

## Termická analýza

- celý rad metodík, pri ktorých v závislosti od  $T$  sa sleduje zmena fyzikálnych alebo chemických vlastností látok a reakčných produktov
- jedna z najstarších metód (od objavu ohňa, získavanie kovov z rúd (8000 p.n.l), výroba skla (3400 p.n.l))
- Le Chatelier (1887) – termoanalytické krivky automatickou registráciou na prístroji. Meral rýchlosť, ktorou sa menila teplota skúmanej látky termočlánkom Pt-PtRh.
- metódu zdokonalil Robert Austen (1899), ktorý meral teplotný rozdiel medzi skúmanou látkou a porovnávacím materiálom

- Diferenčná termická analýza (DTA)**
- Derivačná diferenčná termická analýza (DDTA)**
- Termogravimetria**
- Termodilatometria** – sleduje sa zmena rozmeru (dĺžky)
- Termomechanická analýza**
- Termomagnetometria** – sleduje sa zmena magnetickej susceptibility s  $T$
- Emanačná termická analýza (ETA)** – meranie difúzných zmien na povrchu
- Dielektrická termická analýza**
- Dekripitačná termická analýza** – sledovanie zvukových efektov pri teplotnom rozklade

## a) Metódy spojené so zmenou hmotnosti vzorky

### Termogravimetria (TG)

- stanovuje sa zmena hmotnosti pri konštantnom tlaku, konštantnej teplote alebo lineárne sa zvyšujúcej teplote

**Derivačná termogravimetria (DTG)** – odvodená metóda od TG

## b) Metódy spojené so zmenou tepelných vlastností vzorky

### Priama termická analýza



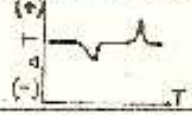
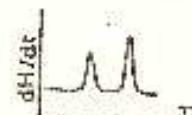
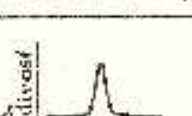
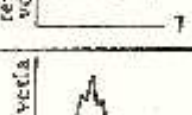
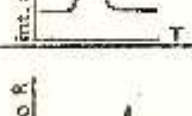
- teplota sa meria ako funkcia času (krivky ohrevu, ochladzovania, rýchlostné krivky ohrevu a inverzné krivky)

### Diferenčná termická analýza (DTA)

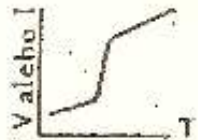

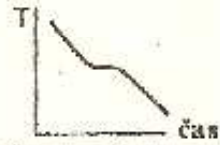
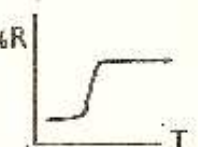
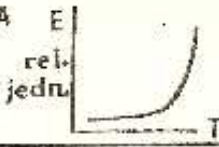
- meria sa teplotný rozdiel  $\Delta T$  medzi vzorkou a porovnávacou látkou. Prvá derivácia  $\Delta T$  podľa času sa nazýva derivačná diferenčná termická analýza (DDTA)

## c) Ďalšie metódy spojené so zmenou fyzikálnych vlastností vzorky (zmeny rozmeru, emanácie, zmena magnetických vlastností, optických, mechanických, elektrických, vodivostných)

Tabuľka 8.1: Prehľad jednotlivých termoanalytických metód a popis meraných parametrov

Metóda	Registr. parameter	Použitý prístroj	Typický tvar krivky
Termogravimetria (TG)	hmotnosť	termováhy	
Derivačná term. analýza (DTG)	dW/dt	termováhy	
Diferenčná term. analýza (DTA)	zmena teploty	aparatura DTA	
Diferenčná-kompenzačná kalorimetria (DSC)	entalpia	kalorimeter	
Detekcia-stanovenie vzniknutého plynu	tepelná vodivosť	prístroj pre meranie tepelnej vodivosti	
Termoluminiscencia (TL)	vyžarované svetlo	fotodetektor	
Metóda elektrickej vodivosti	príklad alebo odpor	elektromer alebo mostíková súvaha-zapojenia	

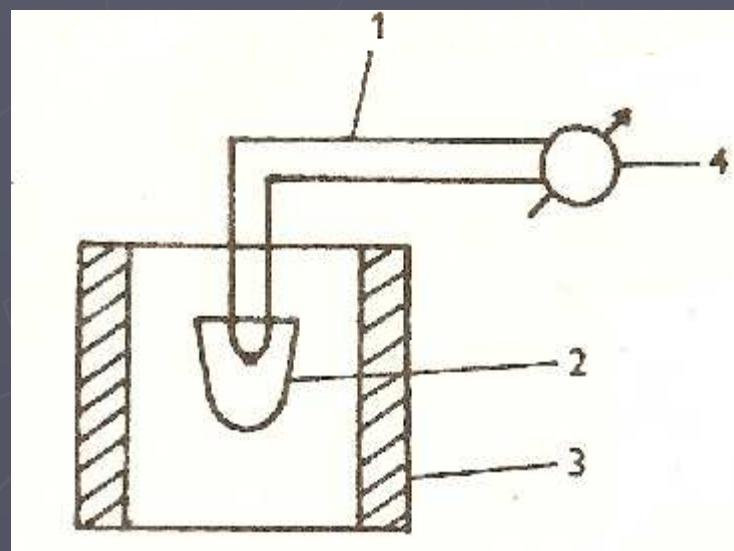
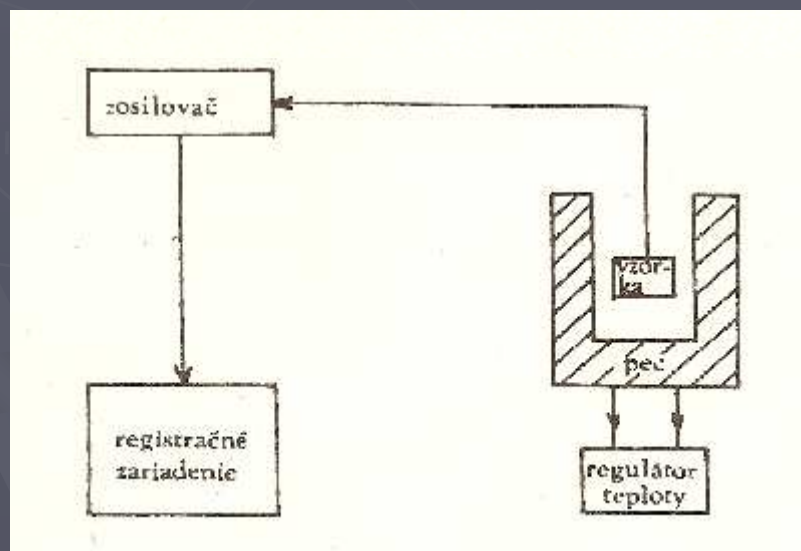
Obr. 1 Prehľad termoanalytických metód a popis meraných parametrov

Metóda	Regist.r.pa- rameter	Použitý prís- troj	Typický tvar krivky
Termomechanická analýza (TMA)	objem alebo dĺžka	dilatometer	
Termometrická titrácia	teplota	kalorimeter	
Priama termická analýza	teplota	kalorimeter	
Dynamický spek- troskopický odrez	odrážacia schopnosť	spektrofotome- ter	
Emanačná ter- mická analýza (ETA)	rádiuaktív- nosť	aparátúra ETA	

**Obr. 1\*** Prehľad termoanalytických metód a popis meraných parametrov

## Experimentálne usporiadanie u termoanalytických metód

- rozmanitosť prístrojov, spoločné črty: vzorka (spojená s detektorom), regulátor teploty, zosilňovač, registrácia (zápis) – PC
- termoanalytická krivka – zmena vlastnosti látky ako funkcia teploty
- meria sa absolútna hodnota vlastnosti, rozdiel vo vlastnostiach študovanej a referenčnej vzorky alebo rýchlosť zmeny vlastnosti vzorky (derivačné meranie)



**Obr. 2** Schéma prístroja pre termickú analýzu

## Procesy v pevných látkach

- pri zohrievaní, resp. chladení pevnej látky v inertnej atmosfére mení sa pohyb molekúl, atómov – čo vedie k zmenám v kryštálovej štruktúre
- ak je prítomných vedľa seba viac látok pri tepelnom rozklade: vznikajúce nové fázy, tuhé roztoky a eutektické zmesi môžu reagovať a vytvárať nové zlúčeniny



- oveľa zložitejšie je ak východzia látka reaguje s vonkajšou atmosférou



zmeny sú doprevádzané zmenou entalpie a zmenou hmotnosti, čo dovoľuje študovať takéto systémy pomocou metód termickej analýzy

## Metódy termickej analýzy vhodné pre ich sledovanie

Látka	Proces	Metódy sledovania
$A(s_1) \rightarrow A(s_2)$	kryštalizácia, fázová zmena	DTA, ETA, TM
$A(\text{skl.}) \rightarrow A(\text{elast.})$	skelný prechod (enantiomorfná premena)	Termodilato- metria, DSC
$A(\text{disperz.}) \rightarrow A(\text{sinter.})$	spkanie	DSC, ETA
$A(s_1) \rightarrow A(l)$	lopenie	DTA, ETA
$A(s_1) \rightarrow A(g)$	sublimácia	EGA, TG, DTA
$A(s_1) \rightarrow B(s) + \text{plyn}$	rozklad - ter- mický, rádiolytický	TG, DTA, DSC  EGA, ETA
$A(\text{ferromagn.}) \rightarrow A(\text{diam.})$	magnetický pre- chod (Curieho bod)	TM (termomag- netometria)
$A(s) + B(g) \rightarrow C(s)$	oxidácia povrchu kovov	TG, ETA
$A(s) + B(g) \rightarrow \text{plyny}$	horenie, splyňo- vanie	DTA, TG, EGA
$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	aditívne reakcie v pevnej fáze	DTA, ETA, ter- modilatometria

**Obr. 3** Procesy v pevných látkach a metódy termickej analýzy

## Spôsoby merania teploty

- **odporové teplomery** – elektrický odpor sa meria v závislosti na teplote. U väčšiny kovov s rastúcou teplotou rastie.
  - \* Pt /0 °C – 1000 °C/ sa mení o 39% lineárne. Spolu s vysokou chemickou odolnosťou, vysokým bodom topenia je predurčená ako materiál vhodný pre odp. teplomery. Presnosť 0,001 °C, štandard /-190 °C až 630 °C/.
  - \* grafitový teplomer /0,3 K až -30 K/, Si odporový teplomer (monokryštál)
- **termistory** – polovodičové odporové teplomery, zhotovené napr. z  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ , zo zmesi  $\text{MgO.Ti}_2\text{O}_3$  a oxidov uránu metódou práškovej metalurgie. U termistorov odpor s rastúcou teplotou klesá.
  - \* vlastná meracia časť – prášok tvaru perličky zatavený do skla /do 300 °C/
- **bezdotykové teplomery** – pyrometre pre meranie vysokých teplôt. Detekujú vyžiarenú energiu sledovaným predmetom v rôznych spektrách (VIS, IČ)
- **termočlánky** – založené na princípe, pri dotyku 2 rôznych kovov v bode dotyku vzniká potenciálny rozdiel.

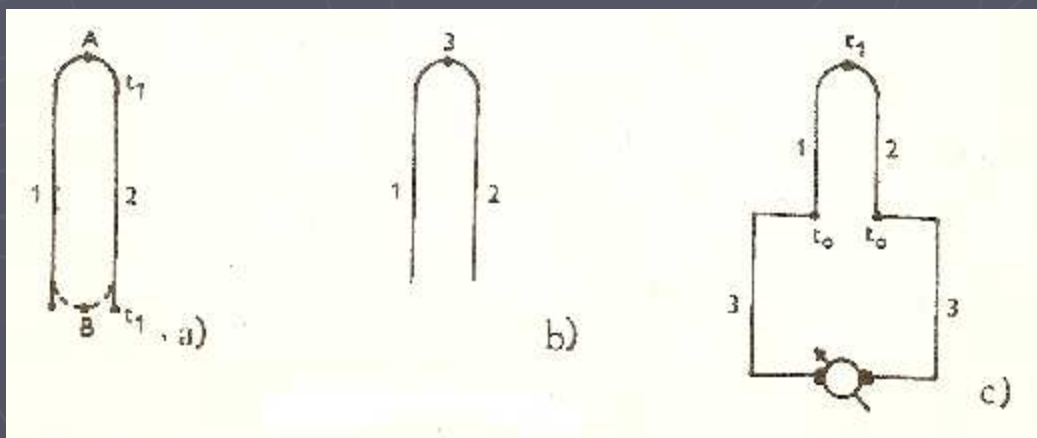


## Princíp termočlánku

- potenciálny rozdiel v bode dotyku (A,B)
- pri rovnakej teplote v bode A a B nezačnú prúdiť elektróny cez vodiče 1,2
- v bode A je potenciálny rozdiel  $e^1_{A2}t_1 = \text{pot. rozdielu v bode B}$

$$e^1_{A2}t_1 = -e^2_{B1}t_1$$

- **termonapätie** – vzniká ak v bode B zmeníme teplotu z  $t_1$  na  $t_2$ , úmerne teplotnému rozdielu začne pretekať termoelektrický prúd
  - \* termonapätie niektorých kovov sa tak jednoznačne mení s teplotou, že na základe zmeraného napätia možno presne určiť teplotu v bode dotyku



Obr. 4 Termočlánky

**Tab. 5** Vzťah medzi teplotou a napätím termočlánku

teplota °C	Cu-konštantal mV	Fe-konštantal mV	Pt	Pt
			90Pt - 10Rh mV	95Pt - 5Rh 110Pt - 20Rh mV
100	4,28	5,4	0,64	0,07
200	9,29	10,99	1,42	0,20
300	14,86	16,56	2,29	0,58
400	20,87	22,07	3,21	0,98
1000	-	58,22	9,56	4,93
1100	-	-	10,72	6,72
1400	-	-	14,20	8,65
1500	-	-	15,45	9,65
1600	-	-	-	10,66
1700	-	-	-	11,67

\* veľkosť termonapätia nezávisí od spôsobu spojenia ramien termočlánkov (skrútenie, stavenie alebo zletovanie)

**Quíz:** V DTA prístroji je nespočetné množstvo styčných bodov (prepínače, obvody, odpory, spoje) z rôznych kovov. Môže to ovplyvniť merania?

Predchádzame tomu tým, že studené konce termočlánkov a všetky styčné body kovov udržujeme na tej istej teplote

### Kalibrácia teploty

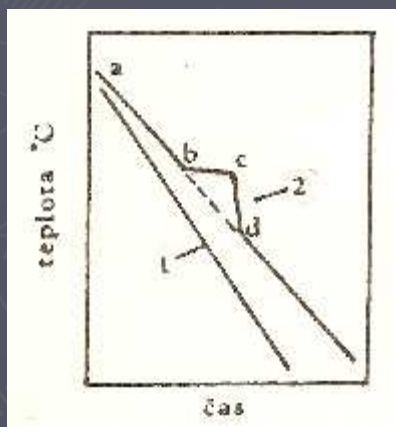
- pomocou štandardov
- využívajú sa body topenia čistých kovov (Sn 231,9 °C, Cd 320,9 °C, Ag 960 °C..)
- na DTA krivke sa prejavujú endotermickým efektom

## Priama termická analýza (TA)

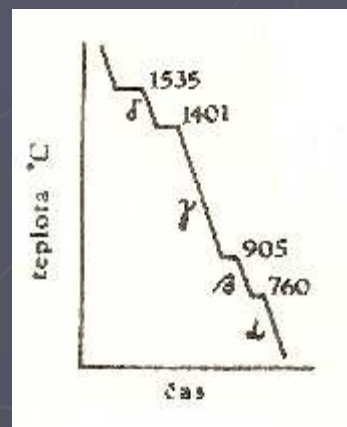
- **krivky chladnutia a ohrevu** – najstaršia a najjednoduchšia metóda.

\* princíp: meranie teploty vzorky pomocou termočlánku, vzorka je rovnomerne zohrievaná alebo ochladzovaná. V oblasti teplôt, kde dochádza k fázovým premenám je rovnomerný priebeh teploty porušený v dôsledku spotrebovania alebo uvoľnenia tepla (teplota zlomu).

- z priebehu kriviek možno usúdiť k akým skupenským, resp. alotropným premenám vo vzorke došlo



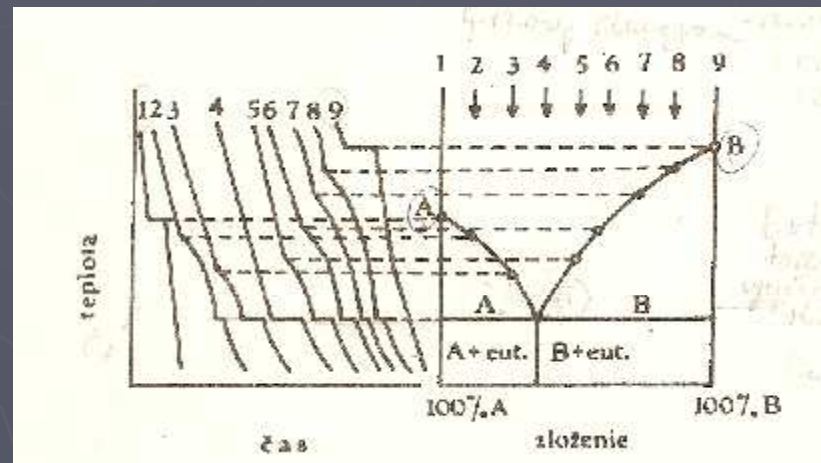
**Obr. 6** Krivky chladnutia



**Obr. 7** Krivka chladnutia železa

- **konštruovanie fázového diagramu zliatin**

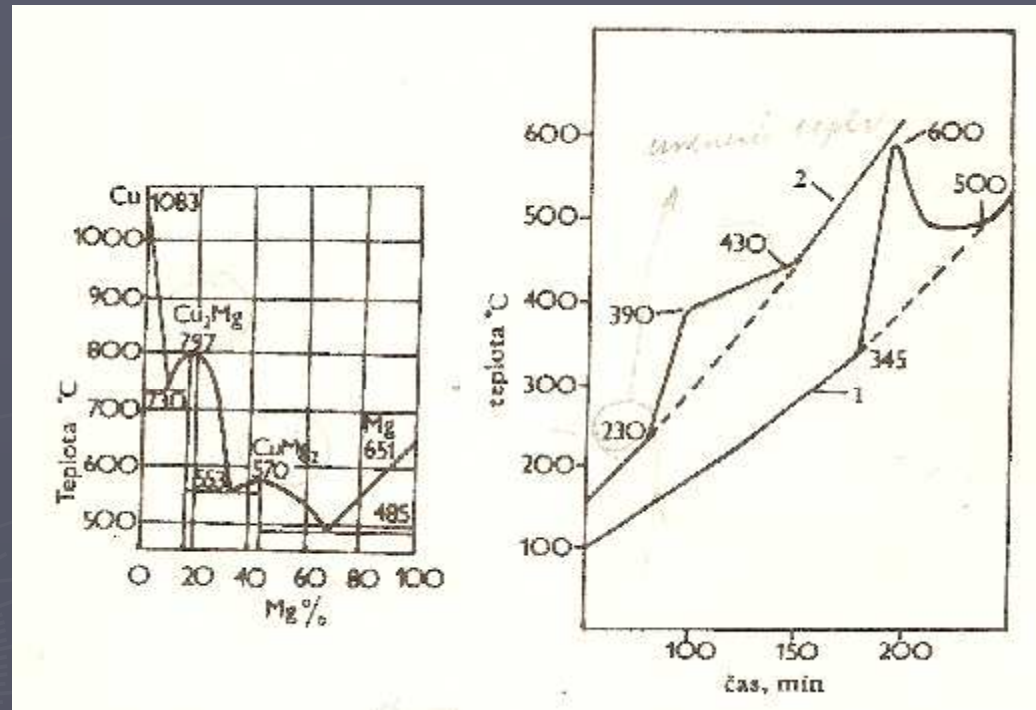
krivky chladnutia jednotlivých čistých látok (1,9), a zliatin (2-8) so známym zložením



**Obr. 8** Fázový diagram zostrojený na základe kriviek chladnutia

- **konštruovanie fázového diagramu zliatin**

v skutočnosti konštruovanie fázového diagramu nie je také jednoduché (napr. v zliatine CuMg je Cu a Mg v dvojakom stechiometrickom zložení ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$  a  $\text{CuMg}_2$ ))

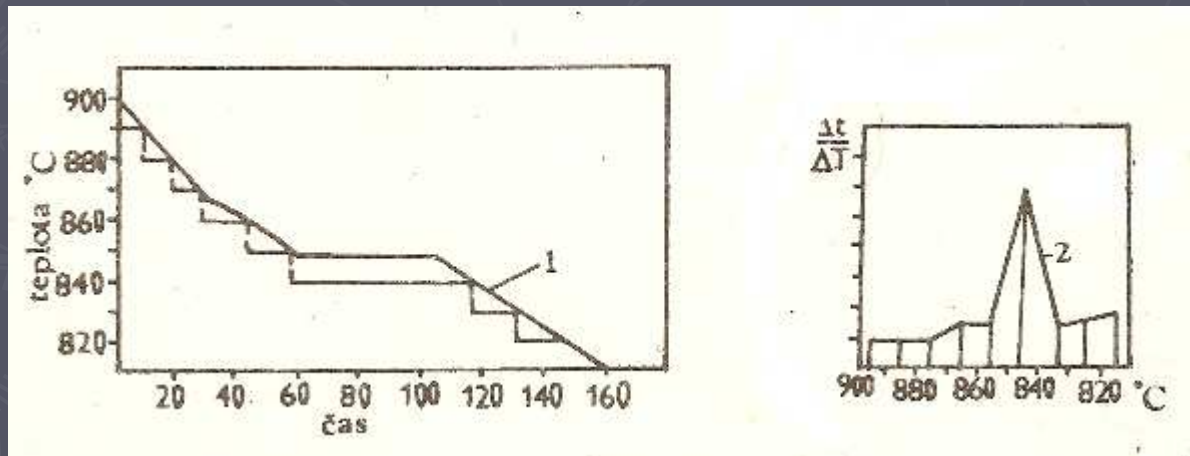


**Obr. 9** Fázový diagram Cu a Mg

- nevýhodou priamej termickej analýzy – na priebeh kriviek má vplyv nerovnomernosť ochladzovania, resp. zohrievania

## Derivačná termická analýza (DTA)

- rýchlostné krivky teplotnej zmeny vzorky  $dT/dt$ , resp. jej reciprokej hodnoty
- tým viac sa približujú skutočnosti, čím menší je teplotný rozdiel pri zostrojovaní kriviek



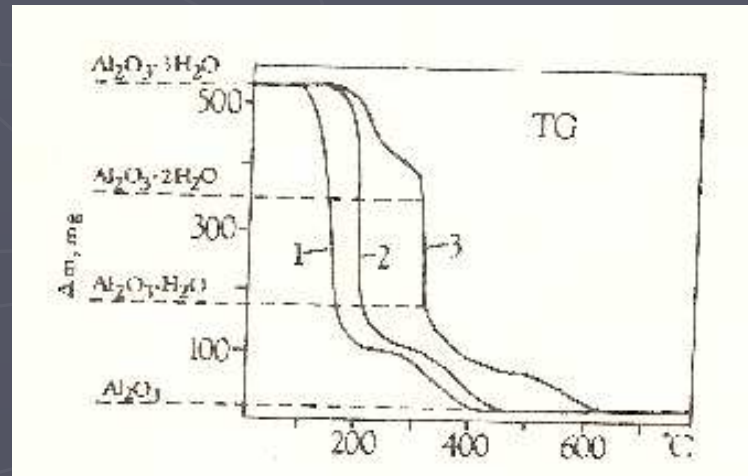
**Obr. 10** Krivka chladnutia (1) na základe ktorej bola zhotovená Osmondova krivka (2)

## Termogravimetria (TG)

- **zmeny hmotnosti vzorky** prebiehajú pri chemických (oxidácia, tepelný rozklad) a fyzikálnych premenách (desorpcia, sublimácia, vyparovanie)
- princíp: kontinuálne meranie zmien hmotnosti vzorky
- prvé termováhy zostrojil Nerst a Riesenfeld (1904) – záznam v podobe čísel
- Brill (1905) – prvá termogravimetrická krivka

### □ typy váhových systémov:

- váhy, ktoré sa otáčajú na brite
- váhy, ktoré sa pohybujú v bode podpery
- pružinové
- torzné



**Obr. 11** TG krivky hydrargilitu merané: 1 – vo vákuu, 2 – pri postupnom izotermickom ohreve (vzduch) 3 – pri konštantnej rýchlosti ohrevu (vo vzduchu)

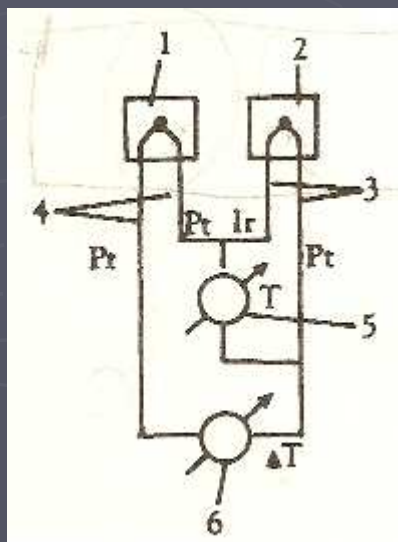


## Diferenčná termická analýza (DTA)

- **dynamická tepelná analytická metóda** – zmeny tepelných efektov počas programovaného ohrevu, resp. chladenia vzorky
- merajú sa teplotné rozdiely medzi skúmanou látkou a inertným materiálom

### Quíz: Aký je rozdiel medzi kalorimetriou a DTA?

Pri kalorimetrickej metóde sa určuje tepelné zafarbenie študovanej látky za statických podmienok.



- u inertnej látky počas chladenia nedochádza k chemickým ani fyzikálnym zmenám!

**Obr. 12** Princíp DTA metódy podľa Roberts-Austena 1 – vzorka, 2 – inertná látka, 3,4 – termočlánky, 5 – T galvanometer, 6 –  $\Delta T$  galvanometer

- **endotermický dej** – topenie, var, sublimácia, desorpcia, zmena magnetických vlastností, zmena modifikácie, chemický rozklad, reakcie v tuhom skupenstve a tavenine
- **exotermický dej** – kryštalizácia, adsorpcia, zmena magnetických vlastností, zmena modifikácie, oxidačný rozklad, reakcie v tuhom skupenstve a v tavenine

## Kvantitatívne a kvalitatívne hodnotenie DTA kriviek

$$\Delta T = \frac{M}{k} \cdot \frac{dH}{dt}$$

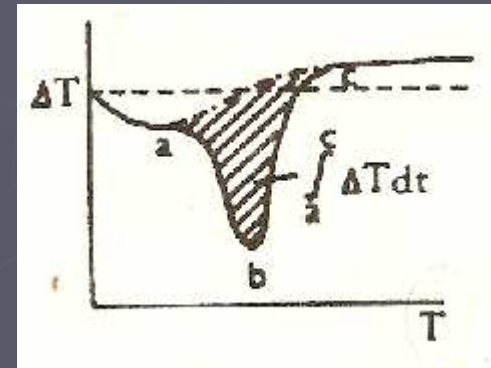
aktívna hmotnosť látky

tepelné množstvo uvoľnené, resp. pohltené pri premene

tepelná vodivosť vzorky = inertného materiálu

$$M = \frac{k}{\Delta H} \int_a^c \Delta T dt$$

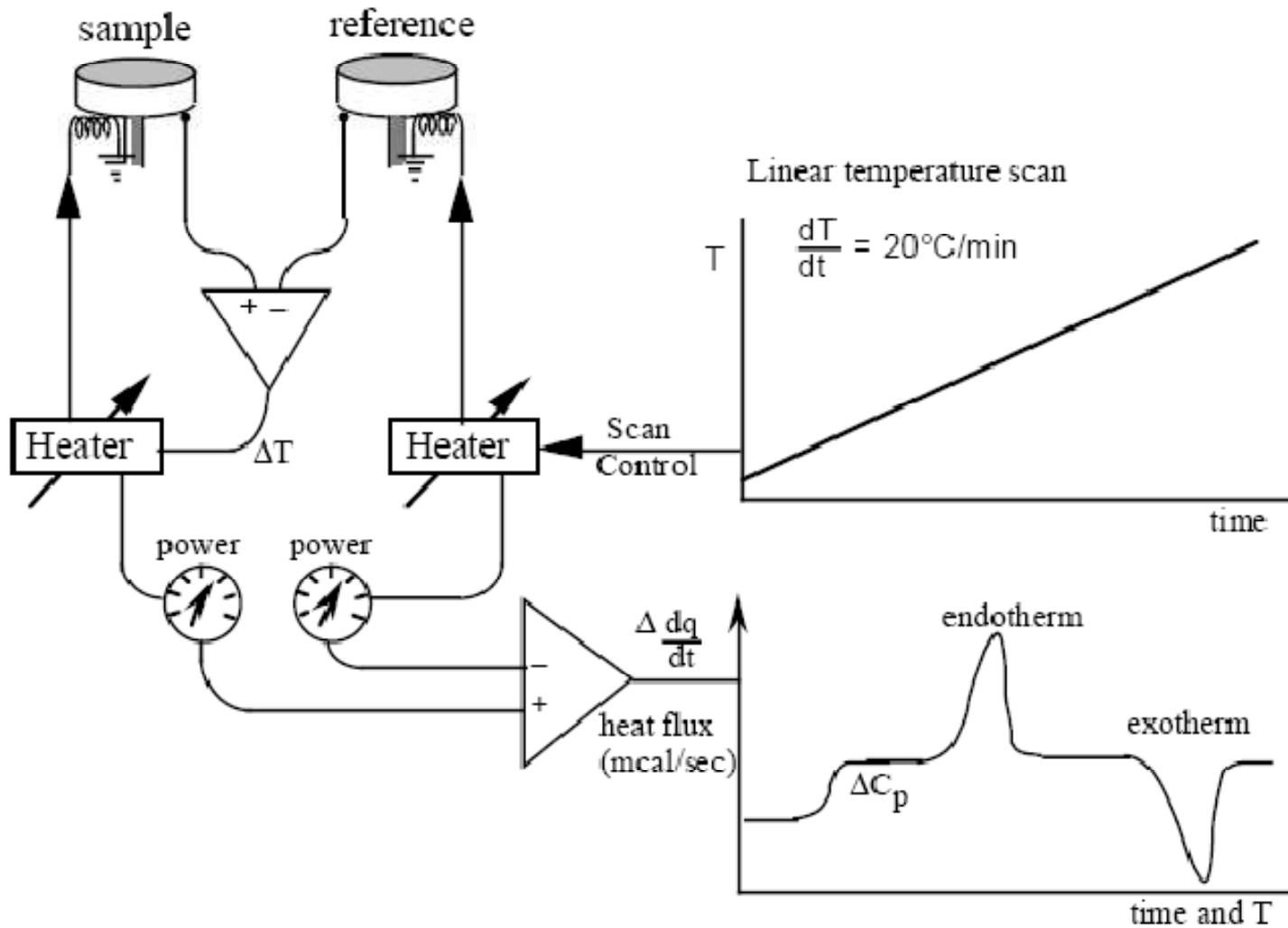
Hmotnosť, množstvo aktívnej zložky alebo uvoľneného tepla je úmerné ploche ohraničenej DTA píkcom a základnou čiarou



**Obr. 13** DTA krivka

- **stanovenie zmeny entalpie:** vedľa skúmanej látky sa zaznamenáva aj DTA krivka takej látky, u ktorej poznáme teplo premeny a z pomeru plochy vzorky a z plochy kalibračnej krivky zistíme veľkosť entalpickej zmeny

## Differential Scanning Calorimetry



$$\Delta \frac{dq}{dt} = \left( \frac{dq}{dt} \right)_{\text{sample}} - \left( \frac{dq}{dt} \right)_{\text{reference}}$$

$$\int \left( \frac{dq}{dt} \right)_{\text{p sample}} dt = \Delta H_{\text{sample}}$$