

## Робота №2. Термічні методи аналізу

**Мета:** вивчення термоаналітичних методів, які використовуються для дослідження хімічних реакцій, фазових і інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла в хімічних сполуках.

### 2.1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ.

Термічні процеси, будь це хімічні реакції, зміна стану або перетворення фази, супроводжуються завжди більш-менш значною зміною внутрішньої теплоємності системи. *Перетворення завжди відбувається з поглинанням тепла - **ендотермічне перетворення** або виділенням тепла - **екзотермічне перетворення***. Ці теплові ефекти можуть бути виявлені методами *термічного аналізу* або *диференційно-термічного аналізу* (ДТА). Перетворення в багатьох випадках пов'язані також зі зміною маси зразка, що може бути, у свою чергу, з великою точністю визначено за допомогою термогравіметричного методу (ТГ).

### 2.2. ІСТОРІЯ ПОЯВИ Й РОЗВИТКУ МЕТОДУ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ РЕЧОВИН

Вихідною точкою появи самого принципу термічного аналізу можна вважати 1887 р. Тоді цей метод був застосований Ле-Шательє для випробовування глинистих мінералів. Невелика кількість глини швидко нагрівалося до температури 1300 К з рівномірною швидкістю. За допомогою вкладеної в пробу термопари й підключеного до її клем гальванометра він спостерігав за тим, як температура проби відповідає темпу нагрівання. Результати виміру були зареєстровані фотографуванням через рівномірні проміжки часу вузької світлової смуги, яка відбивалася на фотопластинку від дзеркала гальванометра.

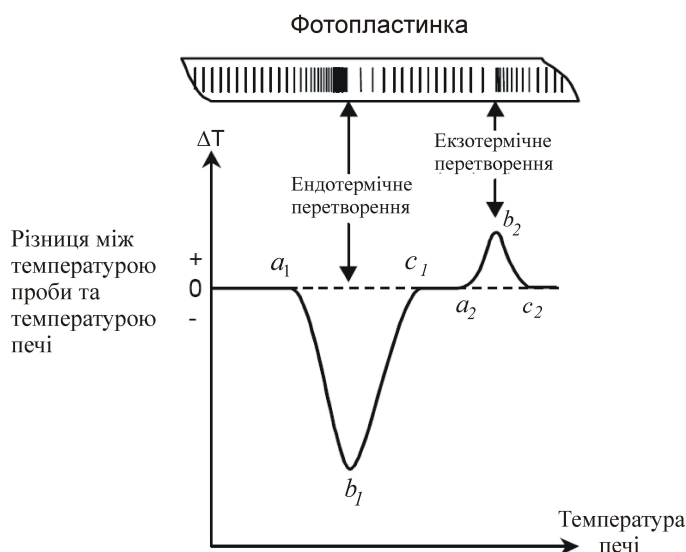


Рис. 1. Метод Ле-Шательє

Відомо, що каолініт ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$ ) – мінерал, з якого складається біла глина, втрачає воду при температурі близько 900 К. Даний процес є *ендотермічним*. Отримані

при розкладанні аморфні продукти кристалізуються з виділенням тепла при температурі близько 1200 К.

Відповідно до зазначених перетворень, на фотопластинці Ле-Шательє (рис. 1) у випадку, коли ніщо не впливало на рівномірне підвищення температури проби, були отримані лінії, розташовані на однаковій відстані одна від іншої. Однак при втраті каолінітом структурної води (поглинання тепла) лінії згустилися, а при кристалізації продукту, що відбувається з виділенням тепла, вони з'явилися на більших відстанях одна від іншої. З густоти ліній Ле-Шательє міг зробити наближений висновок про відносний вміст каолініту в глині.

Принцип вимірювання приладів, що використовуються у цей час для термічного аналізу, трохи відрізняється від простого методу Ле-Шательє. У сучасній апаратурі вимірювання ентальпії проби здійснюється за так званою “диференціальною схемою”, запропонованою Аустином і вдосконаленою Хоулдсворсом і Каббом у 1923 р.

### 2.3. ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Вимірювальна частина приладів для термічного аналізу за методом ДТА складається звичайно із трьох термопар (рис. 2). Однією з них (термопара №3) вимірюється температура печі, а іншими двома термопарами, включеними назустріч одна одній, різниця температур між пічкою та пробю вимірюється за допомогою високочутливого гальванометра. Проба, що досліджується, вміщується в один із трьох отворів блоку тримача проби і в неї вкладається спай першої термопари. Спаї другої й третьої термопар, що вимірюють температуру печі, оточують інертною речовиною, в якій не відбувається ніяких змін під впливом тепла, але яка створює умови теплопередачі, майже тотожні умовам, у яких перебуває досліджувана речовина.

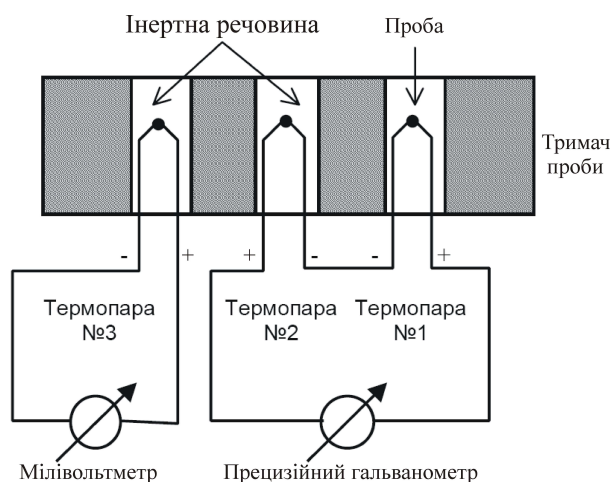


Рис. 2. Диференціальна схема термічного аналізу

Тримач проби нагрівається за допомогою регульованої електричної печі. За такою схемою, при рівномірному збільшенні температури тримача, температура проби й інертної речовини рівномірно підвищується доти, поки в досліджуваній речовині не почнеться хімічна реакція або інше перетворення з тепловим ефектом. З цього моменту, в залежності від типу реакції (екзотермічна чи ендотермічна) починається, відповідно, підвищення або зниження температури проби.

Таким чином, різниця потенціалів між полюсами першої термопари залишиться незмінною або ж почне підвищуватися швидкими темпами. Оскільки ця різниця не буде компенсуватися напругою другої термопари, що рівномірно збільшується, гальванометр дасть покази, які за знаком і величиною відповідають різниці температур.

Якщо покази гальванометра знімати в залежності від температури, яка вимірюється за допомогою мілівольтметра (наприклад, через кожні 5 або 10 К), і отримані таким чином дані зображати графічно, то одержані криві будуть подібними графіку, приведеному на

рис. 1. По осі ординат відкладена різниця температур (пропорційна відхиленню гальванометра), яка спостерігається між пробою і інертною речовиною. По осі абсцис відкладено час, пропорційний температурі в печі в тому випадку, якщо температура останньої збільшувалася рівномірно за часом. Пряма горизонтальна частина кривої та її додаткова відзначена пунктирною лінією ділянка є основною лінією, що була б отримана, якби в досліджуваній речовині не відбувалося ніякого термічного перетворення. Криві ДТА умовно будують так, що ендотермічний максимум відкладають від основної лінії вниз, а екзотермічний максимум – вгору. Мінімумом кривої вважається найбільш наближена до основної лінії точка між двома ендотермічними або екзотермічними процесами, які супроводжують або перекривають один одного. У тому випадку, якщо реакції сильно перекривають одна одну, можливо, що на кривій мінімум не виявиться, а з'явиться тільки точка перегину. Термічні перетворення характеризують як піковими температурними значеннями (точка *b* на рис. 1), іншими словами, температурою, при якій швидкість процесу досягає максимального значення, так і температурами початку (точка *a*) і кінця термічного (точка *c*) процесу.

Криві ДТА на практиці реєструються автоматично. З термопар сигнал різниці подається на який-небудь пристрій, що реєструє, фіксуючи його величину через певний часовий інтервал. Градування термограми відбувається, звичайно, за температурною, що вимірюється в інертному матеріалі й фіксується тим же реєстром. Описаний вище класичний варіант апарату для ДТА поряд з іншими, більше сучасними типами, широко застосовується ще й сьогодні, хоча правильність принципу виміру в нього досить сумнівна. Слід зазначити, що пікові значення температури, вимірювані апаратом даного типу, не є дійсними температурами перетворення, а є температурою інертної речовини в той момент, коли швидкість перетворення в пробі досягає свого максимуму. На зазначену помилку методу звернули увагу Берг, Сміт і Баршед. Ідея ж виміру температури в самому досліджуваному матеріалі довгий час залишалася нереалізованою.

З самого початку створення цього методу фахівці прагнули використовувати криві ДТА для визначення кількісних співвідношень. Кількісні оцінки кривих ДТА науково обґрунтовувалися дослідниками Шпейлом, Беркелгаммером, Паском і Девисом, а спроби вдосконалення методу знайшли відбиття в роботах Керра й Купа, Баршеда, Берга, Фельдварине, Клибурски й багатьома іншими. Спочатку дослідники шукали надійні залежності між висотою піка кривої ДТА й вмістом шуканого компонента в пробі. Підставою для кількісної оцінки на цей час є площа, обмежена кривими й основною лінією. Такий метод кількісної оцінки є правильним, але досить неточним і скрутним. На практиці виявляється, що кількісна оцінка кривих ДТА цим методом може бути зроблена лише з точністю, що не перевищує  $5\div 10\%$ . Підвищити точність кількісного визначення теплового ефекту можна, збільшивши точність визначення різниці температур між пробою і інертною речовиною. На практиці це досягається заміною термопар №1 і №2 (див. рис. 2) на блоки термопар, які збільшують сигнал на реєструючому різницю температур приладі й тим самим підвищують точність її визначення. Розвиток методу ДТА в напрямку підвищення точності кількісного визначення теплових ефектів привело до створення нового методу дослідження – *диференціальної скануючої калориметрії* (ДСК).

## 2.4. ТЕРМОГРАВІМЕТРІЯ

Поряд з методом диференційно-термічного аналізу речовин активно розвивалася й інша гілка термічного аналізу – *метод термогравіметрії*. За допомогою останнього можна з високим ступенем точності простежити за зміною маси проби при підвищенні температури.

Термогравіметрія – це розвиток методу дослідження, що полягає у вимірі зміни маси зразків при нагріванні. Первісну схему методу можна представити в такий спосіб: пробу нагрівали до певної температури, потім охолоджували, а після охолодження

зважували з аналітичною точністю. Процес повторювали циклічно, щораз збільшуючи температуру. Якщо результати зважування, що стосуються окремих температурних значень, представити в координатах температура – маса зразка й з'єднати отримані точки, то вийде крива, яка має назву **термогравіметрична крива** (ТГ).

Описаний метод є винятково тривалим і неточним, але застосовується й сьогодні, наприклад при аналітичному визначенні втрати маси при прожарюванні речовини. Значно швидше й точніше проводити виміри за допомогою **термотерезів**, що безупинно реєструють зміну маси проби.

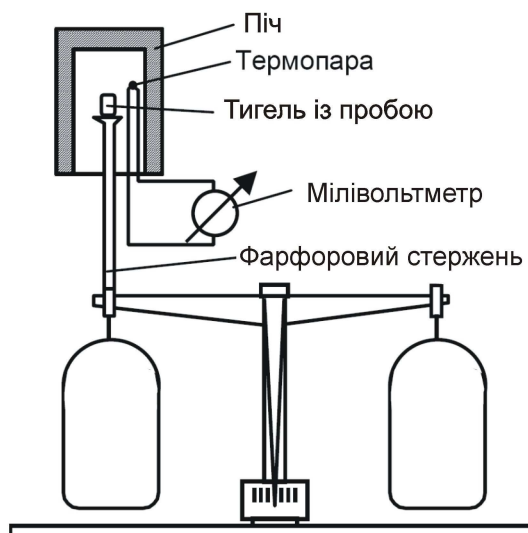


Рис. 3. Термотерези

Принцип роботи термотерез наступний. Пробу поміщають у тигель (рис. 3), що опирається на коромисло терез. Потім тигель нагрівають в електричній печі так, щоб його температура рівномірно підвищувалася. Температура печі вимірюється за допомогою термопари, що перебуває в ній, до кінців якої підключений мілівольтметр, і час від часу (наприклад, кожні 5...10 К) маса зразка фіксується.

Графічно зображені результати виміру дають термогравіметричну криву (рис. 4). Якщо зміна маси реєструється автоматично, крива ТГ будується в залежності не від

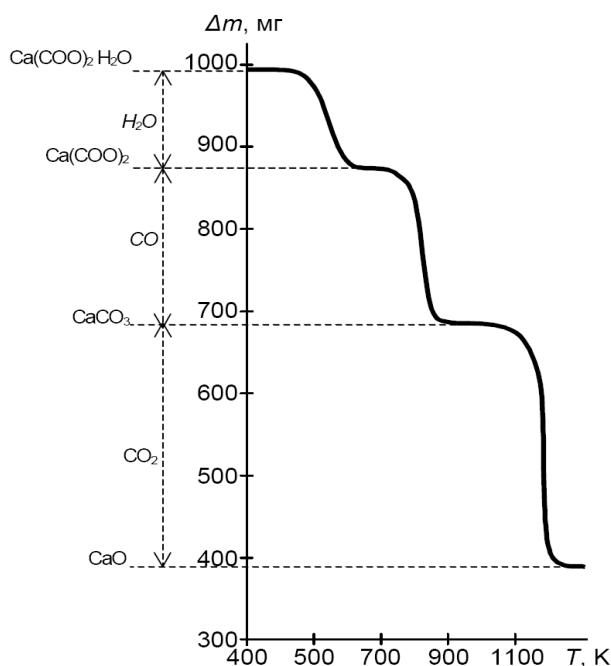


Рис. 4. Термогравіметрична крива

температури, а від часу, однак така заміна осі абсцис оборотна, якщо одночасно фіксується й залежність температури в печі від часу. Найбільше просто заміна осі абсцис

здійснюється в тому випадку, коли підвищення температури в печі відбувається рівномірно за часом. На підставі кривої ТГ можна судити про те, яким чином змінювалася при нагріванні маса проби, наприклад, при яких температурах і на скільки міліграмів змінилася маса проби осаду ацетату кальцію, а отже, при яких температурах відбувалися хімічні перетворення  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ .

Ступінь зміни маси визначається залежно від типу термотерез з точністю, приблизно, від 0,5 до 0,1 %, тому на підставі результатів виміру можна робити досить точні стехіометричні розрахунки.

Принцип виміру в методі ДТА й пристрій відповідного приладу досить прості. Можливо, цим пояснюється те, що вони протягом тривалого часу застосовувалися дослідниками майже без змін. Зате конструкція термотерез постійно модифікувалася. Зокрема, були запропоновані конструкції, що використовують різні хитрощі для подавлення коливань терез, а також конструкції, що дозволяють автоматично реєструвати зміну маси. Перший екземпляр термотерез сконструював японський дослідник Гонда в 1915 р. Згодом багато дослідників йшли шляхом удосконалення саме його конструкції. Серед використовуваних у цей час є терези, що качаються по призмах, терези з підвішеним коромислом, терези з гальмуючою ниткою, терези пружинного типу, терези, з рідинним, повітряним або електромагнітним загасанням. Але жодному із численних типів не можна віддати безумовна перевагу.

## 2.5. ДЕРИВАТИВНА ТЕРМОГРАВІМЕТРІЯ

Скрутність виконання оцінки термогравіметричних кривих змусила Ф. Паулика, І. Паулика й Л. Эрдеї в 1954 р. приступити до розробки методу *деривативної термогравіметрії* (ДТГ). Учені виходили не із принципу диференціального вирішення питання, а із принципу обчислювальних методів виміру. Спочатку вони спробували виконати графічне диференціювання кривої ТГ. Були встановлені значення зміни маси між окремими, по можливості найбільш густо розташованими й розбитими на строго рівномірні проміжки часу точками кривої ТГ. Отримані в такий спосіб значення зміни маси відкладалися на новому графіку паралельно ординаті системи у відповідних точках часу, вимірених по абсцисі, а побудовані зазначеним способом точки з'єднувалися лінією.

Графічне диференціювання, однак, виявилось при тім рівні розвитку ЕОМ винятково скрутним і неточним. Тому для інструментального визначення похідної кривої ТГ винахідники сконструювали установку, що працює на принципі індукції.

З коромисла термотерез одна чашка була вилучена й замість неї підвішена котушка з великою кількістю витків, яка поміщалася в гомогенне поле двох підковоподібних постійних магнітів і підключалася до клем гальванометра високої чутливості.

Очевидно, що за допомогою зазначеного простого пристрою можна точно визначити поряд із кривою ТГ її похідну (швидкість відхилення терез). Якщо терези вийшли зі стану рівноваги, то разом з ними рухається й котушка, витки якої перетинаються силовими лініями магніту. Як наслідок, у котушці виникає струм, сила якого пропорційна швидкості руху. Зміна сили індукованого струму фіксується відхиленням гальванометра.

Проведені випробування такої конструкції показали, що тлумачення основної кривої значно полегшується одночасним записом *деривативної термогравіметричної кривої* (ДТГ). Аналіз останньої дає більш повну й правильну картину термічних перетворень, що відбуваються в пробі. Якщо процеси, що проходять один за одним, на термогравіметричній кривій змішуються, то на деривативній вони чітко розділені.

## 2.6. ДЕРИВАТОГРАФІЯ

За допомогою методу ДТА легко встановити напрямок і величину зміни ентальпії, пов'язаної з хімічними реакціями й іншими процесами, що відбуваються в досліджуваній речовині під впливом тепла. З іншого боку, за допомогою методу ТГ можна з високим ступенем точності визначити характер і величину зміни маси проби з ростом температури. На підставі кривої ТГ можна також робити стехіометричні розрахунки або обчислення процентного вмісту. Виходячи з перерахованих можливостей згаданих методів виникла ідея їхнього одночасного використання для вивчення перетворень у речовині, що відбуваються в процесі підвищення температур. Апарат, у якому були сполучені різні варіанти термічного методу аналізу – ДТА, ТГ, ДТГ, одержав назву *дериватографа*.

## 2.7. ПРИНЦИП РОБОТИ Й БУДОВА ДЕРИВАТОГРАФА

У 1955 р. Паулик, Паулик і Эрдеї запропонували конструкцію апарата для складного термічного аналізу, за допомогою якого всередині однієї проби вимірювалася температура, і, одночасно, вимірювалися зміна маси, швидкість зміни маси й зміна ентальпії досліджуваної речовини. Пізніше в апарат була додана можливість проведення квазіізотермічних і квазіізобарних ТГ досліджень до температур 1300 К. Схематично пристрій нового апарата, названого *дериватографом*, наведено на рис. 5.

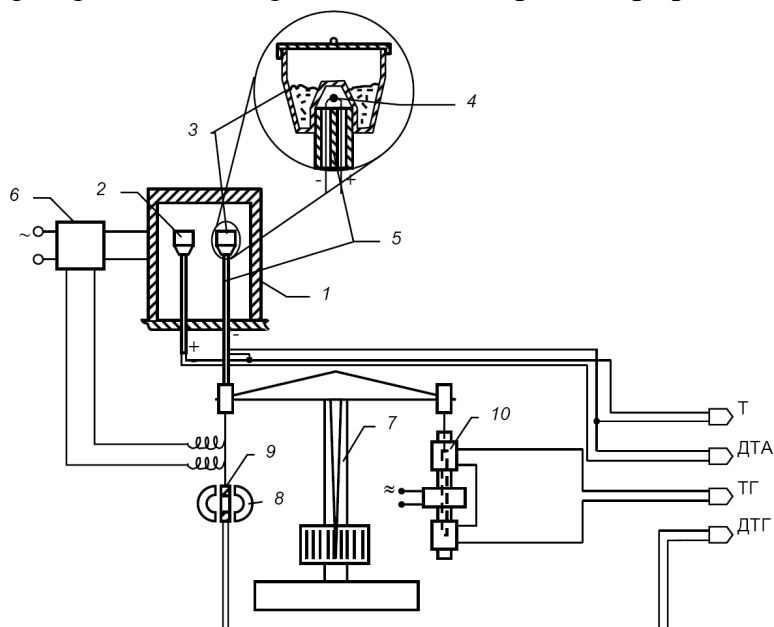


Рис. 5. Принципова схема дериватографа: 1 – піч; 2 – тримач інертної речовини; 3 – тримач проби; 4 – термопара; 5 – керамічна трубка; 6 – регулятор нагрівання; 7 – терези; 8 – магніт; 9 – котушка; 10 – диференціальний трансформатор перетворення ТГ

Установка працює автоматично. Криві, що характеризують спостережувані зміни (криві ДТГ, ТГ, ДТА), записуються універсальним мікрровольтовим реєстратором. Сигнал ТГ, що відповідає зміні маси зразка, у запропонованій схемі виробляється диференціальним трансформатором, прикріпленим до другого коромисла терезів (див. рис. 5). Швидкість зміни маси вимірюється за допомогою котушки з високим числом витків, підвішеної до коромисла терезів і рухається в гомогенному полі постійного магніту. Силе поле магніту наводить у котушці, що рухається, струм, сила якого пропорційна відхиленню коромисла терезів. Фіксація напруги на клемі котушки й дає криву деривативної термогравіметрії (ДТГ). Вимір теплових ефектів, що відбуваються в пробі речовини при хімічних і фізичних перетвореннях, відбувається так само, як і в класичній установці для диференційно-термічного аналізу. Конструкція тигля, що містить пробу, зображена на рис. 5. Дно його має впадину, для того, щоб точка спаю термопари, просунута в подвійний отвір порцелянового стержня-тримача тигля, могла розташуватися всередині зразка. Якщо ця термопара включена назустріч іншій, розташованій у центрі тигля, заповненого інертною речовиною, то вимір напруги на вільних кінцях термопар дає

можливість побудувати криву ДТА. Приклад кривих ДТА, ДТГ, ТГ, що знімаються за допомогою дериватографа, наведено на рис. 6.

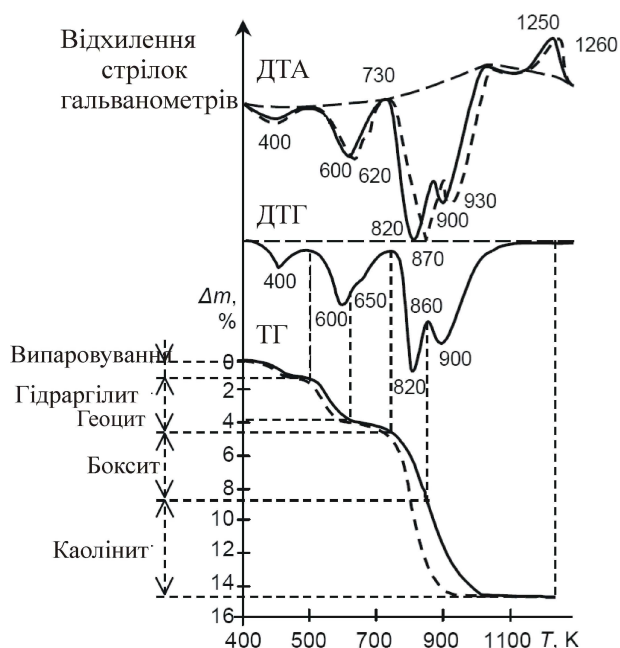


Рис. 6. Зіставлення результатів розрізнених і сполучених досліджень

Квазіізотермічний режим роботи дериватографа створюється за допомогою регулятора нагріву, підключеного до котушки термотерезів (див. рис. 5). Таким чином, нагріванням управляє сигнал ДТГ. Цей режим роботи забезпечує набагато більшу селективність методу. Крім того, вид кривих при такому режимі роботи дериватографа практично не залежить від умов дослідження (у випадку використання ізобарного тигля). Квазіізотермічний режим забезпечується наступною послідовністю операцій: 1) швидке підвищення температури проби до початку зміни маси; 2) укрив повільне збільшення температури (з постійною швидкістю) до закінчення перетворення, що відбувається зі зміною маси проби. Операції 1) і 2) повторюються доти, доки температура в печі не досягне максимального значення. Переваги такого підходу ілюструються рис. 7.

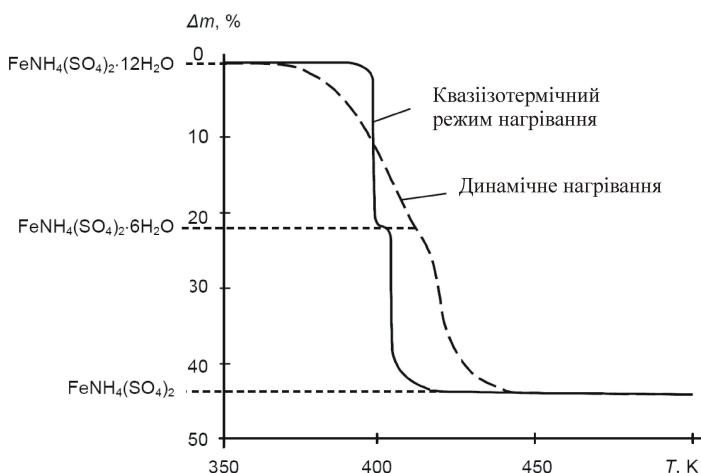


Рис. 7. Зіставлення результатів ТГ (штрихова лінія) і квазіізотермічних (суцільна крива) досліджень

Використання квазіізотермічного режиму роботи дозволяє визначити порядок проходження процесів, пов'язаних зі зміною маси речовини, і судити про кінетику й механізм цих процесів, що важко зробити у випадку неізотермічного (рівномірного) нагрівання зразка.

## 2.8. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ

Для проведення термогравіметричних вимірювань необхідно:

- зважити тигель без зразка та з зразком. Визначити вихідну масу досліджуваного порошку,
  - закріпити тигель із досліджуваною речовиною на тримачі термопари,
  - помістити тигель у піч, для чого включити тумблер на приладі й переконалися, що піч опустилася на необхідну глибину, про що буде свідчити загоряння лампочки,  
- **установити на приладі ручки в положення**,
  - включити самописець,
  - **тумблером включити нагрівання печі.**
- Після цього зробити запис термогравітограми.

### З а в д а н н я

1. Провести термогравіметричне дослідження гідроокису кальцію, забрудненого карбонатом кальцію.
2. Визначити температури розкладу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{CaCO}_3$ .
3. Визначити втрату маси в процесі нагрівання зразка й розрахувати ступінь забруднення гідроокису кальцію карбонатом кальцію.

### К о н т р о л ь н і   п и т а н н я

1. У чому полягає метод диференційно-термічного аналізу?
2. Що таке термогравіметрія?
3. Для чого потрібна диференційна термогравіметрія?
4. Принцип роботи й будова дериватографа.

### Л і т е р а т у р а

- Уэндлан У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.  
Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.  
Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987.  
Гесс Г. И. Термохимические исследования. Л.: Изд-во АН СССР, 1958.  
Труды Первого совещания по термографии /Под ред. Л. Г. Берга. М.: Наука, 1953.  
Аграпович Г. И., Кориунов Ю. Н., Ляликов Ю. С. Справочник по физико-химическим ме-тодам анализа веществ. Л.: Судостроение, 1979.