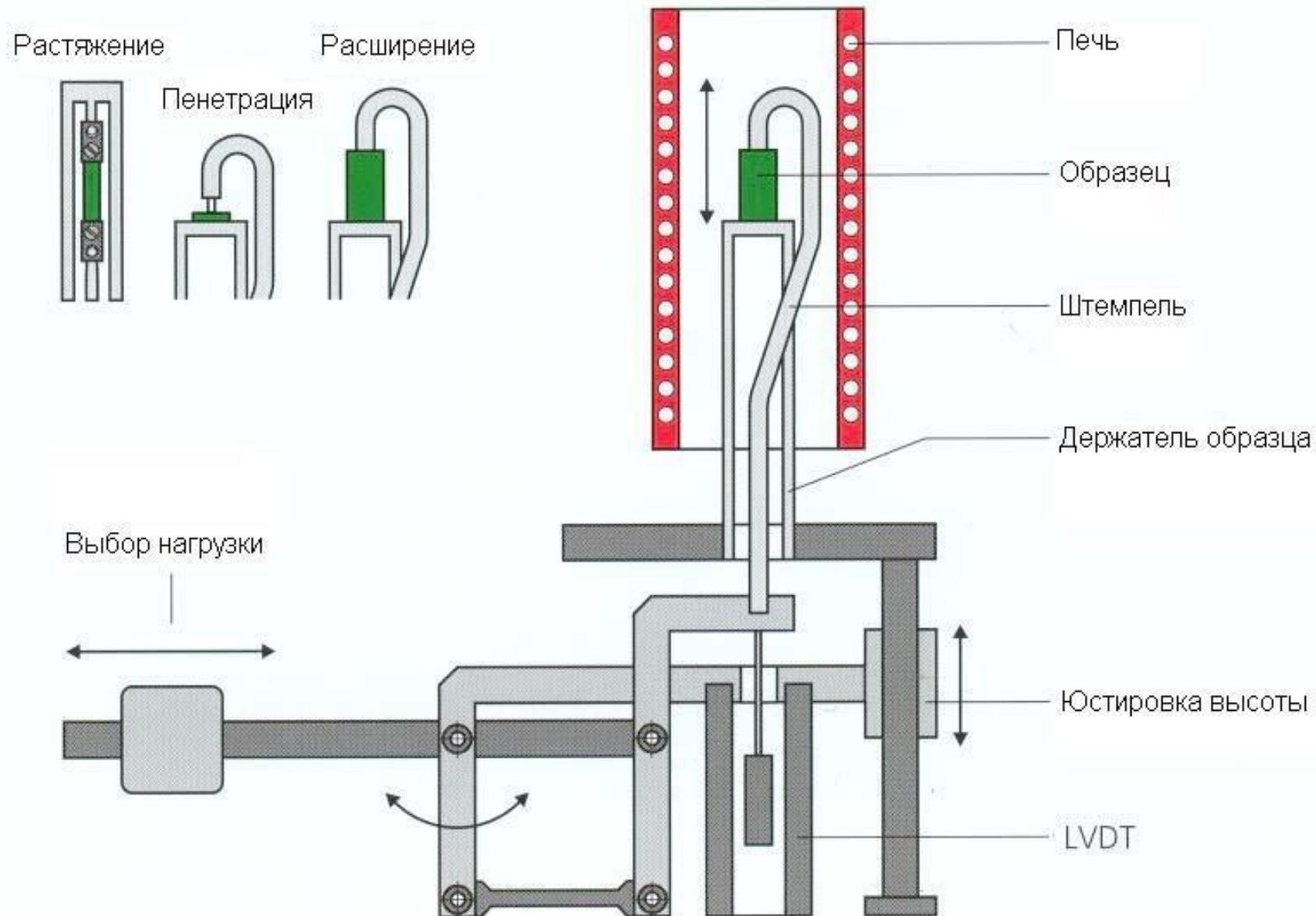
## Термический механический

**анализ (ТМА)** – это аналитический

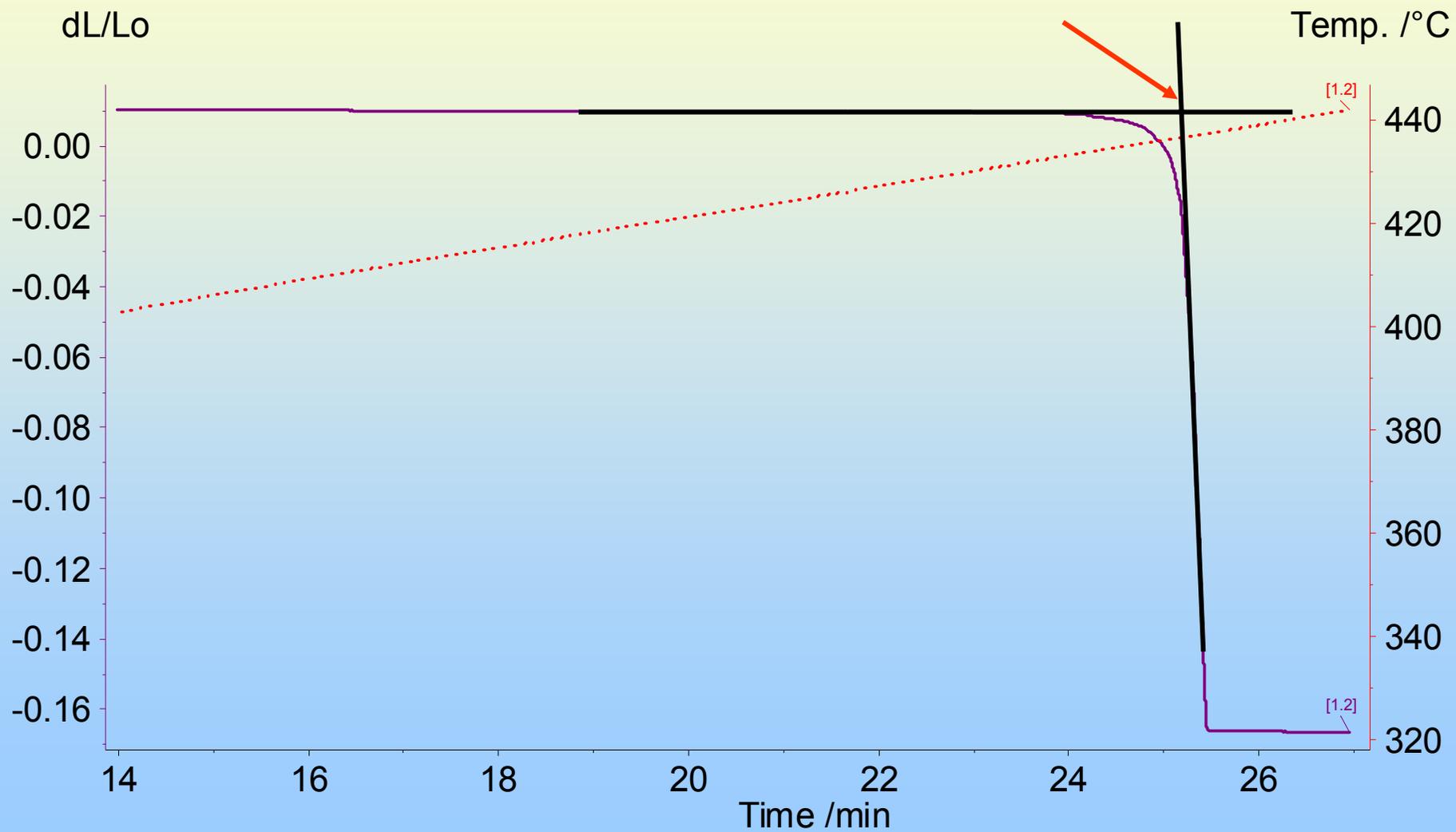
метод, в котором деформация образца определяется при статической нагрузке как функция температуры при проведении температурной программы



# Термический анализ в химии твёрдого тела



# Термический анализ в химии твёрдого тела

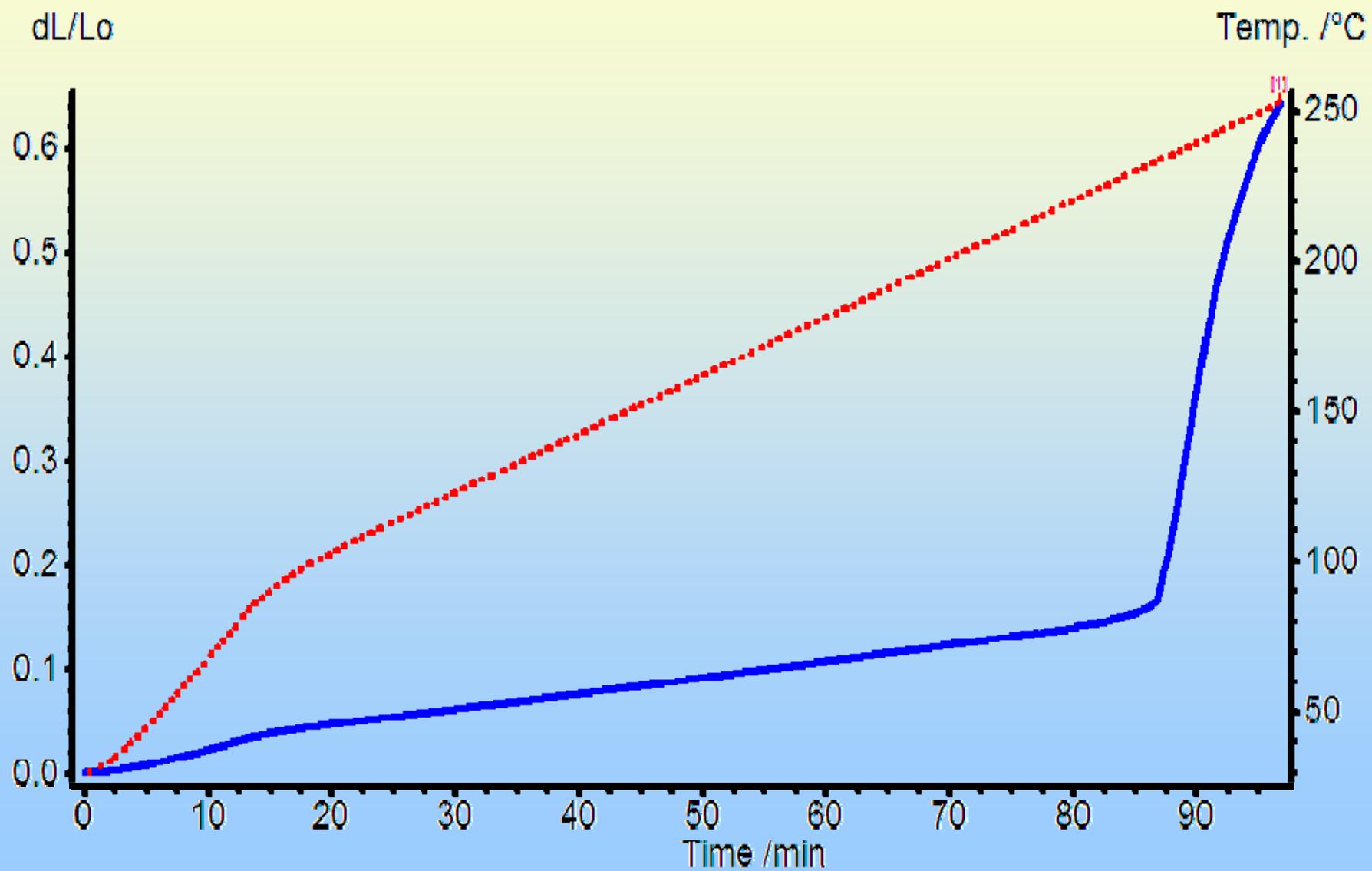


# Термический анализ в химии твёрдого тела

## Применение дилатометрии

- Линейное термическое расширение
- Коэффициент термического расширения (КТР)
- Температура спекания
- Стадии спекания
- Фазовые переходы
- Температуры разложения
- Температуры переходов стеклования
- Точки размягчения
- Объемное расширение
- Изменения плотности
- Кинетика спекания
- Тепловые эффекты

# Термомеханический анализ



# Термомеханический анализ

