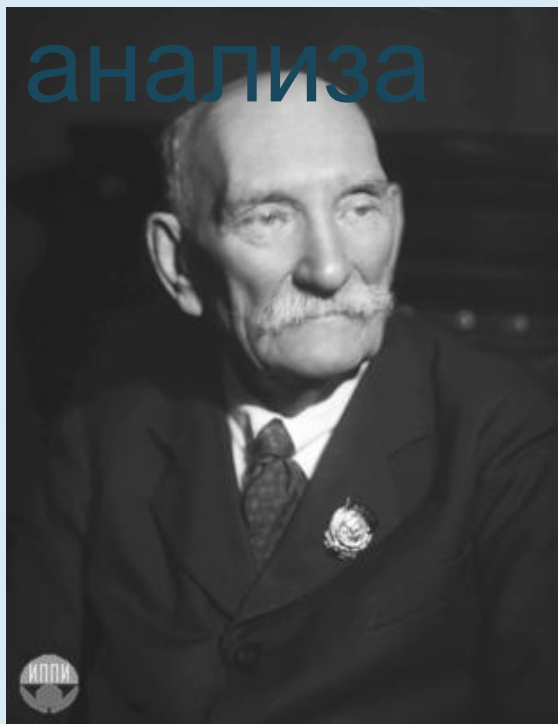


Термический анализ

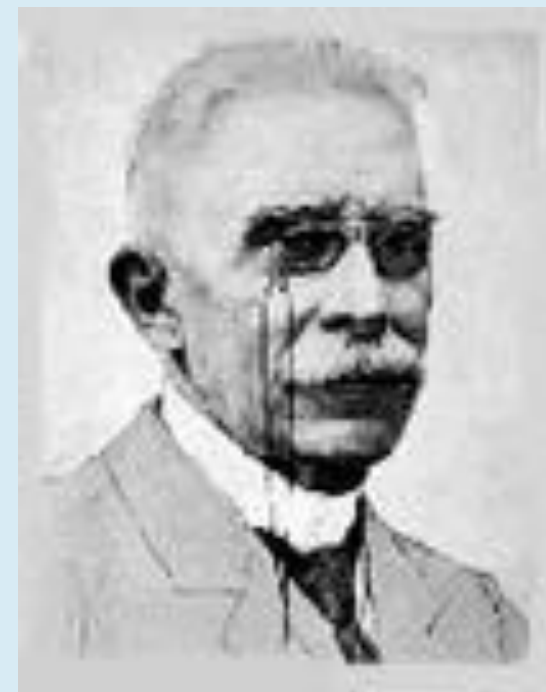


Основоположники термического

анализа



**Анри-Луи
Ле-Шателье
1850–1936**



**Академик
КУРНАКОВ
Николай Семенович
1860-1941**

Родина термического анализа — Франция. В 1886—1887 гг. кривые нагревания для известняков и минералов глин были визуально зарегистрированы А. Ле Шателье. Основоположник метода в России академик Н С.Курнаков. Созданный в 1904 г. прибор для автоматической фоторегистрации кривых нагревания и охлаждения широко применяется для научных и производственных целей.

Термический анализ (термография) служит для изучения свойств вещества и процессов, происходящих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе; его основной результатом - термические кривые (термограммы, кривые нагревания), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта. Наиболее распространенным видом термографии является дифференциальный термический анализ (ДТА).

Метод ДТА используется для исследования термических процессов (физических и химических); для идентификации и определения веществ; как качественный и количественный фазовый анализ; для определения термических констант (удельной теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности); при изучении кинетики и теплот фазовых превращений и химических реакций; для исследования реакций, происходящих в твердых фазах.

Дериватограф представляет собой многофункциональную систему для термического анализа, позволяющую получить термогравиметрическую (TG —изменение массы образца при его нагревании), дифференциально-термическую (DTA) и температурную (T) кривые. С помощью дополнительных приспособлений можно построить TP - кривые (термического расширения), кривые производной TP и TG , а также кривые выделенного газа.

Прибор включает аналитические весы, печь, устройство для регулирования температуры печи по заданной программе, тигли для образца и эталона, регулятор напряжения и гальванометрический самописец, работающий по принципу «световой луч - фотобумага».

Аналитические весы с воздушным демпфированием балансира имеют точность 20 ± 0.2 мг при предельном отклонении, рабочий интервал измерения массы – от 10 мг до 10 г.

ТГП—кривая (производная *ТГ*) получается с помощью простого приспособления, состоящего из магнита и индукционной катушки. Магнит подвешивается на одном плече балансира. У обоих полюсов магнита размещены индукционные катушки. При измерении массы, движение магнита индуцирует в катушках ток с напряжением, пропорциональным скорости изменения массы.

Напряжение измеряется одним из гальванометров со световым лучом и записывается на ленту вместе с другими кривыми.

Максимальная температура в печи 1000-1200⁰С. Печь может работать в атмосфере *N2*, *CO2*, *Ar*, *O2* и других газов, но только при атмосферном давлении.

Сущность метода

Большинство физических и химических процессов сопровождается выделением или поглощением тепла

обратимые	необратимые
<ul style="list-style-type: none">□ плавление - кристаллизация□ кипение - конденсация□ полиморфные (энантиотропные) превращения□ образование и распад сложных соединений: вантгоффит $(3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4) \Leftrightarrow Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ + твердый раствор этой соли в Na_2SO_4□ диссоциация $CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$	<ul style="list-style-type: none">□ распад сложных соединений□ реакции взаимодействия□ монокристаллические превращения, например, белого фосфора в красный, арагонита в кальцит и т. д.□ реакции перехода из малоустойчивых, метастабильных состояний в более устойчивые (стабильные): кристаллизация стекол, распад твердых растворов, переход из аморфного состояния в кристаллическое и др.

Все эти процессы, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла, с большим успехом можно изучать путем измерения температур. Так, обратимые процессы, являясь изотермическими фазовыми превращениями, протекают (при неизменном внешнем давлении) при определенных для каждого вещества температурах. Следовательно, для того, чтобы обнаружить исследуемые реакции, необходимо вещество нагреть (охладить) до соответствующей температуры, что осуществляется путем равномерного изменения температуры окружающей среды (печи). Если при этом проводить непрерывную регистрацию изменений температуры во времени, то реакции отобразятся на плавных кривых нагревания или охлаждения соответствующими отклонениями и образованием наклонных или горизонтальных участков, параллельных оси времени.

- Термоактивные вещества – вещества, сопровождающиеся термическим эффектом (плавление, испарение и др.)
- Термоинертные вещества – вещества, у которых в данном интервале температур не происходит каких либо превращений.
- Фазовым превращениям, или химическим реакциям, происходящим в веществе при его нагревании соответствуют эндотермические и экзотермические эффекты.

Фазовое превращение – процесс изменения структуры и свойств химического соединения, протекающий без изменения химического состава последнего.

Пример: диссоциация, разложение твердого вещества с выделением газообразной фазы

Химическая реакция – процесс изменения структуры и свойств химического соединения, протекающий с изменением химического состава последнего.

Пример: дегидратация – реакция выделения молекул воды из структуры химического вещества, с разрушение кристаллической решетки.

Эндотермические эффекты на термограммах являются результатом следующих фазовых превращений и химических реакций: конгруэнтного (с образованием жидкой фазы) или инконгруэнтного плавления (с образованием жидкой и новой твердой фазы)

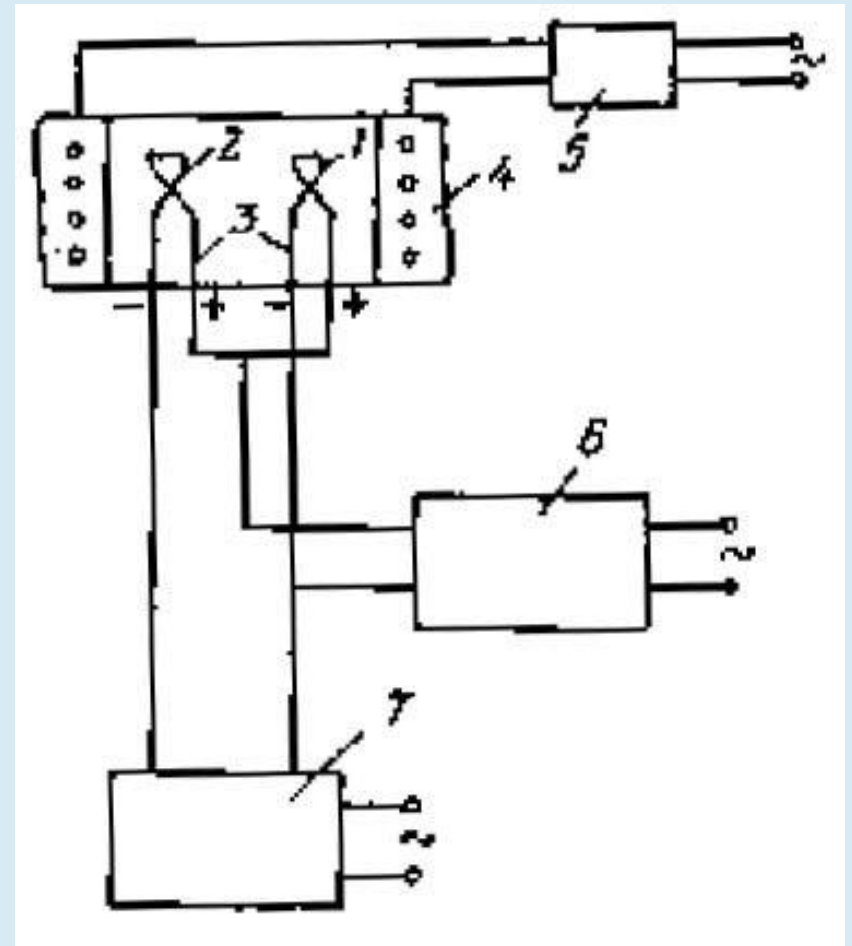
- кипения
- испарения
- полиморфных превращений, которые в одних случаях протекают обратимо (энантиотропно), в других необратимо (монотропно)
- восстановления
- разложения
- разрушение кристаллической решетки минерала
- удаление летучих компонентов

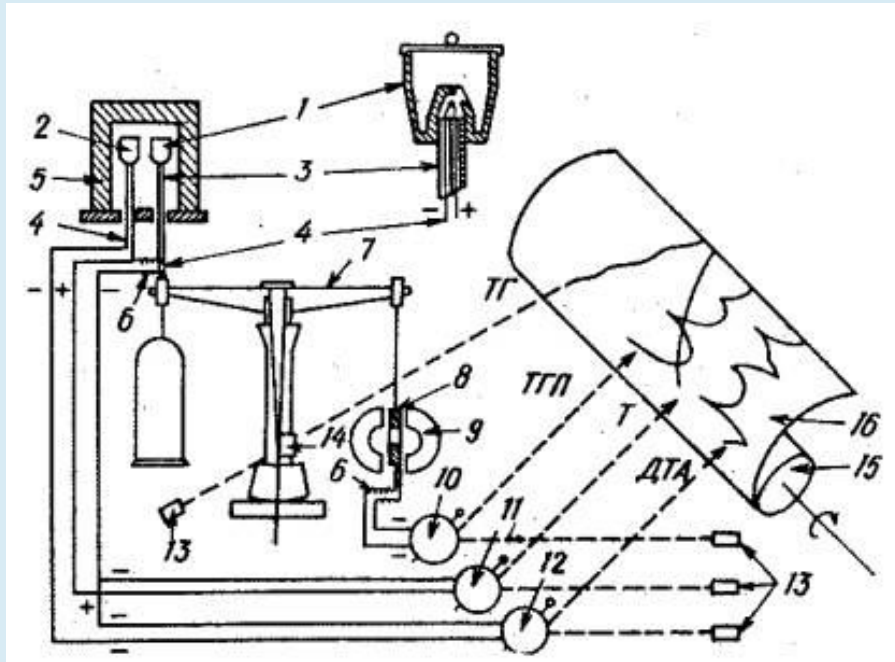
Экзотермические эффекты могут быть обусловлены:

- переходом из неравновесных форм в равновесные (переходом из аморфного состояния в кристаллическое – пр: раскристаллизация стекол)
- реакциями соединения твердых фаз
- окислением

Принципиальная схема установки для ДТА

- 1 - исследуемый образец;
- 2 - эталонный образец (термоинертный – Al_2O_3);
- 3 - термопара;
- 4 – печь;
- 5 - устройство для регулировки скорости нагрева печи;
- 6 - прибор, фиксирующий температуру исследуемого образца;
- 7 - прибор, фиксирующий разность температур между эталонным и исследуемым образцами.





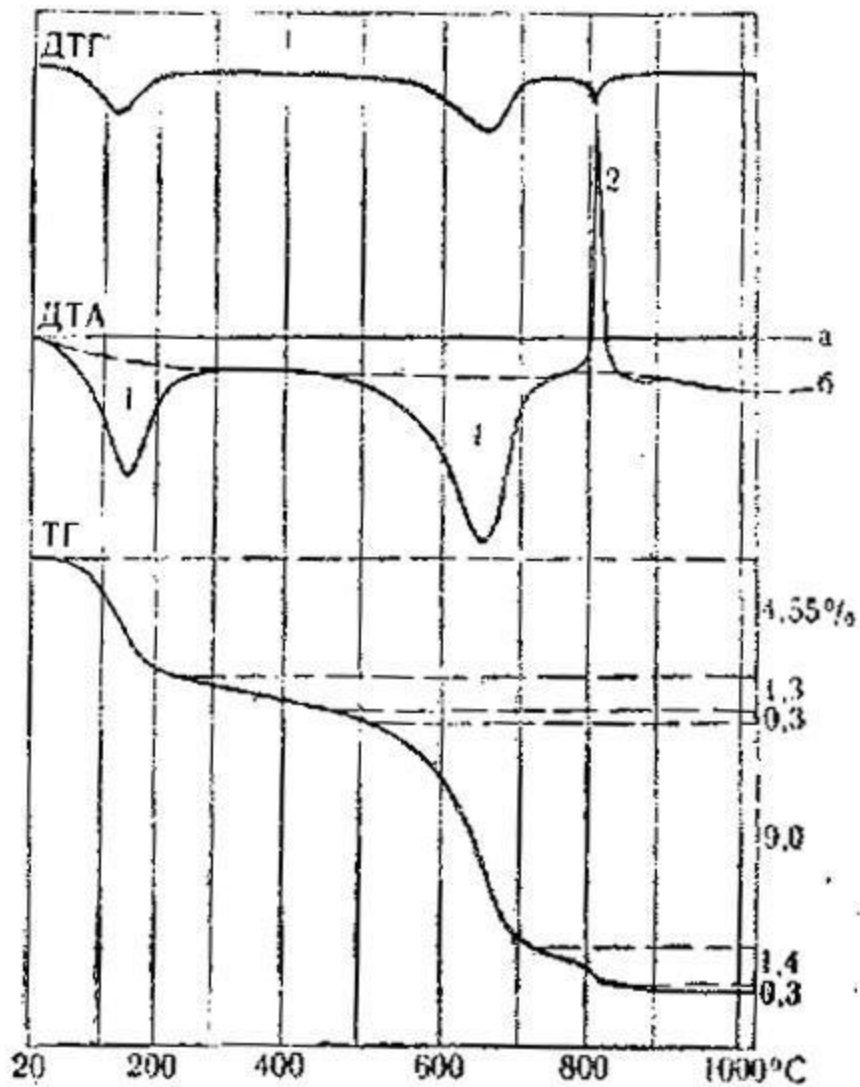
Дериватограф:

- 1 – тигель для образца;
- 2 – тигель для инертного вещества;
- 3 – фарфоровая трубка; 4 – термопары;
- 5 – электрическая печь;
- 6 – нескручивающийся провод; 7 – весы;
- 8 – катушка; 9 – магнит;
- 10 – гальванометр для *ТГ* (*ТГII*);
- 11 – гальванометр для измерения температуры;
- 12 – гальванометр для *ДТА*; 13 – лампы;
- 14 – оптическая щель;
- 15 – цилиндр для фоторегистрации;
- 16 – фотобумага









Дериватограмма минерала (серпентина).

ДТГ - дифференциальная термогравиметрическая кривая

ДТА - дифференциальная кривая нагревания

А - нулевая линия

Б - базисная линия

Эффекты:

1 - эндотермические (поглощение тепла)

2 - экзотермические (выделение тепла)

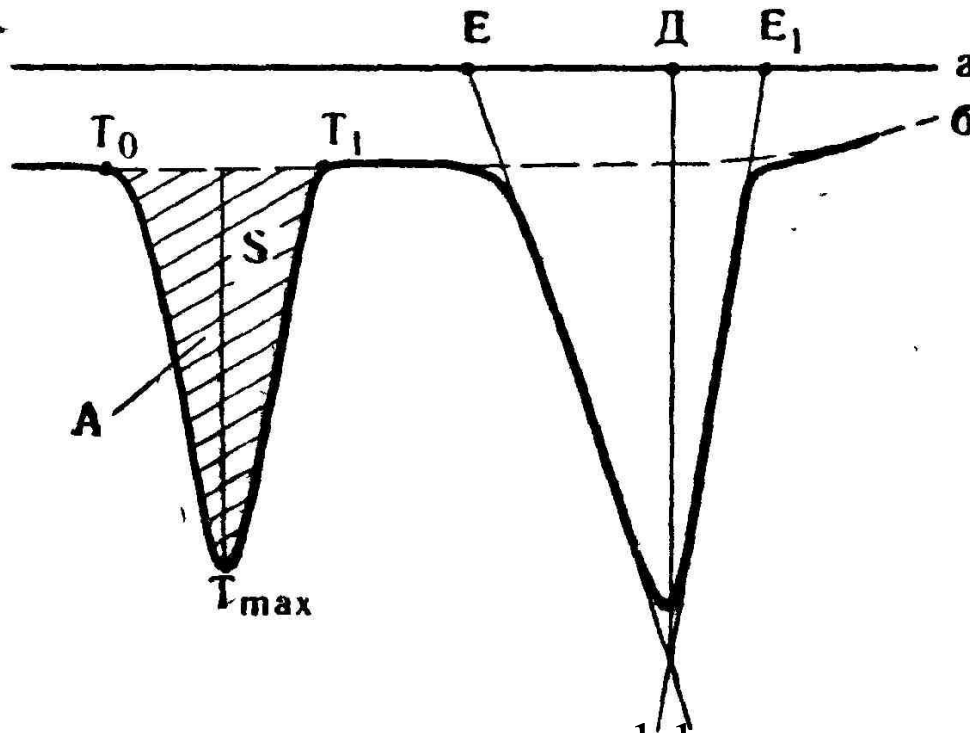
ТГ - кривая изменения массы

**Кривые ДТА, интервалы температур
и характер термических эффектов для некоторых минералов
(при равномерном нагревании)**

Минерал	Кривые ДТА ($\Delta T = f(t)$)	Диапазон температуры эффекта, °С	Характер эффекта
1	2	3	4
Каолинит		140–160 575–625 950–1000	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Эндотермический средний
Галлуазит		140–160 560–590 930–980	Эндотермический сильный Эндотермический сильный Эндотермический средний
Монтмо- рилонит		120–220 650–750 850–900 900	Эндотермический сильный (иногда двухвершинный) Эндотермический слабый Эндотермический слабый Эндотермический слабый
Хлорит		140–160 550–700 780–820 820–840	Эндотермический слабый Эндотермический сильный Эндотермический средний Эндотермический слабый
Гетит грубодис- персный		380–420	Эндотермический средний
Гетит тонкодис- персный		50–200 280–350	Эндотермический слабый Эндотермический средний
Лепидо- крокит		50–200 280–350 450–550	Эндотермический слабый Эндотермический средний Эндотермический средний
Гиббсит		275–350 450–600	Эндотермический сильный Эндотермический средний

1	2	3	4
Кальцит		800–1000	Эндотермический сильный
Магнезит		580–680	Эндотермический сильный
Кварц		573	Эндотермический слабый

Геометрические элементы кривой ДТА.



Нулевая линия
Базисная линия

T_0 – начало термического эффекта

T_1 – окончание термического эффекта

T_{max} – максимум термического эффекта

T_0-T_1 – интервал температур термического эффекта

S – площадь

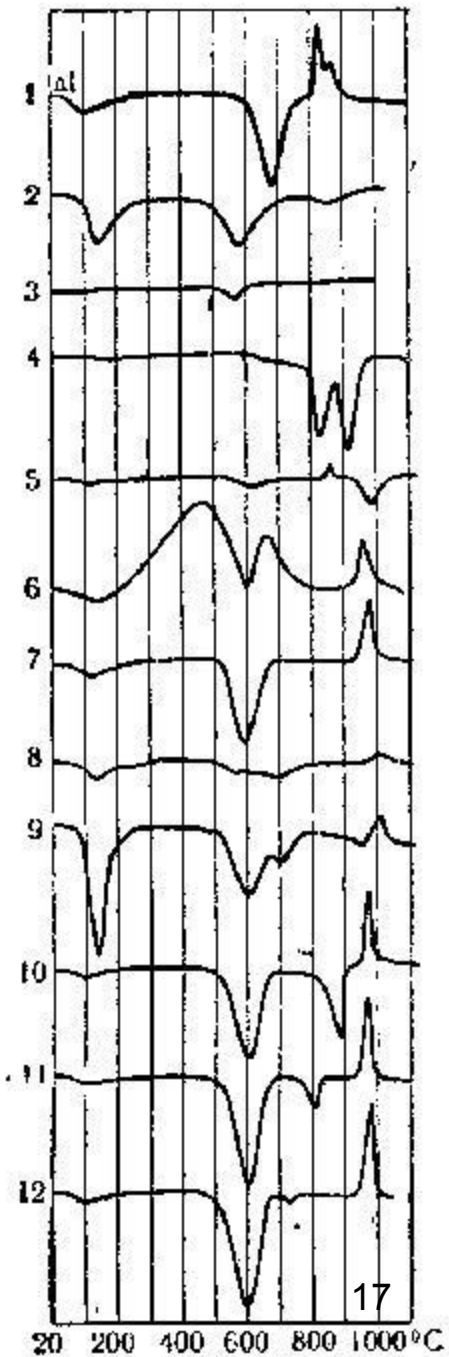
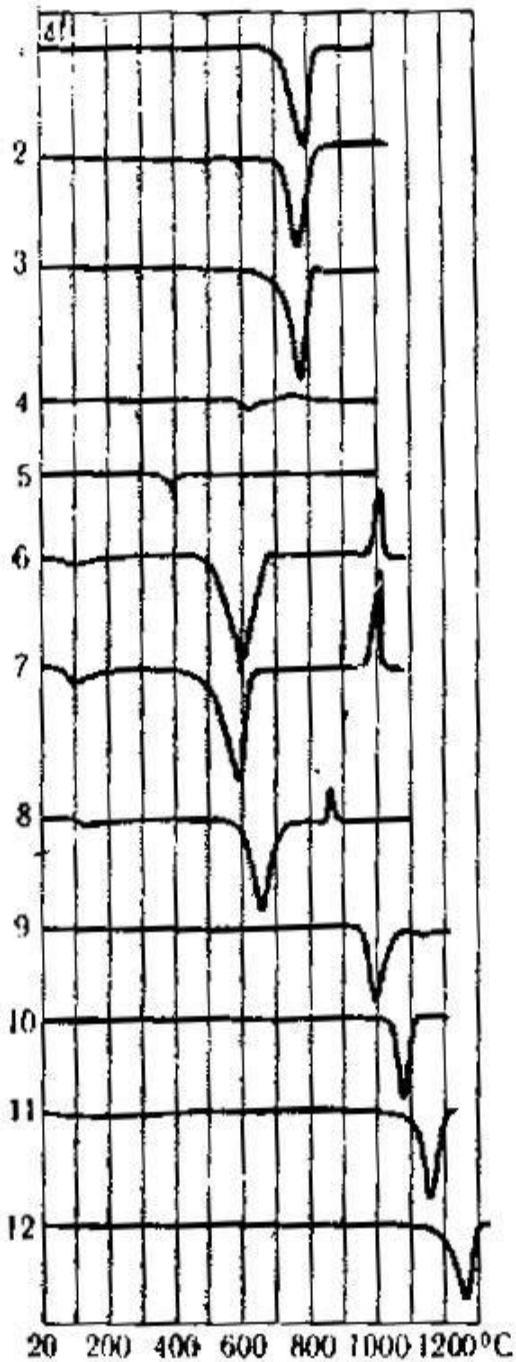
A – амплитуда

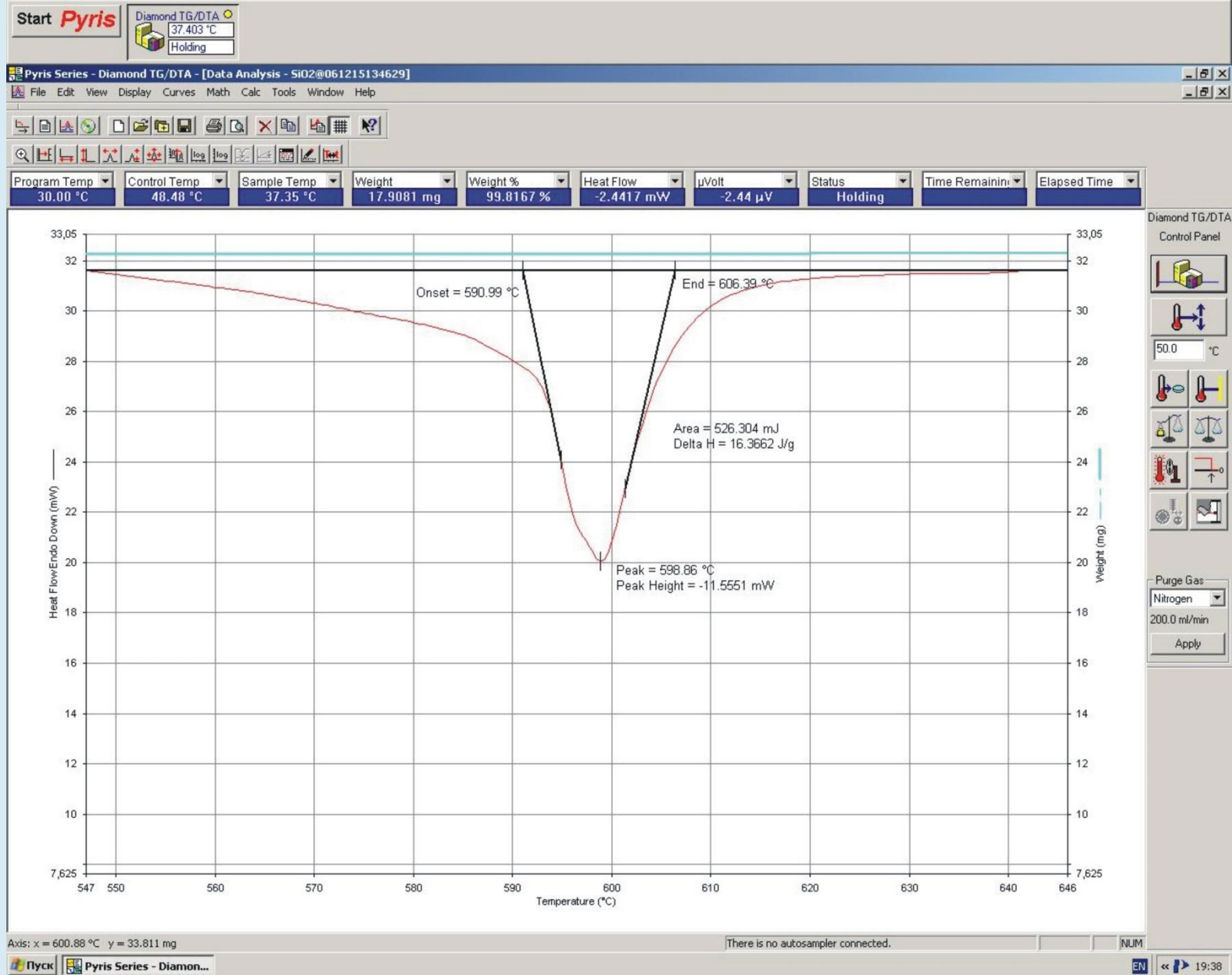
$E_1Д/ЕД$ – индекс формы термического эффекта

Кривые ДТА различных минералов.

- 1 — антигорит;
- 2 — пектолит;
- 3 — хлоритоид;
- 4 — оливин + 2% серпентина;
- 5 — нефелин + 1% натролита;
- 6 — каолинит;
- 7 — метагаллуазит;
- 8 — железисто-магнезиальный хлорит;
- 9 — клиноцоизит;
- 10 — тремолит;
- 11 — андрадит;
- 12 — флогопит.

- 1 — клинохризотил с несовершенной структурой + хлорит;
- 2 — гидрослюда + кварц;
- 3 — повторное нагревание образца гидрослюда + кварц;
- 4 — доломит;
- 5 — повторное нагревание доломита, обработанного HCl;
- 6 — каолинит + органическое вещество;
- 7 — повторное нагревание образца каолинит + органическое вещество, после обработки перекисью водорода;
- 8 — измененный гранит;
- 9 — отмученная фракция (< 0,001 мм) измененного гранита;
- 10 — каолинит + 25% кальцита;
- 11 — каолинит + 5% кальцита;
- 12 — каолинит + 2% кальцита.





Термокривые (ТГА и ДТА) природного кварца массой 1.7 мг, полученные на дериватографе Diamond TG-DTA.

Характеристические точки термограммы—температуры T_g , T_n (температура начала пика кристаллизации), T_m (температура максимума пика кристаллизации), T_k (температура конца пика кристаллизации) и T_{nl} . Эти температуры определяются как точки пересечения нулевой линии термограммы ($\Delta T=0$) с продолжением прямолинейных участков эндо- и экзотермических пиков.

Из термограммы DTA может быть найдена энергия активации процесса кристаллизации образца, которая связана со значением дифференциальной температуры в области температур образца от T_n до T_m следующим уравнением:

$$\ln \Delta T = C - \frac{E_{кр}}{RT}, \quad (1)$$

где ΔT —дифференциальная температура; T —абсолютная температура образца, К; C —постоянная; $R=8.326$ Дж/гр·моль — универсальная газовая постоянная; $E_{кр}$ —энергия активации процесса кристаллизации, Дж/моль.

Из уравнения (1) следует:

$$E_{кр} = \frac{R(\ln \Delta T_1 - \ln \Delta T_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2)$$

где $T_n < (T_1 \text{ и } T_2) < T_m$.

Характеристические точки термограммы могут несколько смещаться при изменении скорости нагрева образцов, скорость нагрева должна строго контролироваться.

PenkinElmer

Дериватограф Diamond TG/DTA

PenkinElmer

Дериватограф Diamond TG/DTA

- температурный диапазон 25-1500°C
- горизонтальные весы
- чувствительность измерения термоэффектов 0,06 мкВ.
- чувствительность измерения веса образца 0,2 мкг
- скорость нагрева 0,01-600°C/мин
- режимы работы: смешанный, термогравиметрический, ДТА.

