

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 ένα προγραμματισμένο τρόπο”

- Ø θερμοσταθμική ανάλυση
- Ø διαφορική θερμική ανάλυση
- Ø διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (TG)

θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetry, TG)

καταγράφεται η μάζα του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει **διάγραμμα μάζας ως συνάρτηση του χρόνου: θερμογράφημα (thermogram) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve).**

Οργανολογία

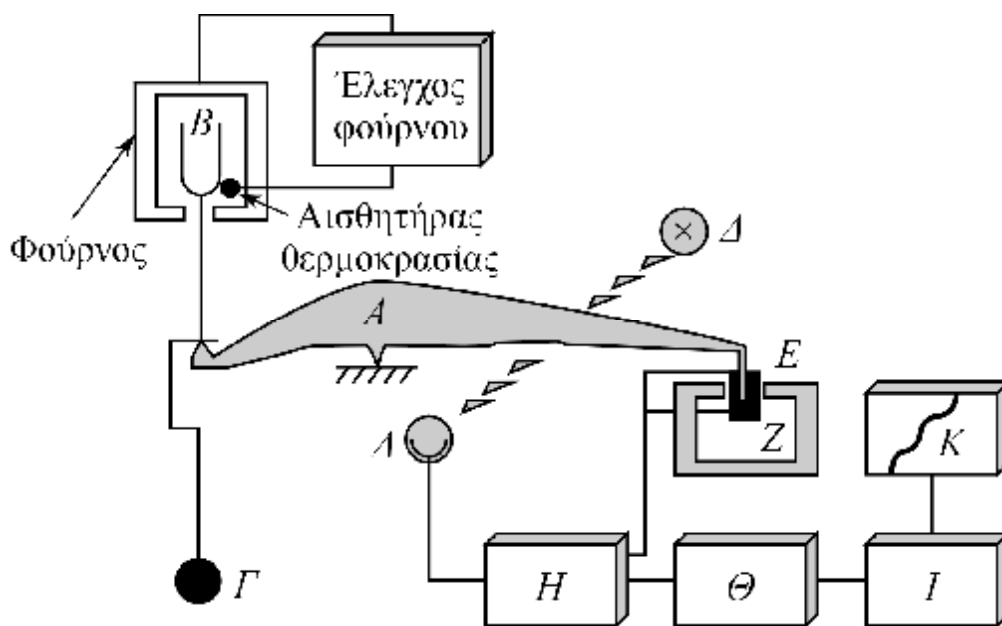
- Ø ευαίσθητος αναλυτικός ζυγός
- Ø φούρνος
- Ø σύστημα καθαρισμού
- Ø μικροϋπολογιστής για έλεγχο του οργάνου και για συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων

Ζυγός

5 έως 20 mg.

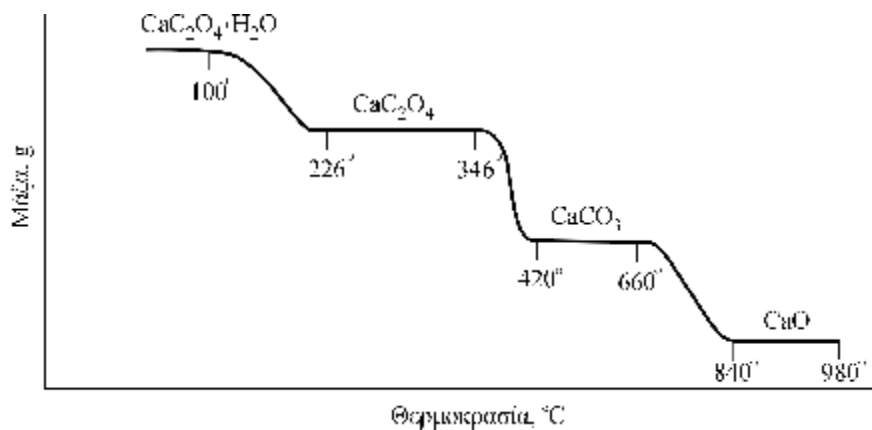
Φούρνος

- ∅ θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 1500 °C
- ∅ ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης 200 °C/min
- ∅ άζωτο ή αργό



Τμήματα ενός θερμικού ζυγού: *A*: βραχίονας, *B*: δοχείο δείγματος και υποδοχέας, *Γ*: αντισταθμιστικό βάρος, *Δ*: λυχνία και φωτοδίοδοι, *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^η Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

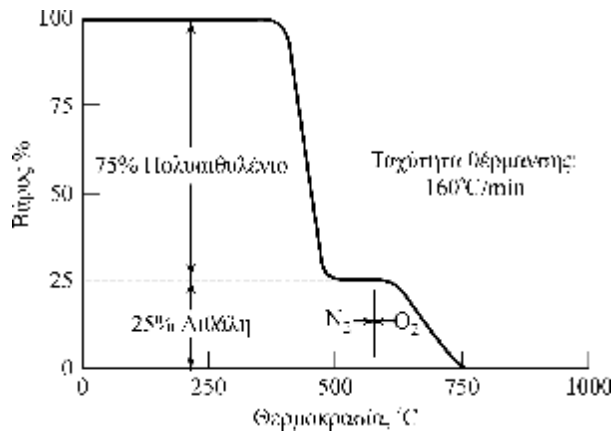


Θερμογράφημα αποσύνθεσης CaC₂O₄·H₂O σε αδρανή ατμόσφαιρα*

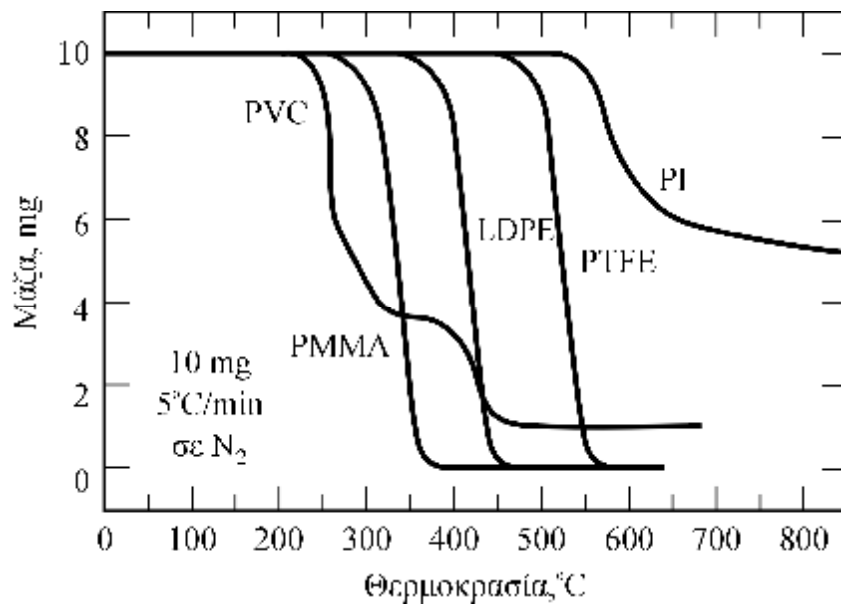
Εφαρμογές

- ∅ αντιδράσεις διάσπασης και οξείδωσης
- ∅ σταθμική ανάλυση
- ∅ θερμικές ιδιότητες υλικών
- ∅ φυσικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση, η εξάχνωση και η εκρόφιση.
- ∅ μελέτη των πολυμερών
- ∅ όχι μεταβολές φάσεων

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

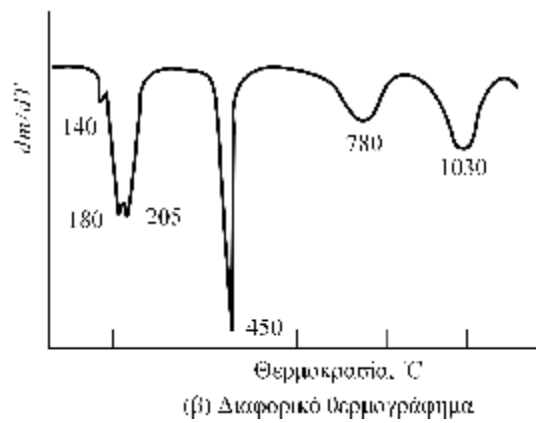
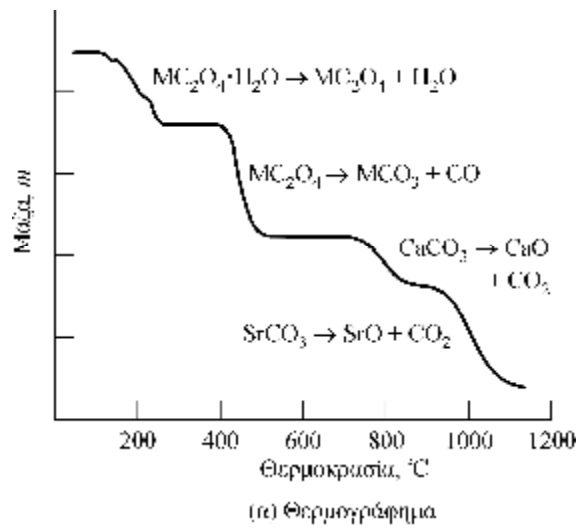


Θερμοσταθμικός προσδιορισμός αιθάλης σε πολυαιθυλένιο*



Θερμογραφήματα για μερικά συνηθισμένα πολυμερή. PVC = πολυβινυλοχλωρίδιο, PMMA = πολυμεθυλομεθακρυλικό, LDPE = πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, PTFE = πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PI = αρωματικό πολυμελλιτιμίδιο*

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



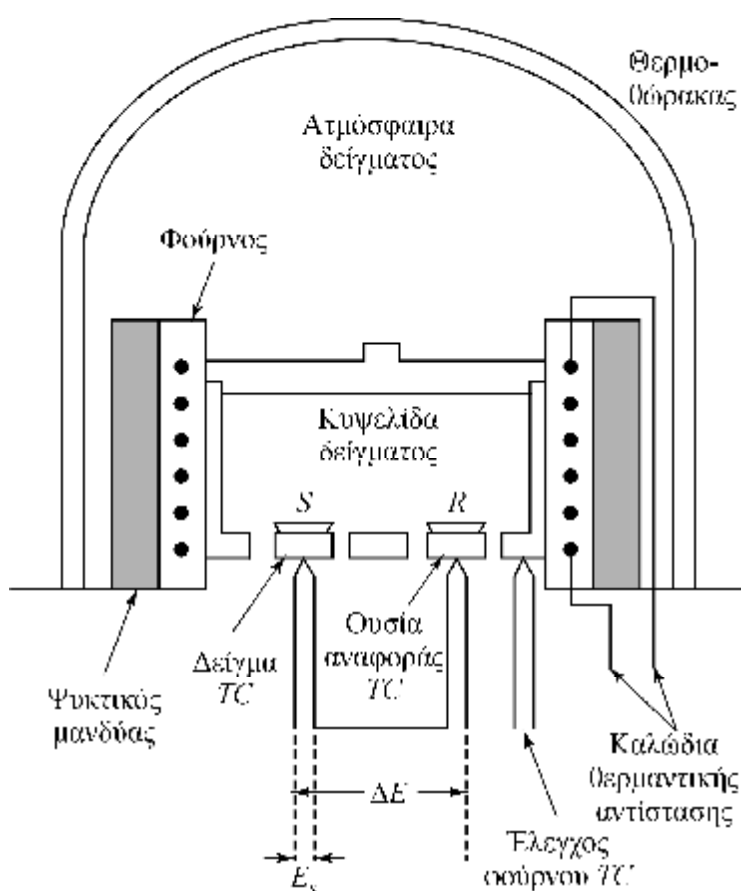
Διάσπαση των $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *

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

ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA)

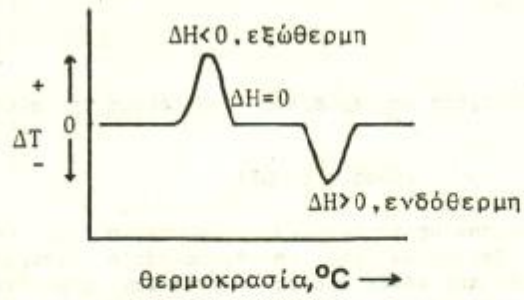
διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA)

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

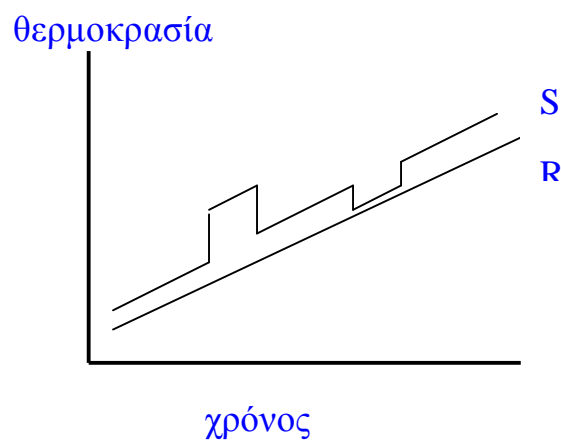
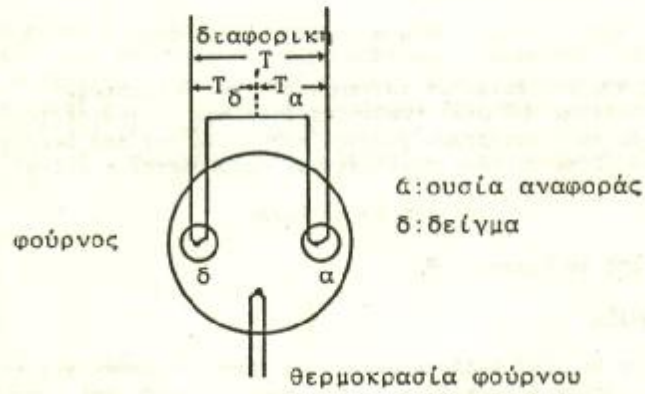


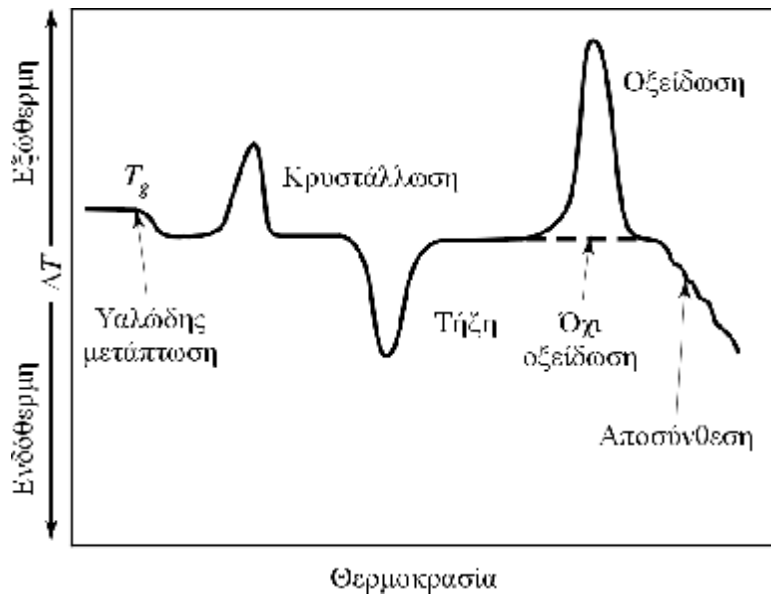
Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού οργάνου για διαφορική θερμική ανάλυση
(TC = θερμοζεύγος)*

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



Μεταβολές που καταγράφονται με τη Διαφορική Θερμική Ανάλυση





Σχηματικό διάγραμμα διαφορικού θερμογραφήματος*

- ∅ θέρμανση δείγματος και υλικού αναφοράς
- ∅ η θερμοκρασία του δείγματος T_s αυξάνει γραμμικά με το χρόνο
- ∅ καταγράφεται η διαφορά ΔT μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς

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

m : μάζα

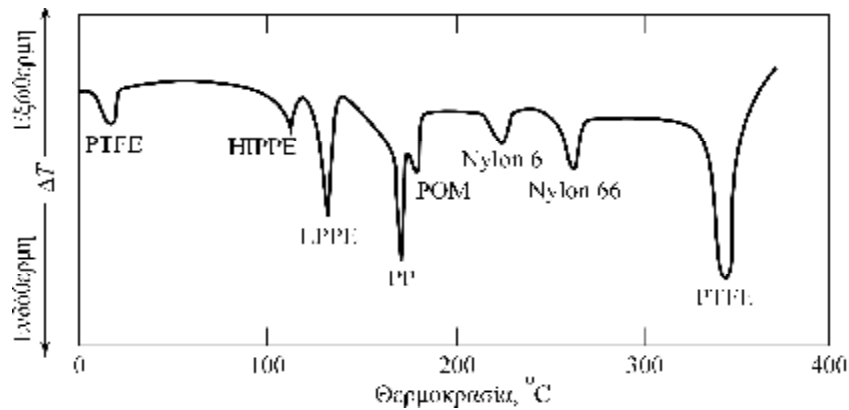
ΔH : ενθαλπία

A : εμβαδόν κορυφής

G : παράγοντας βαθμονόμησης (γεωμετρία δείγματος)

k : σταθερά (θερμική αγωγιμότητα δείγματος)

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

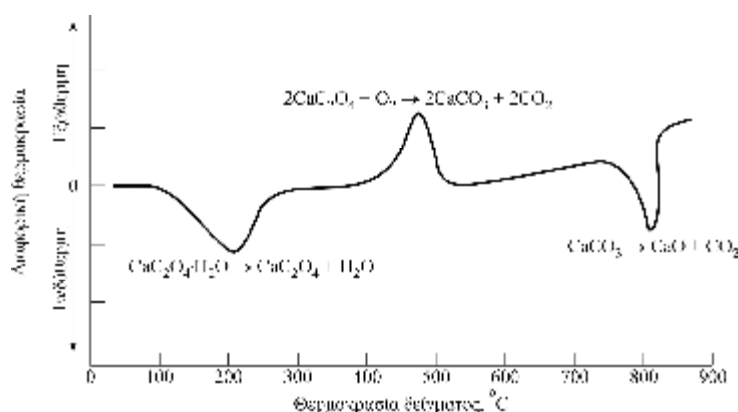


Διαφορικό θερμογράφημα μίγματος επτά πολυμερών

PTFE = πολυτετραφθοροαιθυλένιο, HIPPE = υψηλής πίεσης (χαμηλής πυκνότητας) πολυαιθυλένιο, LPPE = χαμηλής πίεσης (υψηλής πυκνότητας) πολυαιθυλένιο, PP = πολυπροπυλένιο, POM = πολυοξυμεθυλένιο*

Εφαρμογές

- Ø θερμική συμπεριφορά και σύνθεσης φυσικών και βιομηχανικών προϊόντων.
- Ø χαρακτηρισμό πολυμερών
- Ø πληροφορίες για διεργασίες, όπως αφυδάτωση, οξείδωση, αναγωγή, προσρόφηση και αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση.
- Ø μελέτη μεταπτώσεων μεταξύ φάσεων
- Ø προσδιορισμός σημείων τήξης, βρασμού και διάσπασης των οργανικών ενώσεων

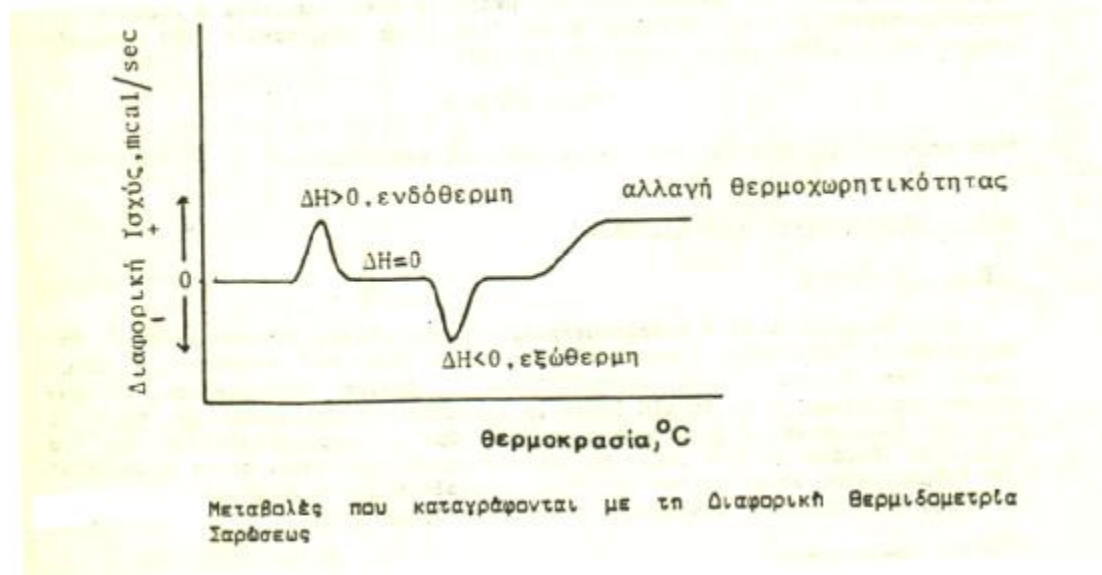


Διαφορικό θερμογράφημα CaC₂O₄.H₂O παρουσία O₂*

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

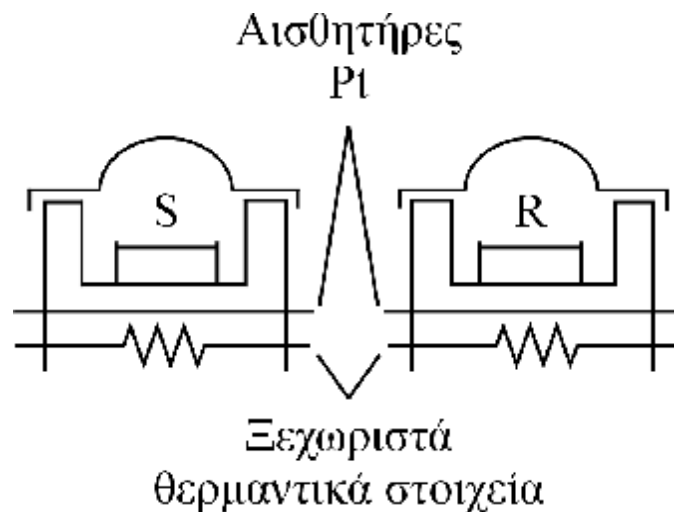
ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry)



αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC)

ροής θερμότητας (heat flux)



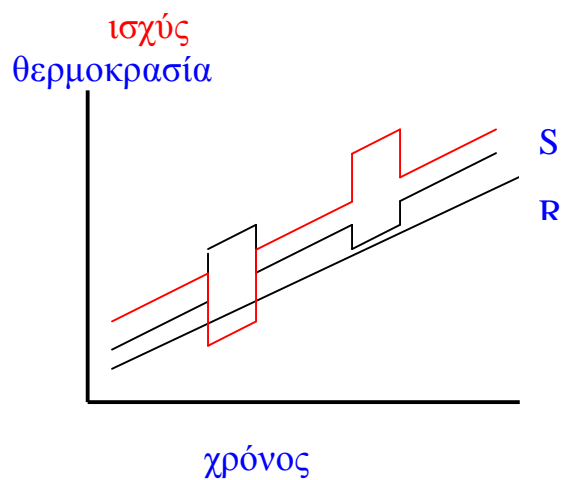
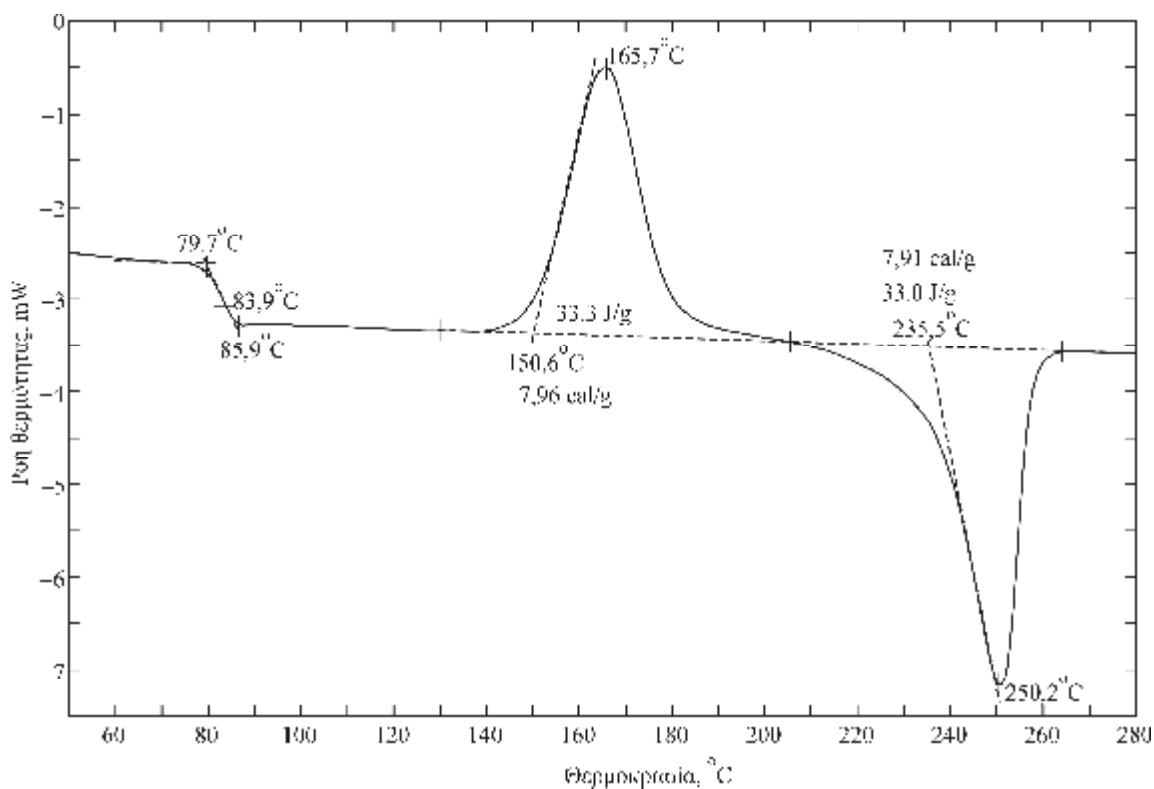
Υποδοχείς δειγμάτων και φούρνοι συστήματος DSC*

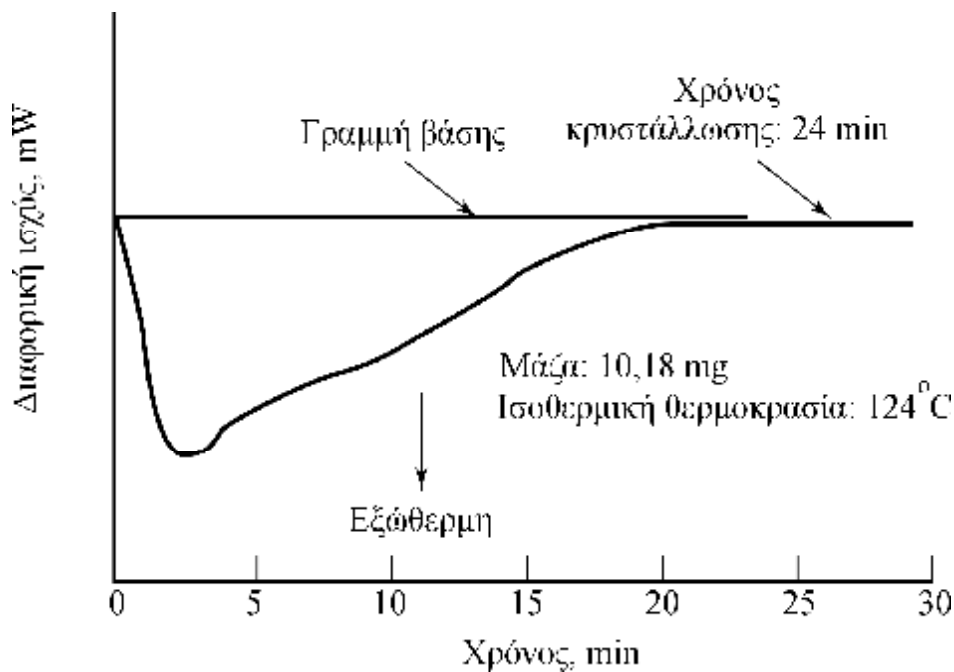
* (ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5^η Έκδοση, Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, Εκδόσεις Κωσταράκη)

Βασική διαφορά διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης
και διαφορικής θερμικής ανάλυσης:

διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης: μέτρηση διαφοράς ενέργειας

διαφορική θερμική ανάλυση: διαφορές θερμοκρασίας



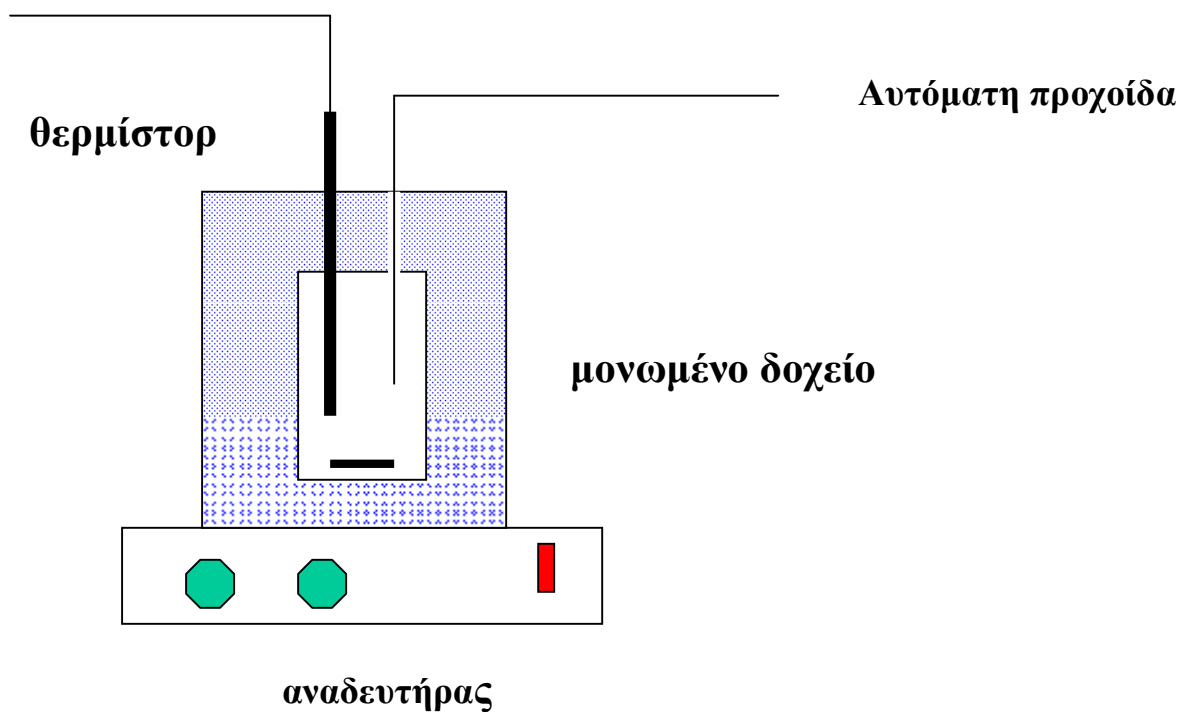


Καμπύλη DSC για την ισόθερμη κρυστάλλωση του πολυαιθυλενίου*.

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

ΕΝΘΑΠΙΜΕΤΡΙΚΕΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Θερμομετρικές ογκομετρήσεις



β. μεταβολή θερμοκρασίας από αραίωση

$$dT/dt = \Delta H_a/k$$

ΔH_a = ενθαλπία αραίωσης

γ. μεταβολή θερμοκρασίας από διαφορά θερμοκρασίας δείγματος και τιτλοδότη

$$dT/dt = A \Delta T'$$

Τελική σχέση

$$dT/dt = - C (T_c - T_e) + W + (-\Delta H/k) (dn_p/dT) + \Delta H_a/k + A \Delta T'$$

3 → 4

Μετά το Ι.Σ.

$$dT/dt = - C (T_c - T_e) + W + dT/dt + A \Delta T'$$

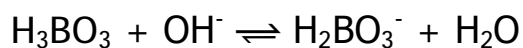
Μετά τη διακοπή παροχής τιτλοδότη

$$dT/dt = - C (T_c - T_e) + W$$

Εφαρμογές

Ογκομέτρηση H_3BO_3

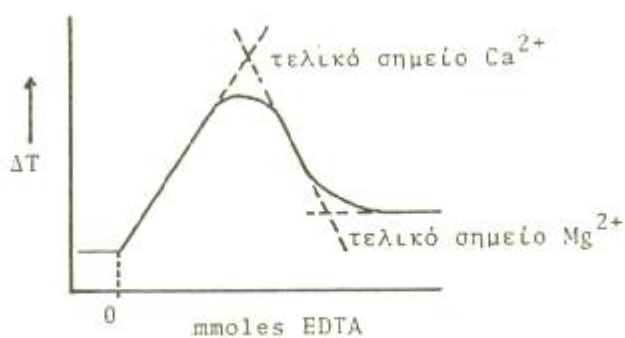
ασθενές οξύ ($K_a = 5,8 \times 10^{-10}$)



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

οξύ	$\Delta G^\circ = - 2,303 RT$	$T \Delta S$	ΔH
H_3BO_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

Ογκομέτρηση με EDTA



Θερμομετρική ογκομέτρηση μείγματος Ca^{2+} και Mg^{2+} με Ε.Δ.Τ.Α.

ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟ-ΘΕΡΜΙΣΤΟΡ

Το θερμοστοιχείο είναι ένας μεταλλάκτης θερμοκρασίας σε δυναμικό. Η λειτουργία του στηρίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Όταν τα άκρα δύο συμμάτων διαφορετικών μετάλλων, π.χ. Pt και 90% Pt-10% Rh, είναι σε επαφή, τότε αναπτύσσεται ηλεκτρεγερτική δύναμη (V) ανάλογη της θερμοκρασίας της επαφής: $V = s \Delta T$ όπου ΔT είναι η διαφορά της θερμοκρασίας της επαφής και μιας θερμοκρασίας αναφοράς, και, s είναι η ευαισθησία του συγκεκριμένου θερμοστοιχείου. Ως θερμοκρασία αναφοράς λαμβάνεται η θερμοκρασία συστήματος πάγου-ύδατος σε ισορροπία (0°C), ή η θερμοκρασία ύδατος - υδρατμών σε ισορροπία (100°C). Το δυναμικό των θερμοστοιχείων είναι της τάξεως των $\mu V - mV$. Η ευαισθησία είναι μικρή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση θερμοκρασιών ως 2500°C.

Η λειτουργία του θερμίστορ στηρίζεται στη μεταβολή της αντιστάσεως με τη θερμοκρασία. Τα θερμοστοιχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περιοχή θερμοκρασίας 0-100°C με πολύ καλή ακρίβεια και επαναληπτικότητα. Έχουν μικρό μέγεθος και η αντίστασή τους μειώνεται περίπου κατά 4-7 % / °C.

Η μεταβολή της αντιστάσεως ενός θερμίστορ (R_t) μπορεί να καταγραφεί με τη βοήθεια μιας γέφυρας Wheatstone. Σε μια ωρισμένη θερμοκρασία, η μεταβλητή αντίσταση (R) ρυθμίζεται ώστε η διαφορά δυναμικού στα σημεία α και β (όπου συνδέεται ο καταγραφέας) να ισούται με μηδέν. Τότε, ισχύει

$$I_1 R_a = I_2 R_b \quad \text{και} \quad I_1 R_t = I_2 R_\mu$$

και προκύπτει ότι

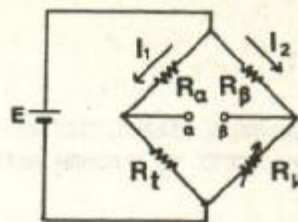
$$R_t = R_\mu (R_a / R_b)$$

Όταν αρχίσει η μεταβολή της αντιστάσεως με τη θερμοκρασία, όπως π.χ. στις θερμομετρικές ογκομετρήσεις, τότε μεταβάλλεται η διαφορά δυναμικού στα σημεία α και β . Για να είναι η μεταβολή γραμμική, πρέπει $R_a \gg R_t$ και αποδεικνύεται ότι

$$dV_{\alpha, \beta} / dR_t = E / R_a$$



Χαρακτηριστικό διάγραμμα μεταβολής αντίστασεως θερμίστορ



Γέφυρα Wheatstone για καταγραφή μεταβολών αντίστασεως θερμίστορ