

# ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

## Θερμικές Μέθοδοι Θερμικές Τεχνικές

“Μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασής της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο”

# Κατηγορίες Θερμικών Τεχνικών

Θερμοσταθμική ανάλυση

**Μεταβολή μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας**

Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

**Μεταβολή ενθαλπίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας**

Ενθαλπιμετρικές ογκομετρήσεις

**Μεταβολή ενθαλπίας ως αποτέλεσμα μιας χημικής αντιδράσεως**

# Θερμοσταθμική ανάλυση

## thermogravimetry, TG

καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο).

θερμογράφημα (thermogram)

ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve):

Διάγραμμα μάζας ως συνάρτηση του χρόνου

# Οργανολογία

Ένα εμπορικό όργανο για Θερμοσταθμική Ανάλυση αποτελείται από:

(1) ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό

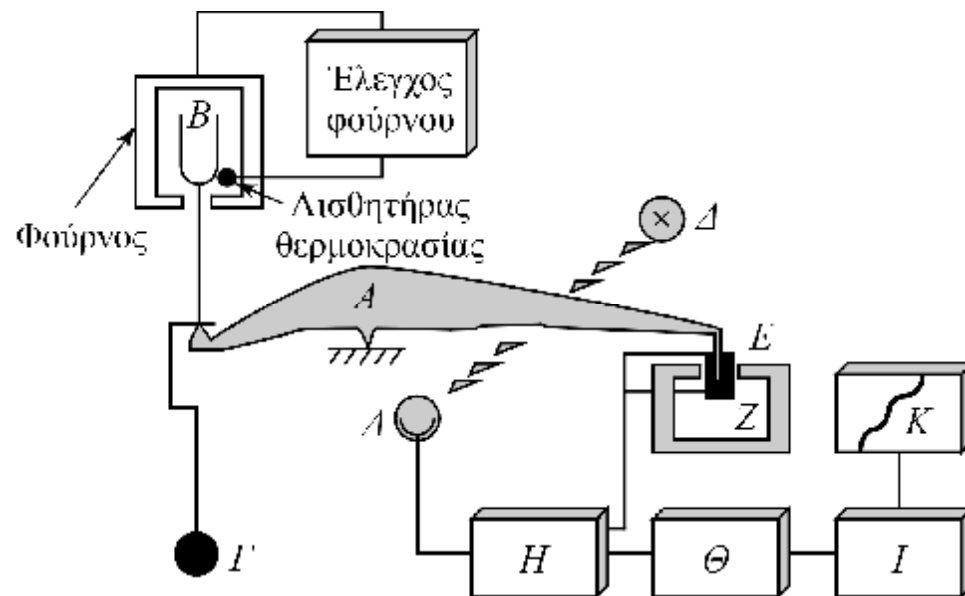
(2) ένα φούρνο

(3) σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή μερικές φορές δραστική) ατμόσφαιρα

(4) έναν μικροϋπολογιστή/μικροεπεξεργαστή

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ:** Σε μερικές περιπτώσεις υπάρχει η δυνατότητα εναλλαγής από αέριο σε αέριο

# Θερμικός Ζυγός ή Θερμοζυγός

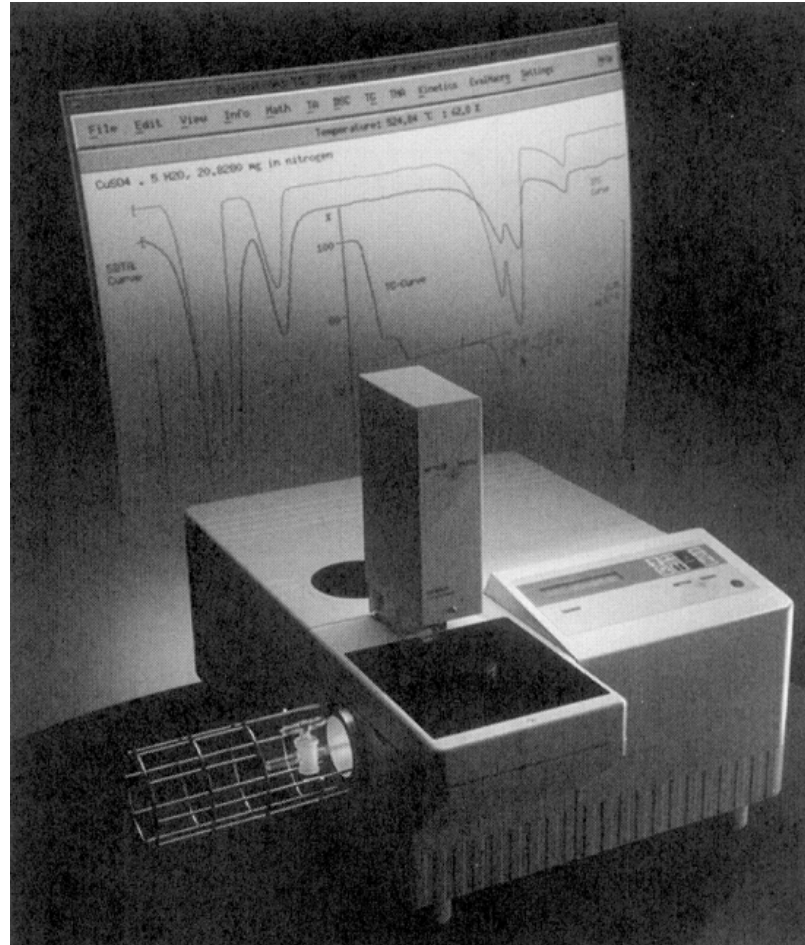


Τμήματα θερμικού ζυγού:\*

- A: βραχίονας,
- B: δοχείο δείγματος + υποδοχέας,
- Γ: αντισταθμιστικό βάρος,
- Δ: λυχνία και φωτοδιόδοι,
- E: πηνίο,
- Z: μαγνήτης,
- H: ενισχυτής ελέγχου,
- Θ: υπολογιστής απόβαρου,
- I: ενισχυτής,
- K: καταγραφικό.

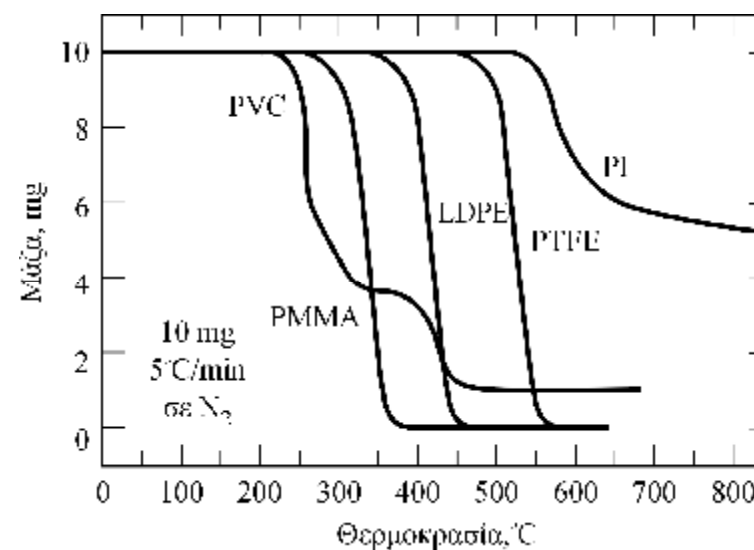
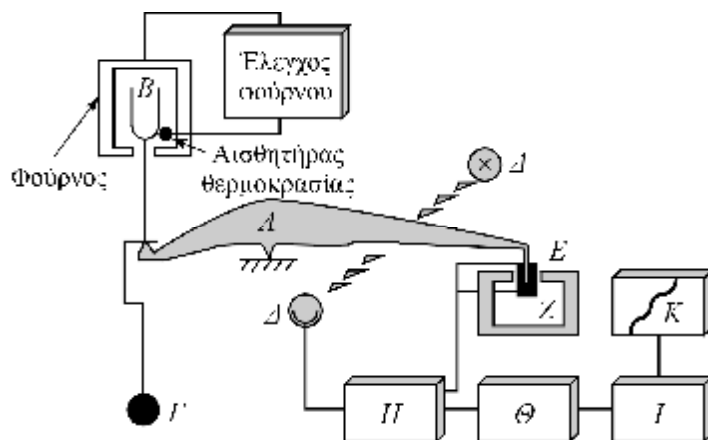
\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Τυπικός Θερμοσταθμικός Αναλυτής\*



\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

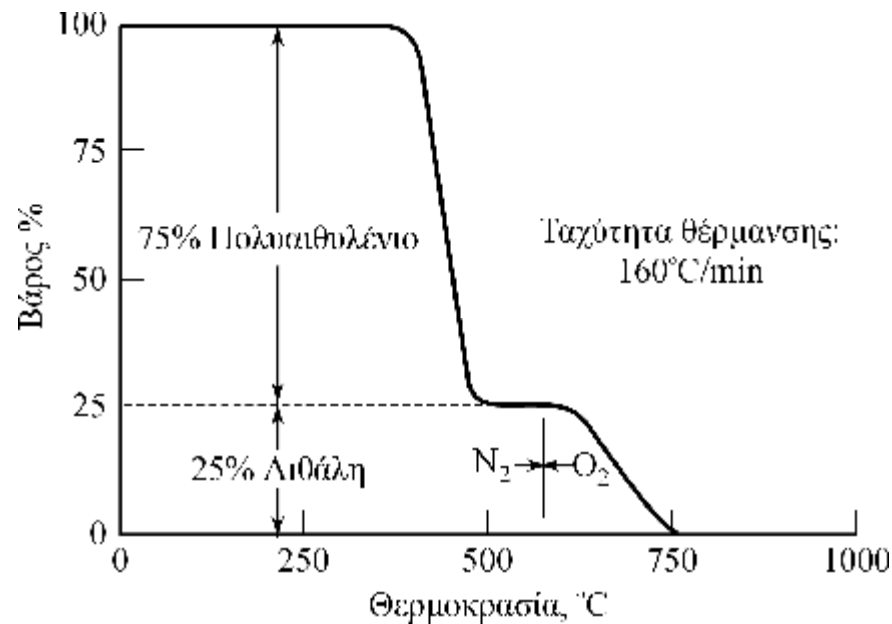
# Μερικά παραδείγματα



Θερμογραφήματα για μερικά  
συνηθισμένα πολυμερή\*

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Παραδείγματα

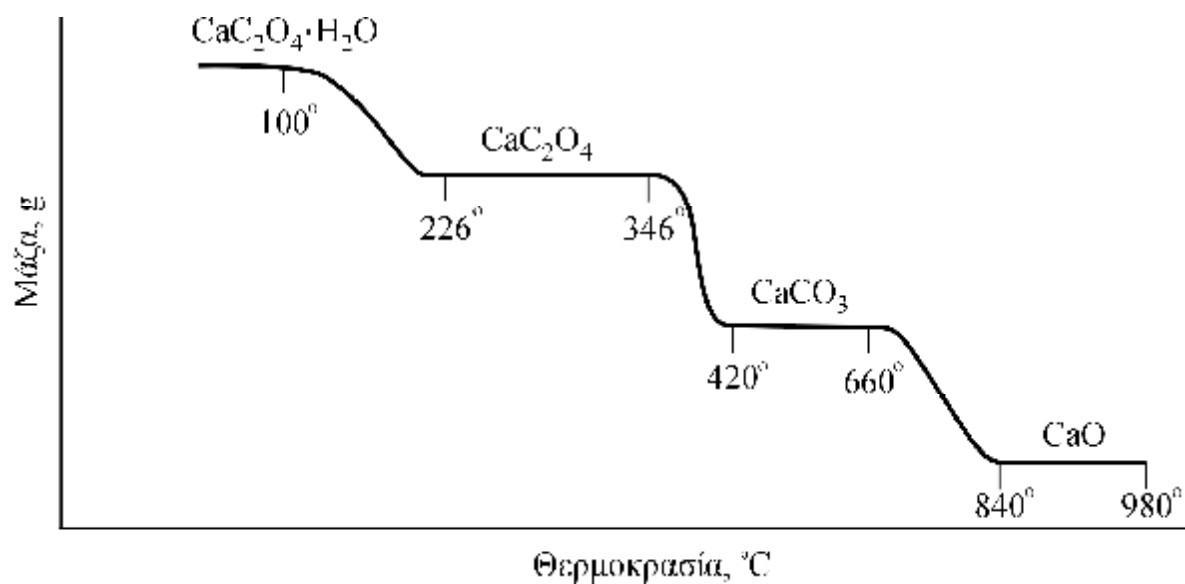


Θερμοσταθμικός προσδιορισμός αιθάλης  
σε πολυαιθυλένιο\*

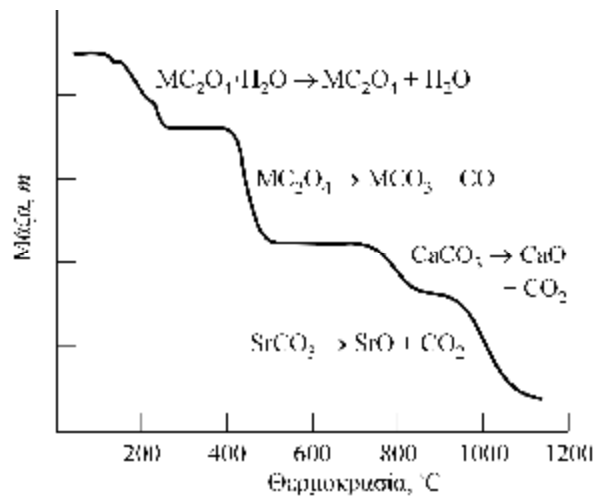
\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)



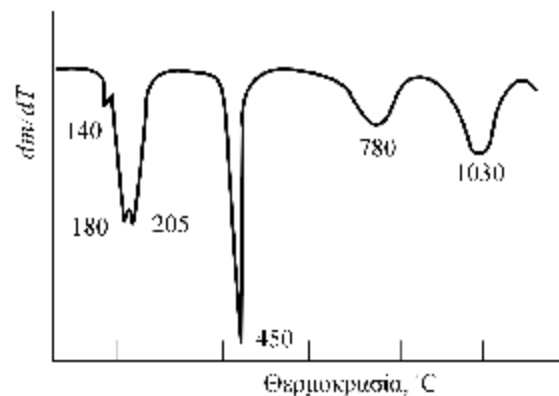
# Παραδείγματα



Θερμογράφημα αποσύνθεσης  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
σε αδρανή ατμόσφαιρα



(α) Θερμογράφημα



(β) Διαφορικό θερμογράφημα

**Διάσπαση των  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  
 $SrC_2O_4 \cdot H_2O$  και  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ \***

**Η παράγωγος θερμογραφήματος  
 αποκαλύπτει πληροφορίες, που δεν  
 είναι εμφανείς στο αρχικό  
 θερμογράφημα**

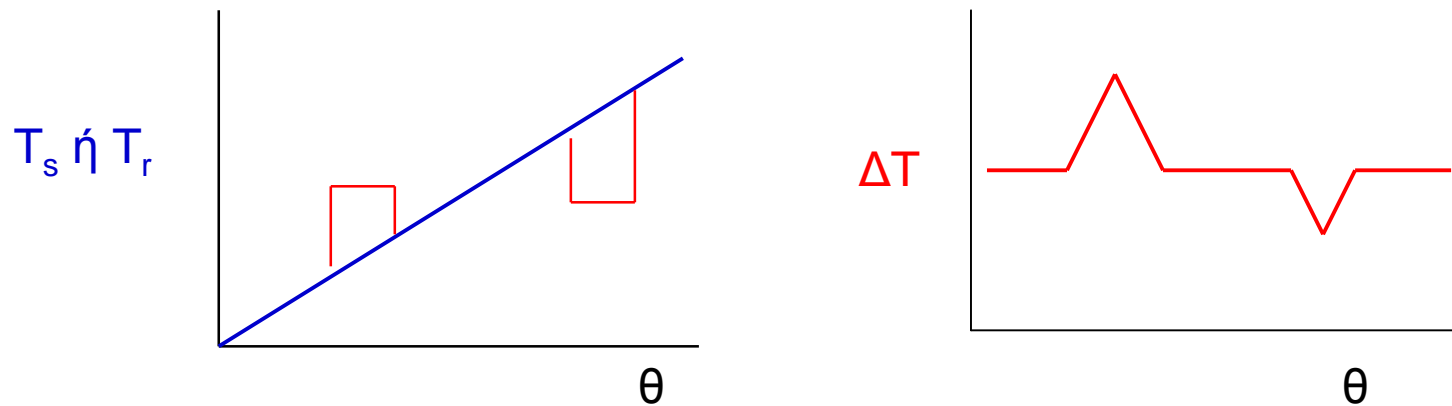
\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Διαφορική Θερμική Ανάλυση

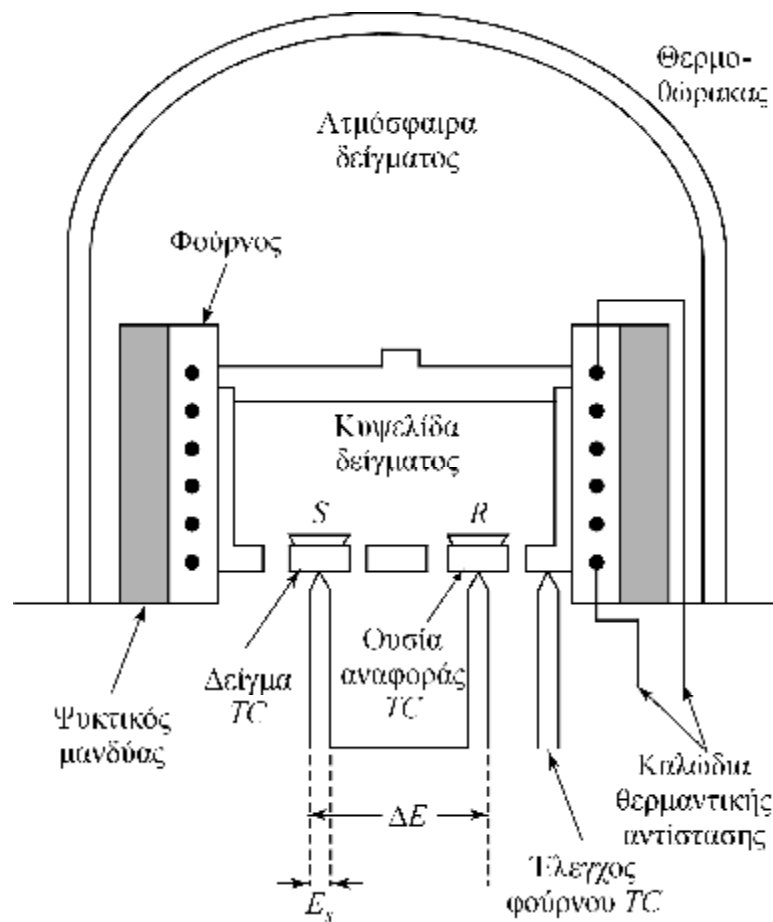
## **differential thermal analysis, DTA**

**παρακολουθείται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ μιας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η ουσία και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.**

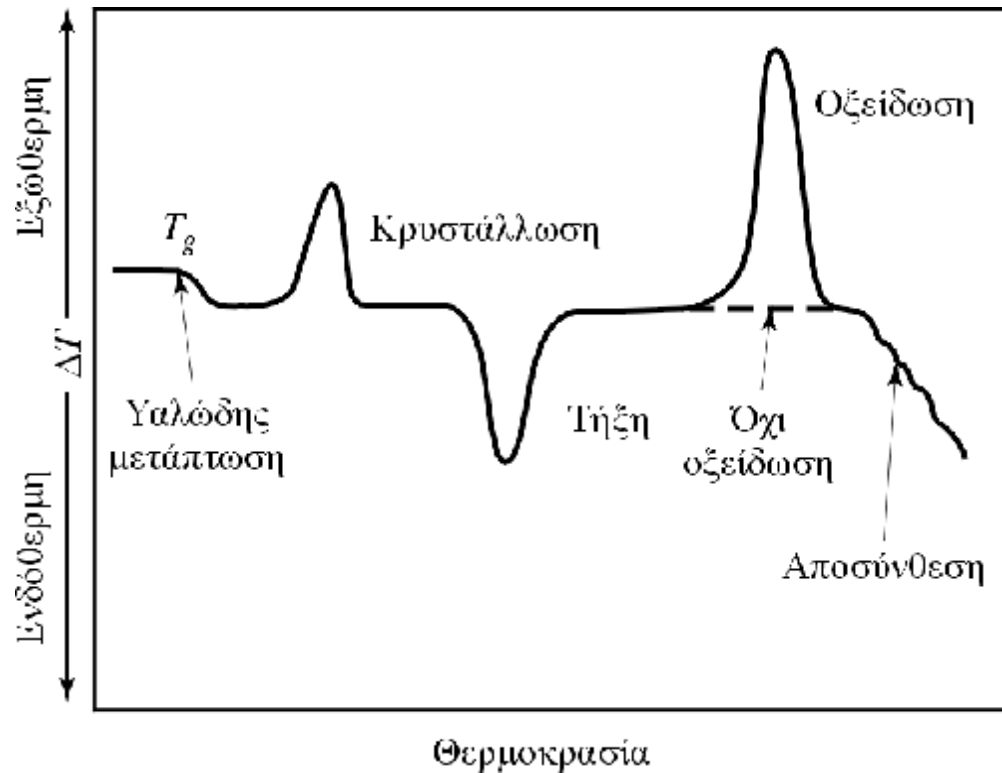
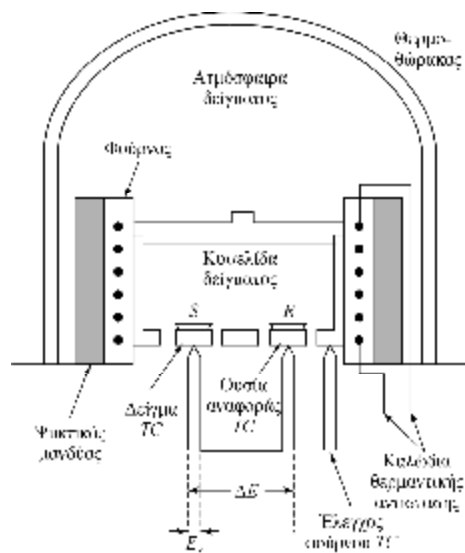
Θέρμανση δείγματος και υλικού αναφοράς έτσι, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος  $T_s$  να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο. Στη συνέχεια καταγράφεται η διαφορά  $\Delta T$  μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος



**υλικό αναφοράς:** ουσία που δεν υφίσταται μεταβολές στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται  
**αδρανής ουσία,** όπως οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια.



**Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού οργάνου για διαφορική θερμική ανάλυση (TC = θερμοζεύγος).**



\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Γενικές αρχές

**Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση παρακολουθεί ΜΟΝΟ μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή φυσικές διεργασίες ή χημικές μεταβολές. ΔΕΝ ανταποκρίνεται σε μεταβολές μάζας.**

**ΆΦυσικές ενδόθερμες διεργασίες είναι η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση.**

**ΆΕξώθερμες διεργασίες είναι συνήθως η προσρόφηση και η κρυστάλλωση.**

**ΆΟι χημικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες.**

**Ενδόθερμες αντιδράσεις είναι η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση.**

**ΆΕξώθερμες αντιδράσεις είναι η οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις.**



# Γενικές Αρχές-1

Από τα διαφορικά θερμογραφήματα προκύπτει ότι

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H$$

*A*: εμβαδόν κορυφής

*m*: μάζα

*G*: παράγοντας βαθμονόμησης που εξαρτάται από τη γεωμετρία του δείγματος

*K*: σταθερά, που σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.

(-): εξώθερμη μεταβολή της ενθαλπίας

(+): ενδόθερμη μεταβολή

# Εφαρμογές

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H$$

Αν  $kG = \text{σταθερά} = k'$

Τότε η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσδιορισμό

Θτης μάζας συγκεκριμένου αναλύτη, εάν τα  $k'$  και  $\Delta H$  μπορούν να προσδιορισθούν με βαθμονόμηση  
Θτης μεταβολής της ενθαλπίας, εάν τα  $k'$  και  $m$  είναι γνωστά.

# Εφαρμογές-1

**Η διαφορική θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρύτατα για**

• Προσδιορισμό θερμικής συμπεριφοράς και σύνθεσης φυσικών και βιομηχανικών προϊόντων

• Χαρακτηρισμό πολυμερών

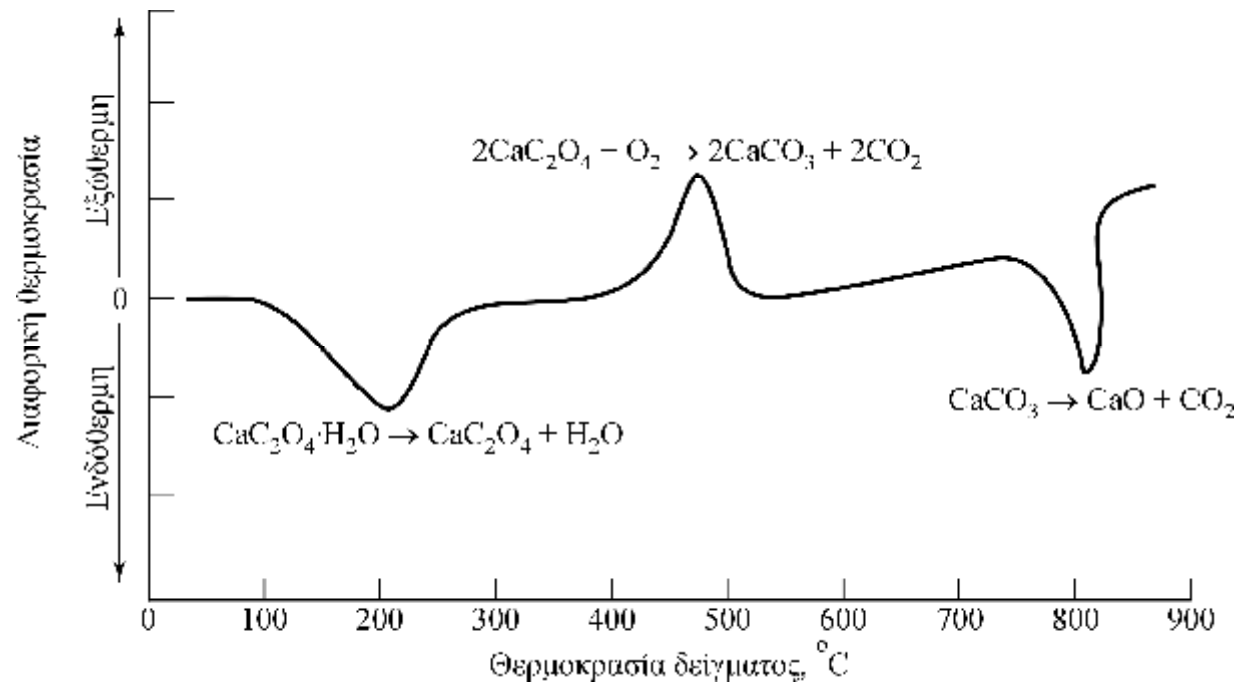
• Μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ενώσεων

• Μελέτη ανόργανων ουσιών (π.χ. πυριτικά ορυκτά, άργιλλοι, οξείδια, κεραμικά)

• Καταγραφή διαγραμμάτων φάσης

• Μελέτη μεταπτώσεων μεταξύ φάσεων

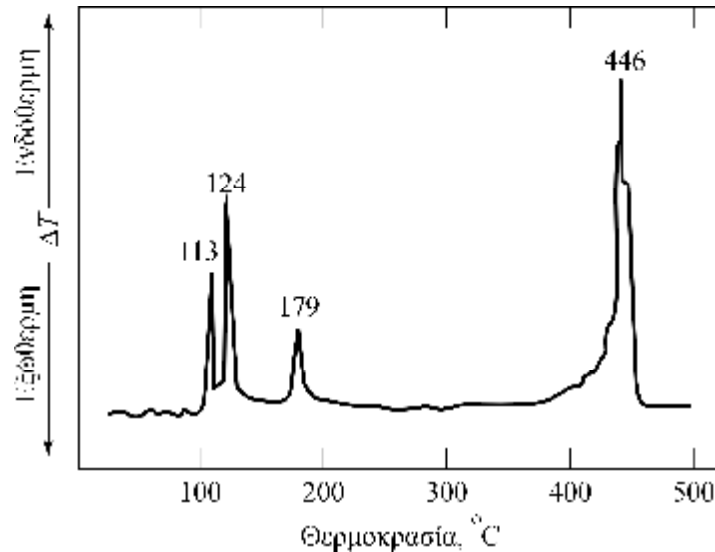
# Εφαρμογές-2



Διαφορικό θερμογράφημα  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  παρουσία  $O_2$ .  
Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας =  $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^*$

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Εφαρμογές-3

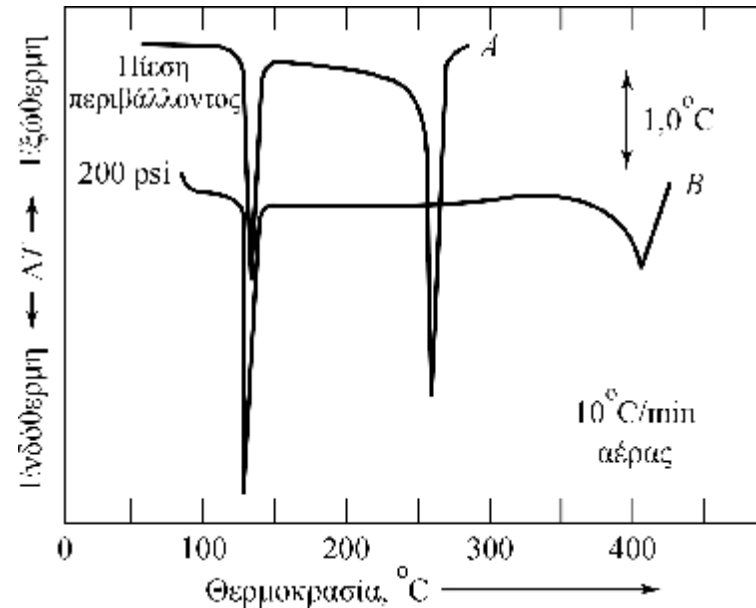


Διαφορικό θερμογράφημα θείου\*

- 113 °C: μεταβολή στερεάς κατάστασης (ρομβική προς μονοκλινή μορφή)
- 124 °C: σημείο τήξης του στοιχείου
- 179 °C: μεταπτώσεις τριών μορφών υγρού θείου
- 446 °C: σημείο βρασμού του θείου.

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Εφαρμογές-4



## Διαφορικό θερμογράφημα βενζοϊκού οξέος\*

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο σημείο τήξης και η δεύτερη στο σημείο βρασμού του οξέος.

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

## **differential scanning calorimetry, DSC**

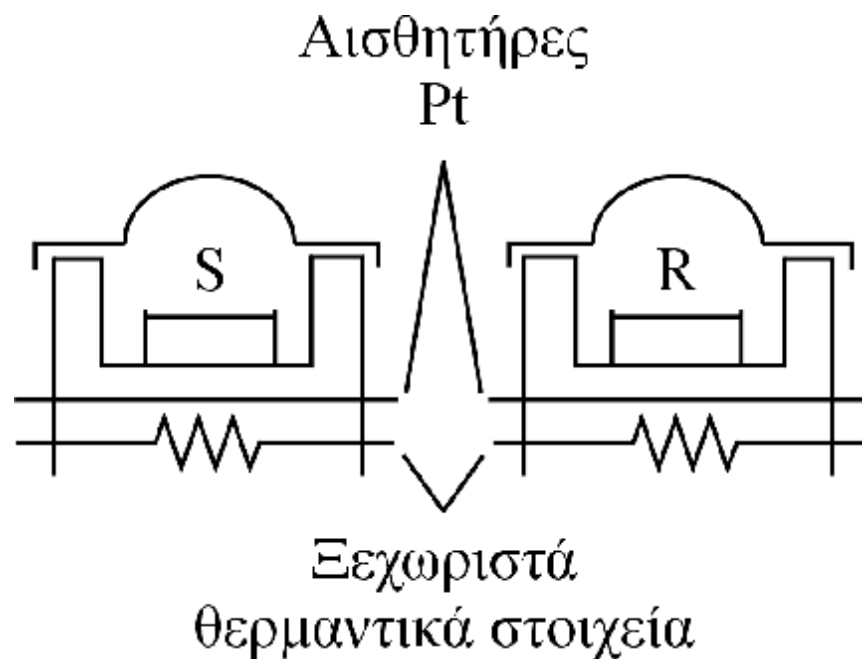
**Παρακολουθείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και προς μία ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας.**

**Θερμιδομετρική μέθοδος : καταγράφονται διαφορές ενέργειας.  
(διαφορική θερμική ανάλυση: καταγράφονται διαφορές θερμοκρασίας)**

- **DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC):** δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά
- **DSC ροής θερμότητας (heat flux):** μετρείται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος

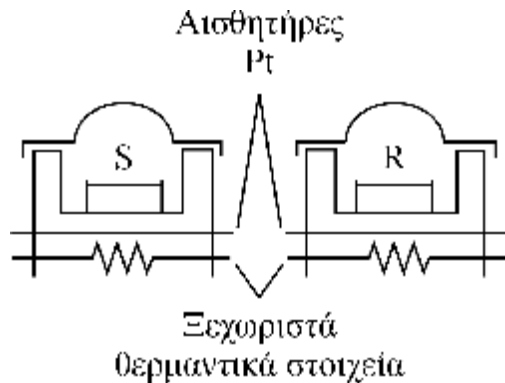


# DSC με αντιστάθμιση ισχύος



Σχηματικό διάγραμμα φούρνων  
συστήματος DSC\*.

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)



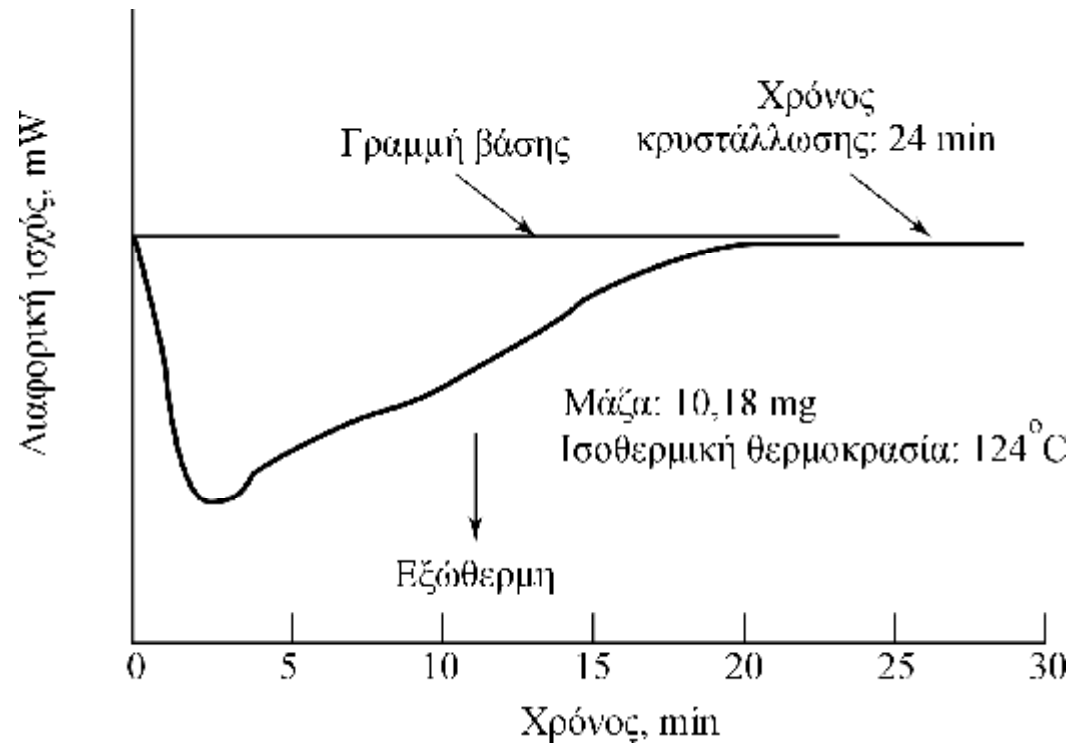
$T_s$  = θερμοκρασία δείγματος  
 $T_r$  = θερμοκρασία ουσίας αναφοράς

Αν  $T_s = T_r$ , τότε παρέχεται η ίδια ισχύς στο δείγμα και την ουσία αναφοράς και η Διαφορική ισχύς = 0

Αν  $T_s > T_r$ , τότε λαμβάνει χώρα εξώθερμη μεταβολή στο δείγμα και η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα μειώνεται ως προς την ισχύ της ουσίας αναφοράς και η Διαφορική ισχύς < 0

Αν  $T_s < T_r$ , τότε λαμβάνει χώρα ενδόθερμη μεταβολή στο δείγμα και η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα αυξάνεται ως προς την ισχύ της ουσίας αναφοράς και η Διαφορική ισχύς > 0

# Εφαρμογές

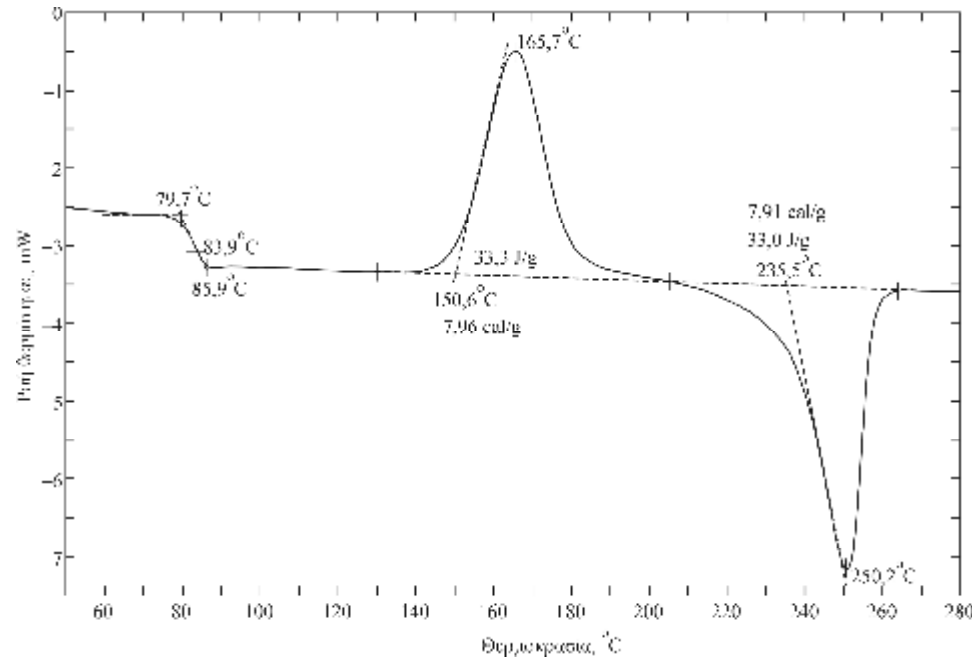


**Καμπύλη DSC για την ισόθερμη κρυστάλλωση του πολυαιθυλενίου\***

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)



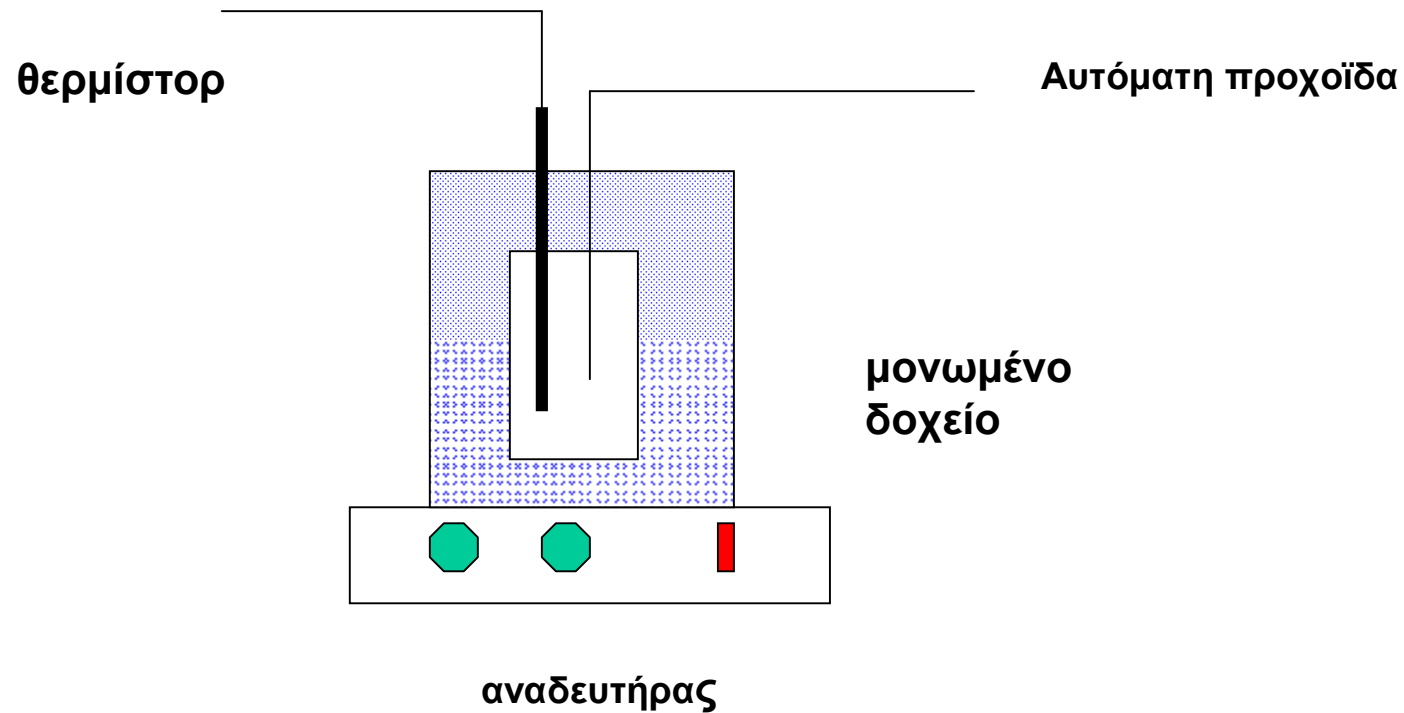
# Εφαρμογές



**Σήμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης από ένα θερμικό όργανο που δείχνει τη θερμική μετάπτωση του τετραφθαλικού πολυαιθυλενίου\***

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Ενθαλπιμετρικές ογκομετρήσεις

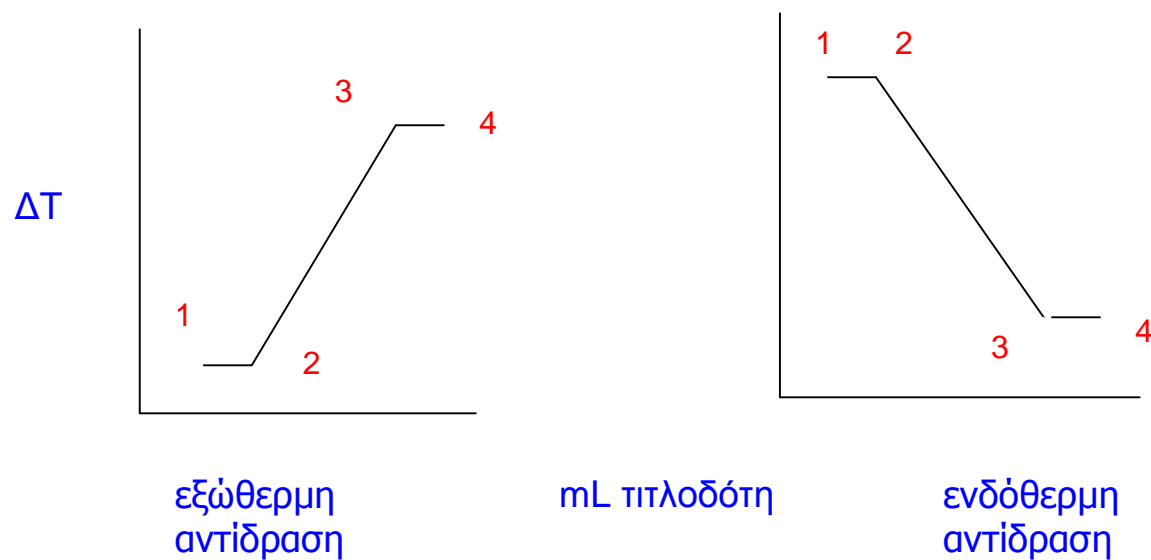


Ονομάζονται και Θερμομετρικές ογκομετρήσεις

# Ενθαλιμετρικές ογκομετρήσεις

**2: έναρξη προσθήκης τιτλοδότη**

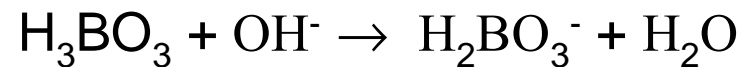
**3: τελικό σημείο ογκομετρήσεως**



# Εφαρμογές -1

## Ογκομέτρηση $\text{H}_3\text{BO}_3$

ασθενές οξύ ( $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$ )



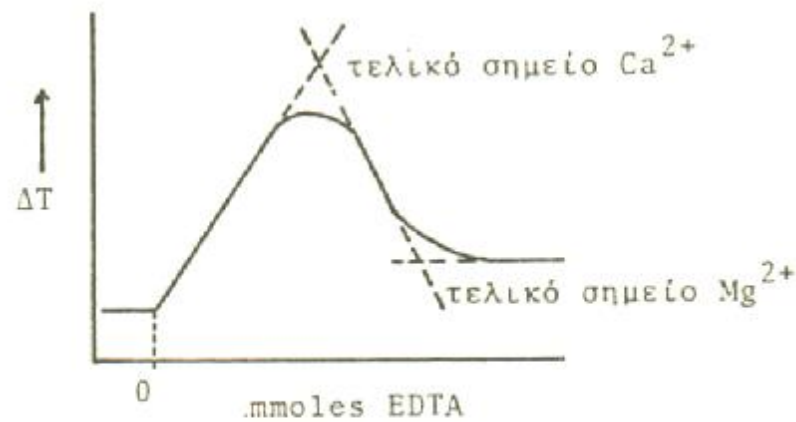
$$K = \frac{K_a}{K_w} = \frac{5,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-14}} = 5,8 \times 10^4$$

οξύ	$\Delta G^\circ = - 2,303 RT$	$T \Delta S$	$\Delta H$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	- 6,5 kcal/mol	- 3,7 kcal/mol	- 10,2 kcal/mol
HCl	- 19,2 kcal/mol	5,7 kcal/mol	- 13,5 kcal/mol



# Εφαρμογές -2

## Ογκομετρήσεις με EDTA

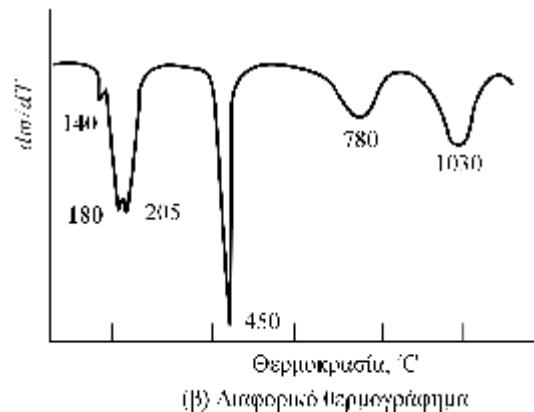
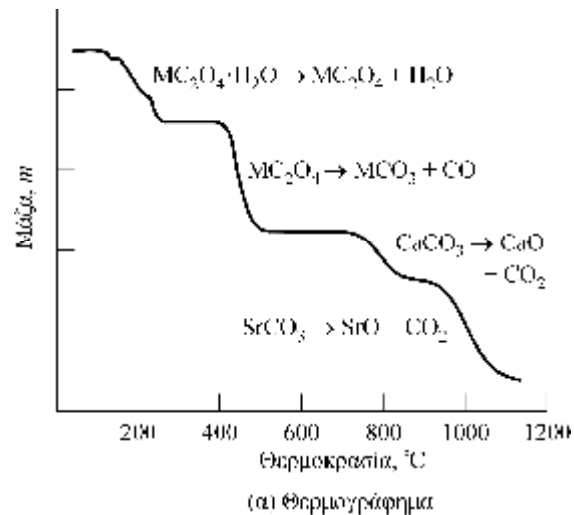


Θερμομετρική ογκομέτρηση μείγματος  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  με E.D.T.A.

## Άσκηση 31-2

Δείγμα βάρους 0,6025 g διαλύεται και τα υπάρχοντα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Ba}^{2+}$  καθιζάνουν ως  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Τα οξαλικά άλατα θερμαίνονται σε ένα όργανο θερμοσταθμικής ανάλυσης και αφήνουν υπόλειμμα βάρους 0,5713 g στην περιοχή 320 έως 400 °C και 0,4673 g στην περιοχή 580 έως 620 °C. Να υπολογισθεί η % σύσταση του δείγματος σε Ba και Ca.

# Επίλυση ασκήσεως



**320 έως 400 °C:** βάρος άνυδρων οξαλικών αλάτων

**580 έως 620 °C:** βάρος αθρακικών αλάτων

υπόλειμμα βάρους 0,5713 g (571,3 mg)

στην περιοχή 320 έως 400 °C

(BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

και

0,4673 g (467,3 mg) στην περιοχή 580

έως 620 °C (BaCO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>)

άρα (571,3-467,3) mg = 104,0 mg CO

\* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

# Επίλυση ασκήσεως - συνέχεια

Έστω  $x$  mmol  $\text{Ca}^{2+}$  και  $y$  mmol  $\text{Ba}^{2+}$  στο δείγμα βάρους 602,5 mg  
Γραμμομοριακή μάζα Ca: 40,08 mg/mmol, Ba: 137,34 mg/mmol,  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4$ : 128,0999 mg/mmol,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ : 225,3599 mg/mmol,  
CO: 28,01055 mg/mmol

Από τα δεδομένα της ασκήσεως προκύπτει ότι

$$x \text{ mmol} \times \frac{128,0999 \text{ mg}}{\text{mmol}} + y \text{ mmol} \times \frac{225,3599 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 571,3 \text{ mg}$$

Επίσης, η μεταβολή μάζας 104,0 mg οφείλεται στο CO που απομακρύνεται.  
Η μεταβολή αυτή οφείλεται σε

$$\frac{104,0 \text{ mg}}{28,01055 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 3,7129 \text{ mmol CO}$$

$$\text{Άρα } x + y = 3,72129$$

Από το σύστημα των δύο εξισώσεων με 2 αγνώστους προκύπτει ότι  
 $x = 2,749 \text{ mmol}$  και  $y = 0,973 \text{ mmol}$

$$\%Ca = \frac{2,749 \text{ mmol} \times 40,08 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{602,5 \text{ mg}} \times 100 = 18,29\%$$

$$\%Ba = \frac{0,973 \text{ mmol} \times 137,34 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{602,5 \text{ mg}} \times 100 = 22,18\%$$

Υπάρχει άλλη εξίσωση;