

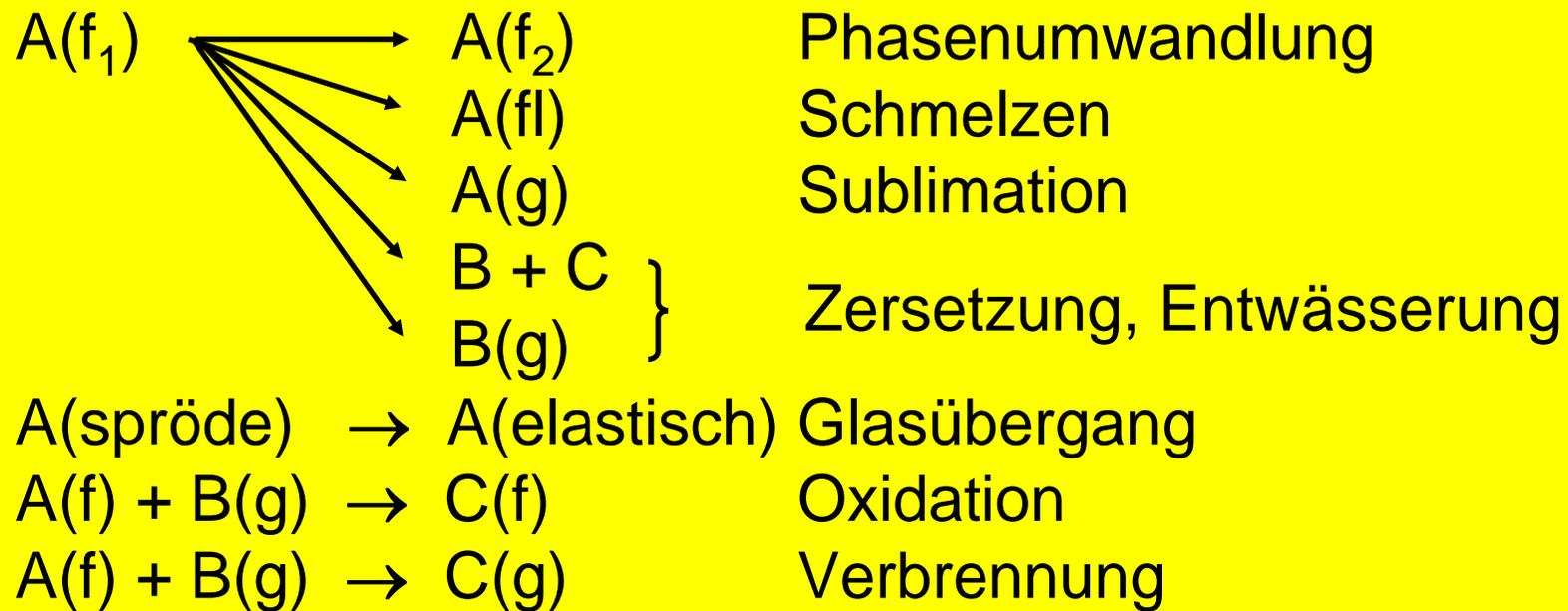
Thermische Analyse

Was ist Thermische Analyse?

Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz- und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird (nach ICTA bzw. DIN 51005).

Thermische Analyse

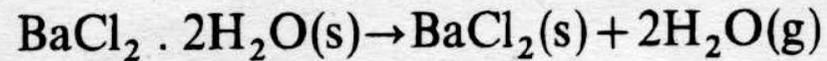
Die wichtigsten thermischen Prozesse



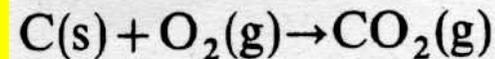
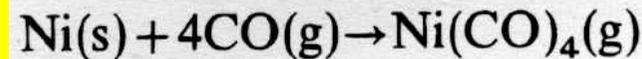
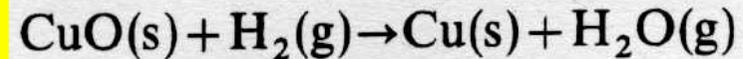
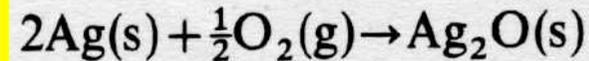
Thermische Analyse

Thermische Reaktionen

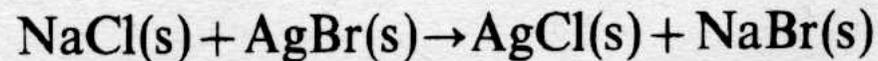
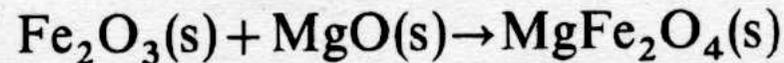
Zersetzungsreaktionen



Gasreaktionen



Festkörperreaktionen



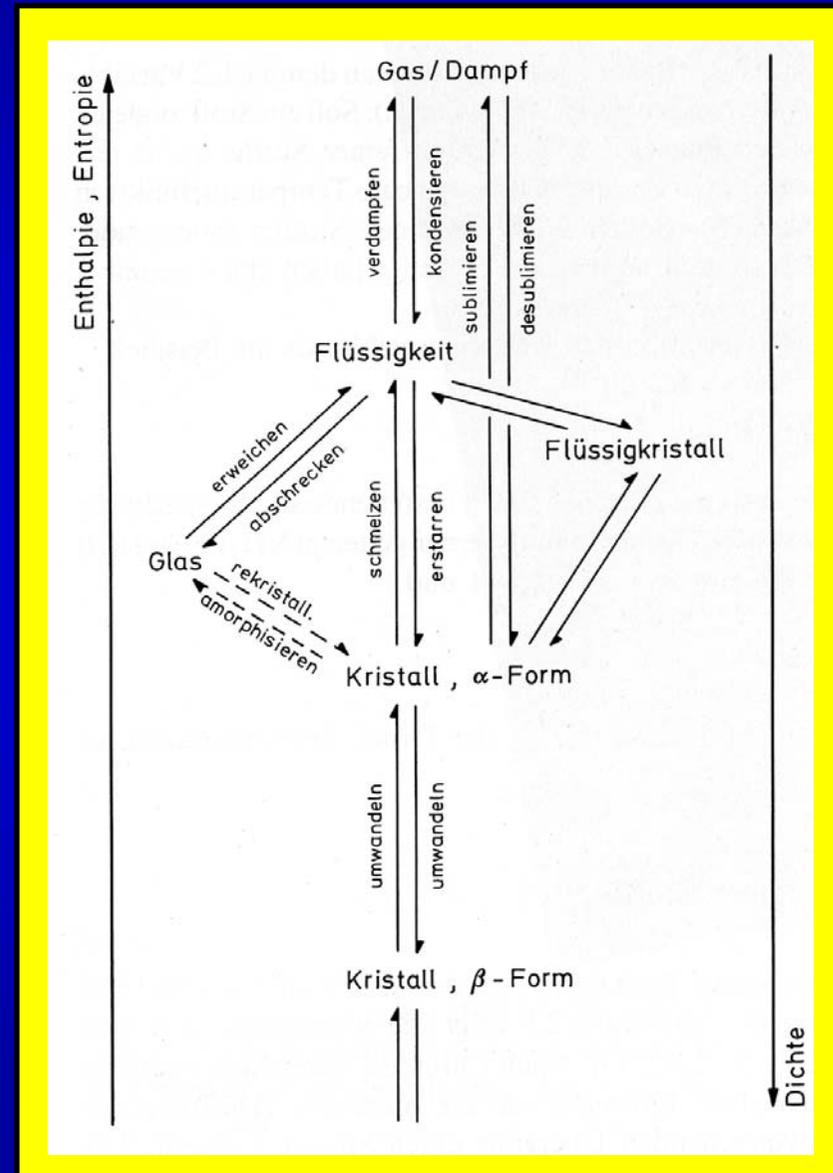
Thermische Analyse

Phasenumwandlungen

Phasenumwandlungen können 1. oder höherer Ordnung sein. Die Ordnung entspricht nach *Ehrenfest* der kleinsten Ableitung der Gibbs-Energie G nach einer intensiven Zustandsgröße (T , p etc.), die unstetig ist (z.B. einen Sprung aufweist).

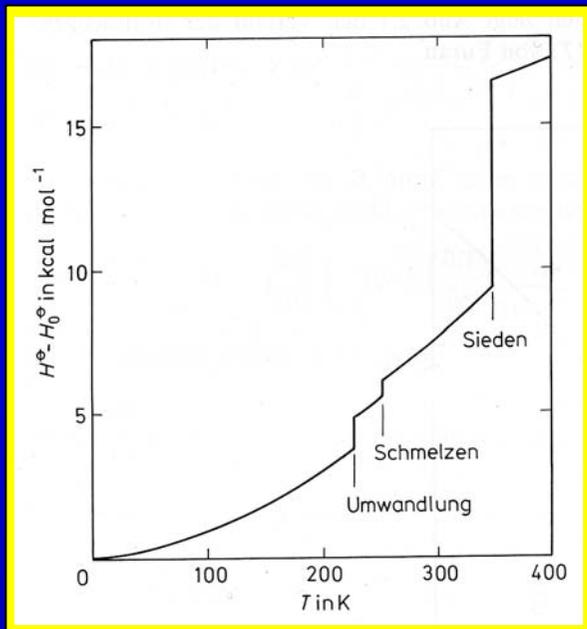
1. Ordng. (z.B. Verdampfen, Schmelzen):
 G stetig, S , V , H , C_p , α , X unstetig.
2. Ordng. (z.B. Glasübergang, magn. U.:
 G und $(dG/dT)_h$ und $(dG/dh)_T$ stetig,
spez. Wärme c_p , Suszeptibilität x unst.

Heute spricht man von *kontinuierlichen* und *diskontinuierlichen* Phasenübergängen

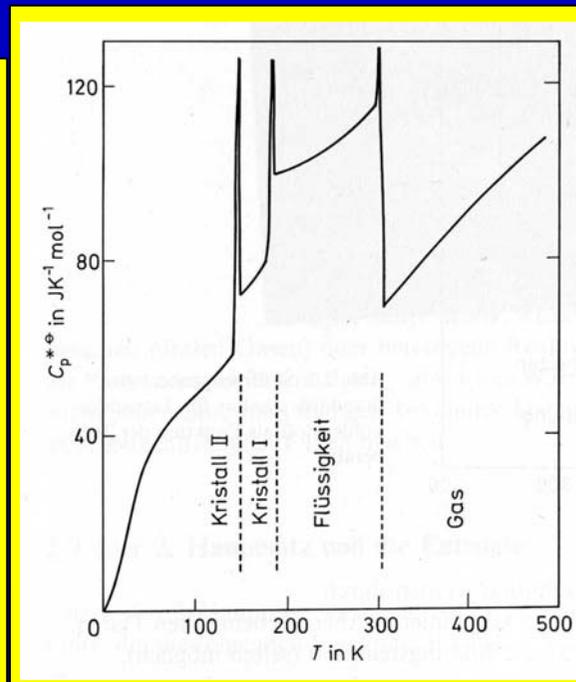


Thermische Analyse

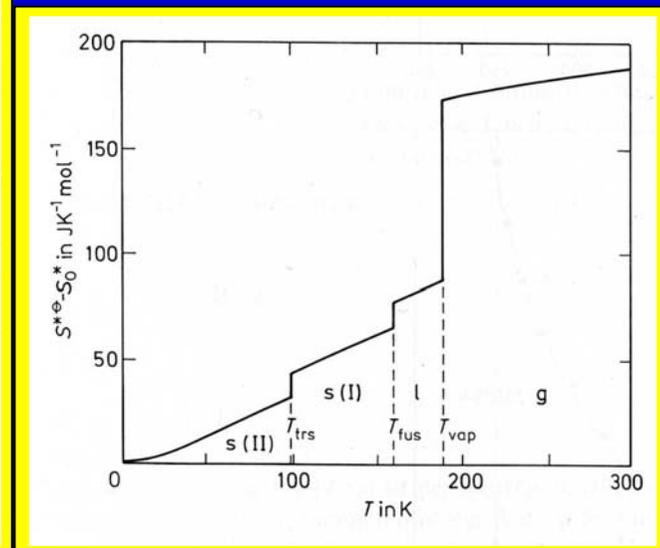
Verlauf von Enthalpie $H-H_0$, Wärmekapazität C_p und Entropie S als Funktion der Temperatur T bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung.



Standardenthalpie
von CCl_4 vs. T



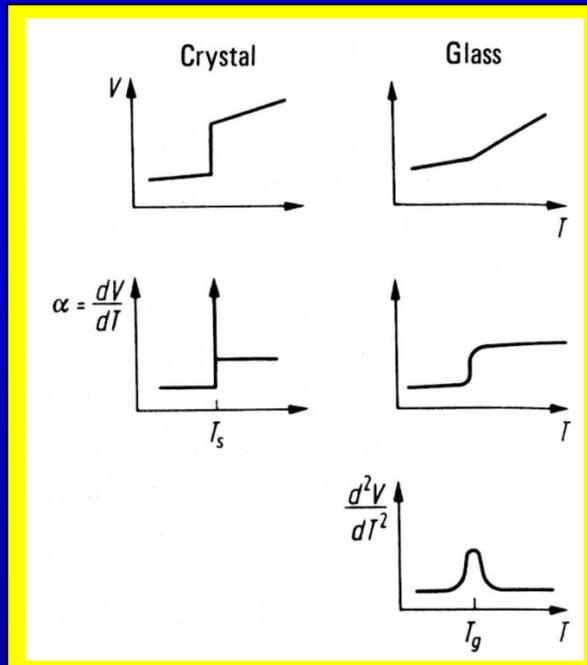
Wärmekapazität
von Furan vs. T



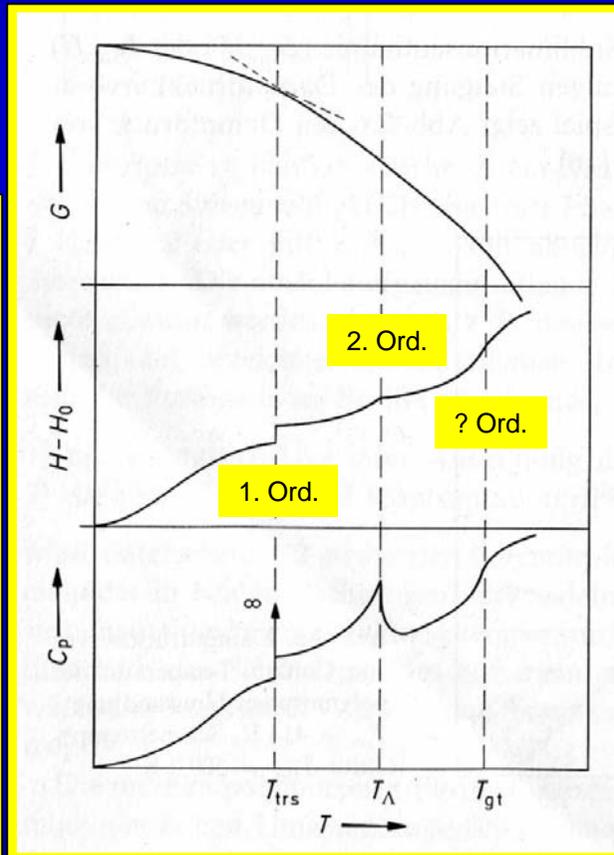
Entropie
von HCl vs. T

Thermische Analyse

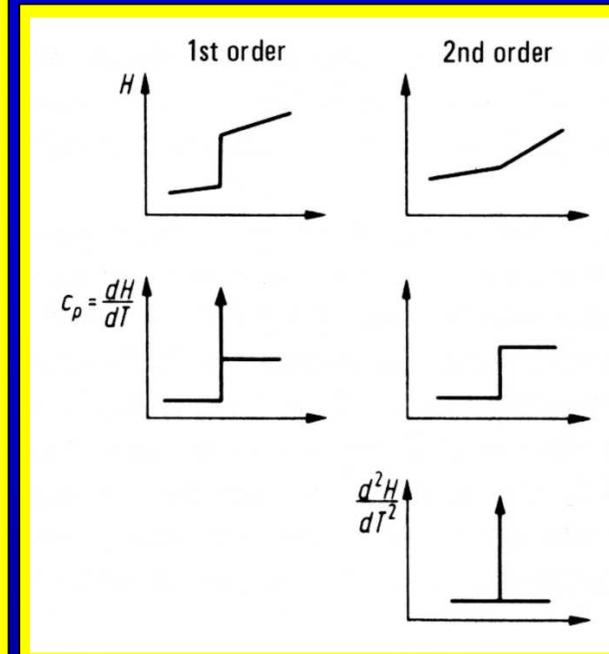
Verlauf verschiedener Zustandsfunktionen mit der Temperatur für verschiedene Phasen und Phasenumwandlungstypen



Volumenänderung



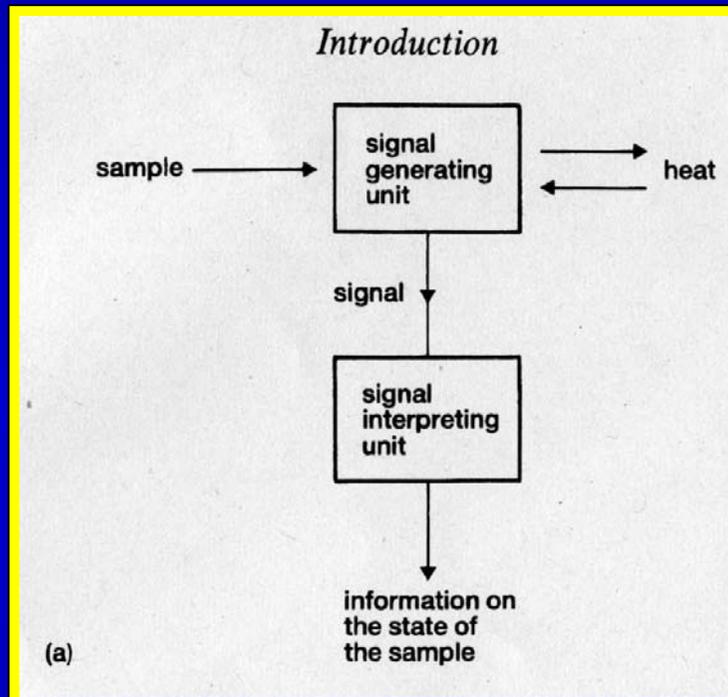
Phasenumwandlungen
1. und höherer Ordnung



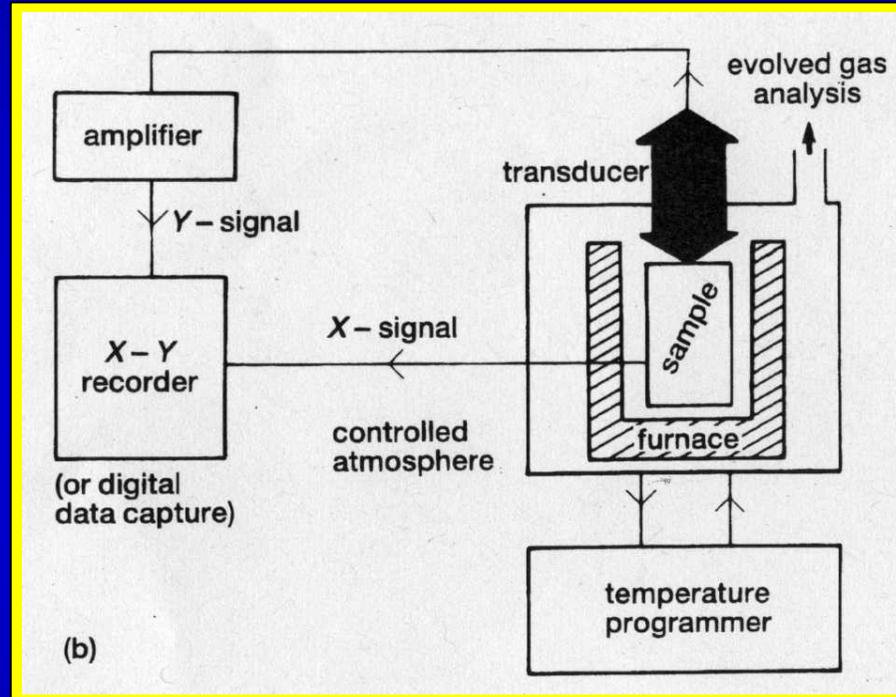
Enthalpieänderung

Thermische Analyse

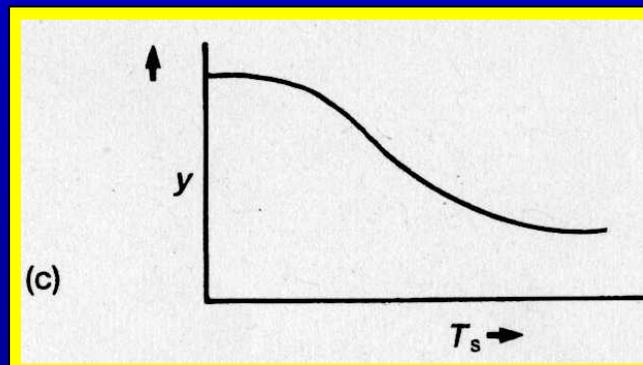
Prinzip der Thermoanalyse



a) TA-Prinzip



b) Instrument



c) Meßsignal

Thermische Analyse

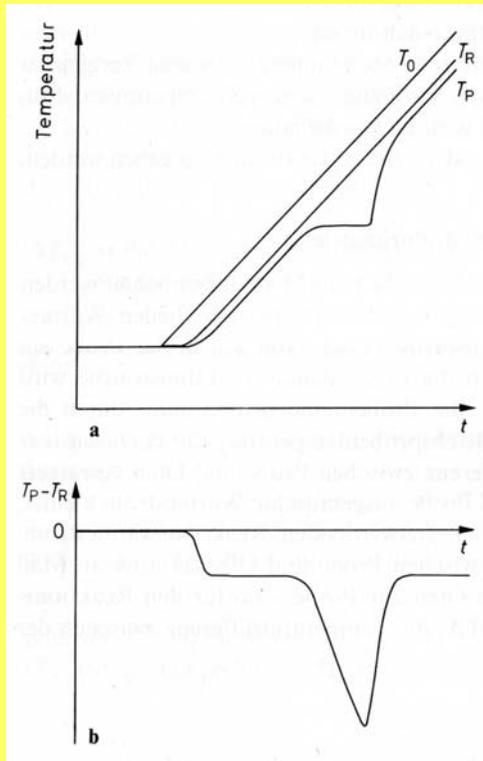
Die wichtigsten Methoden

Eigenschaft	Technik	Abkürzung
Temperatur	Differenzthermoanalyse	DTA
Wärmestrom, Enthalpie	Differenz-Scanning-Kalorimetrie	DSC
Masse (+ IR, MS, UV)	Thermogravimetrie (+ Charakterisierung)	TG
Längenausdehnung	Dilatometrie, Thermomechan. Analyse	TMA

Thermooptische Analyse, Thermomikroskopie, Thermophotometrie, Thermomagnetometrie, Thermoelektrometrie, Thermosonimetrie, Emissionsgast-, Emanationsthermoanalyse, Heizröntgen-Methoden

DTA

Differenzthermoanalyse Prinzip der Messung



Probe und inerte Vergleichsprobe werden einem Temperaturprogramm $T = f(t)$ unterworfen und $T_P(T)$, $T_R(T)$ und $\Delta T(T) = T_P(T) - T_R(T)$ gemessen und gegen T bzw. die Zeit t aufgetragen (dazu ist Kalibrierung erforderlich).

Endotherme Effekte (z.B. Schmelzen) werden nach oben, exotherme Effekte (z.B. Kristallisat.) nach unten aufgetragen (DIN 51005).

Gebräuchliche Aufheizraten: 2-20 K/Min.
Schmelzpunkt hängt nicht von Heizrate ab,
Reaktionstemperaturen hängen von Heizrate ab
Peakanfangs-(Onset-)temperatur ist „richtig“

DTA

Differenzthermoanalyse Meßgerät

Einfachste und meistverwendete TA-Technik

Verwendet für:
Schmelzprozesse
Rekristallisation
Verbindungsbildung
Zersetzung
Phasenübergänge
Phasendiagramme

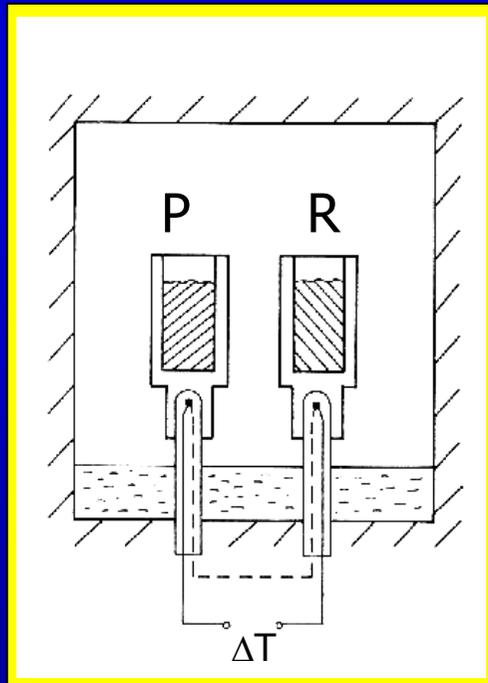


DTA

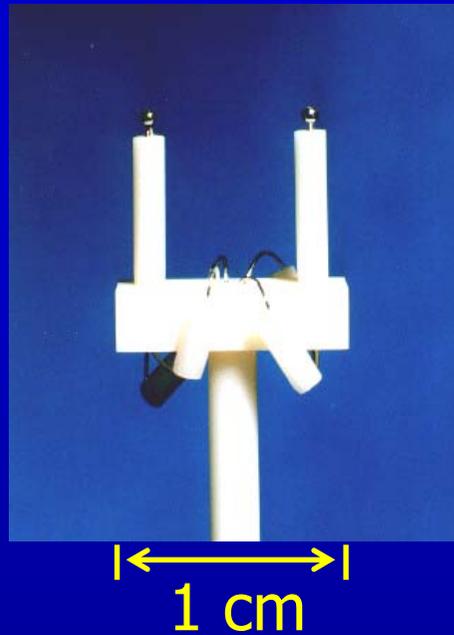
Differenzthermoanalyse

Meßkopf (Differenzschaltung der Thermoelemente) und Meßprogramm

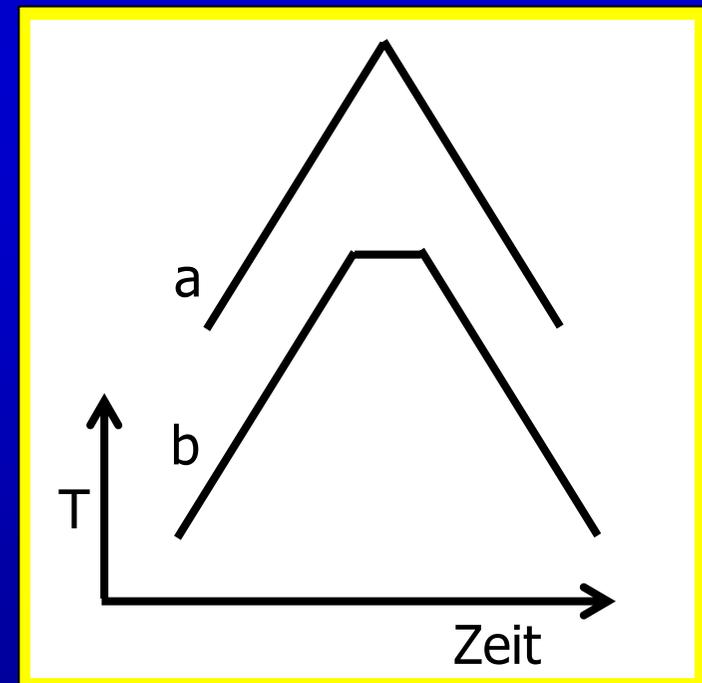
Schema



Meßkopf

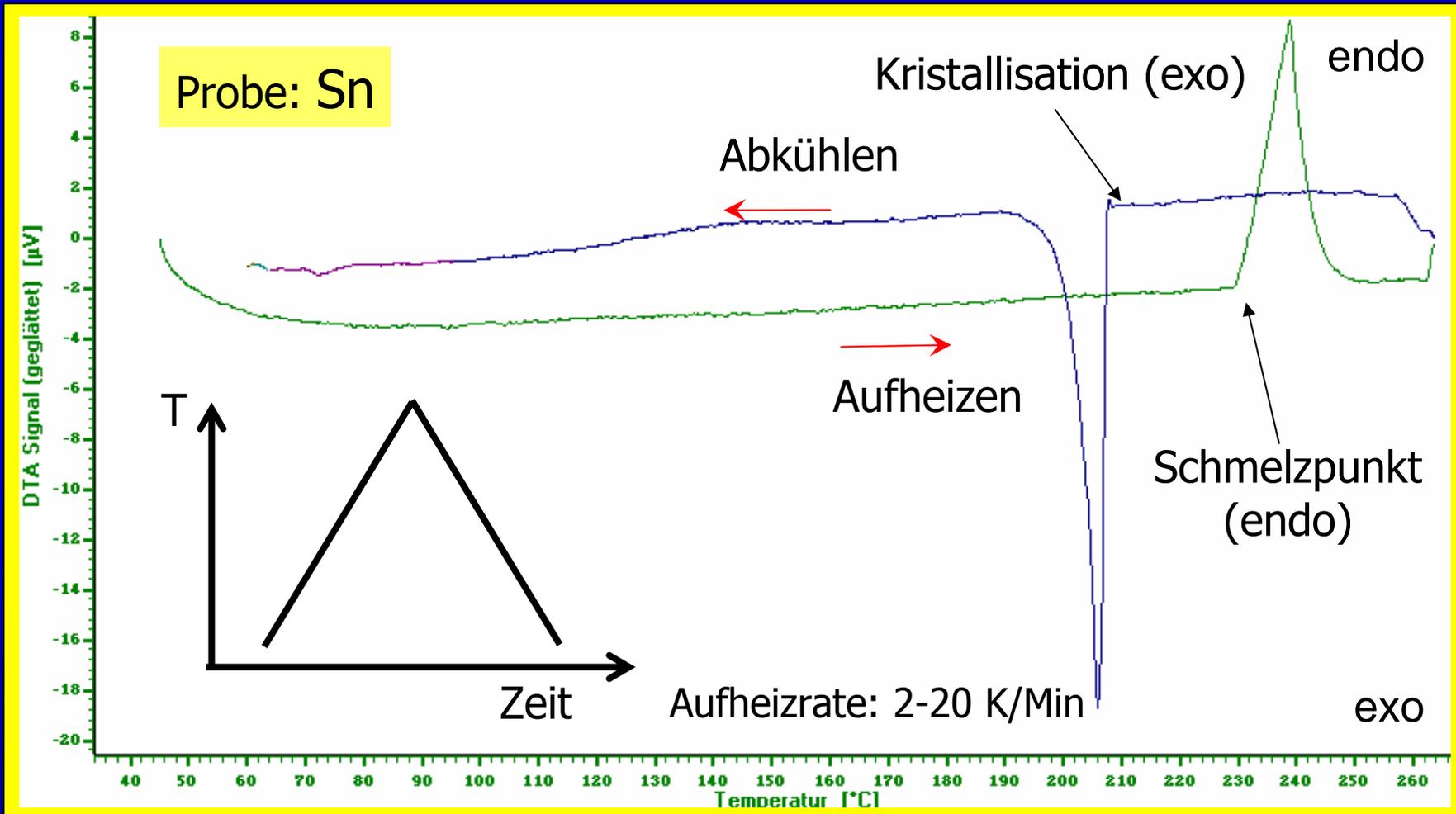


Temperatur-
Programme



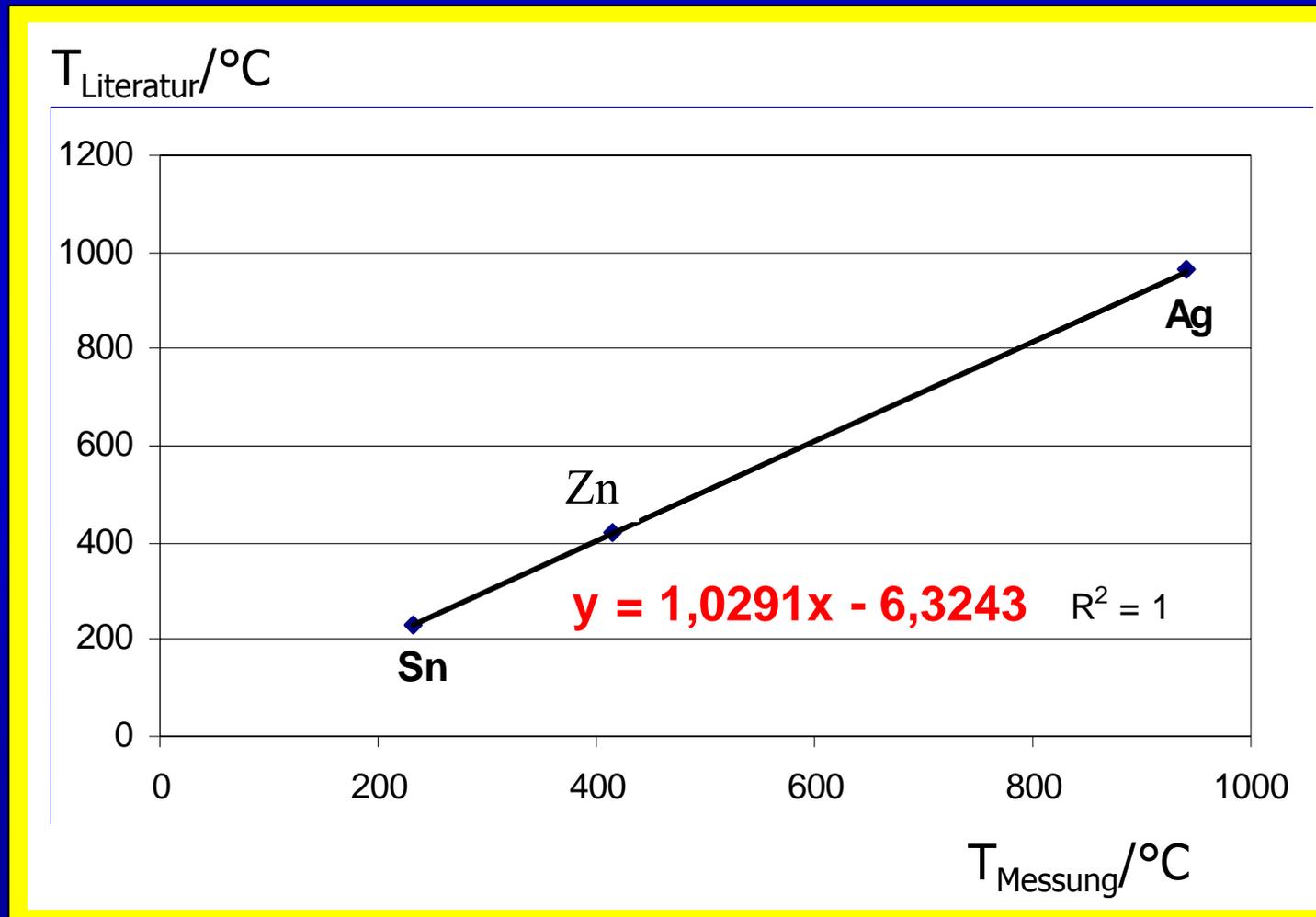
DTA

Differenzthermoanalyse Kalibrierung



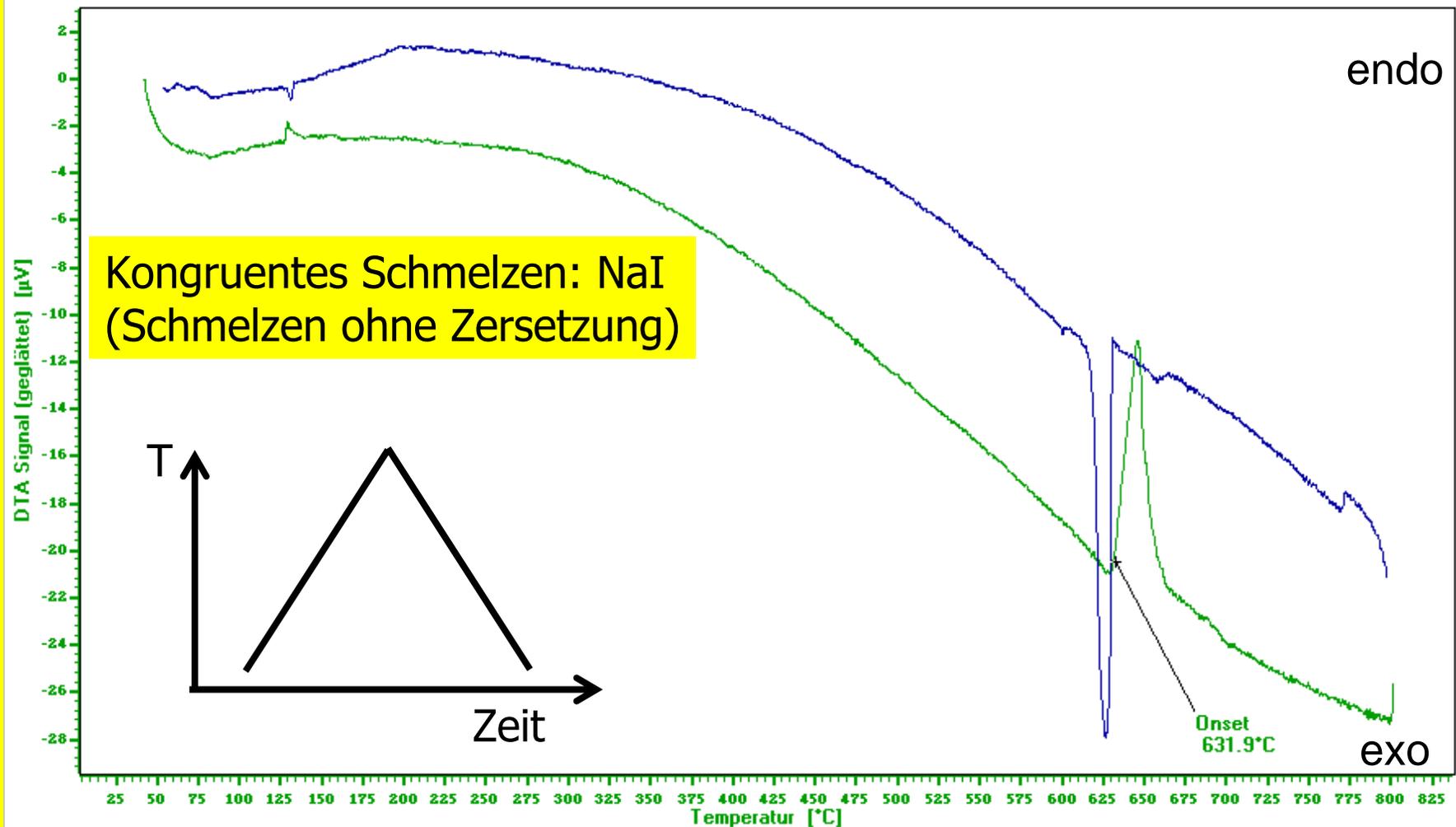
DTA

Differenzthermoanalyse Kalibrierung



DTA

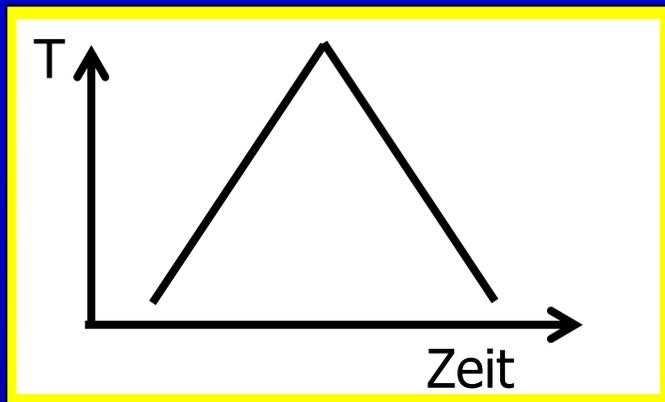
Differenzthermoanalyse Schmelzpunktbestimmung



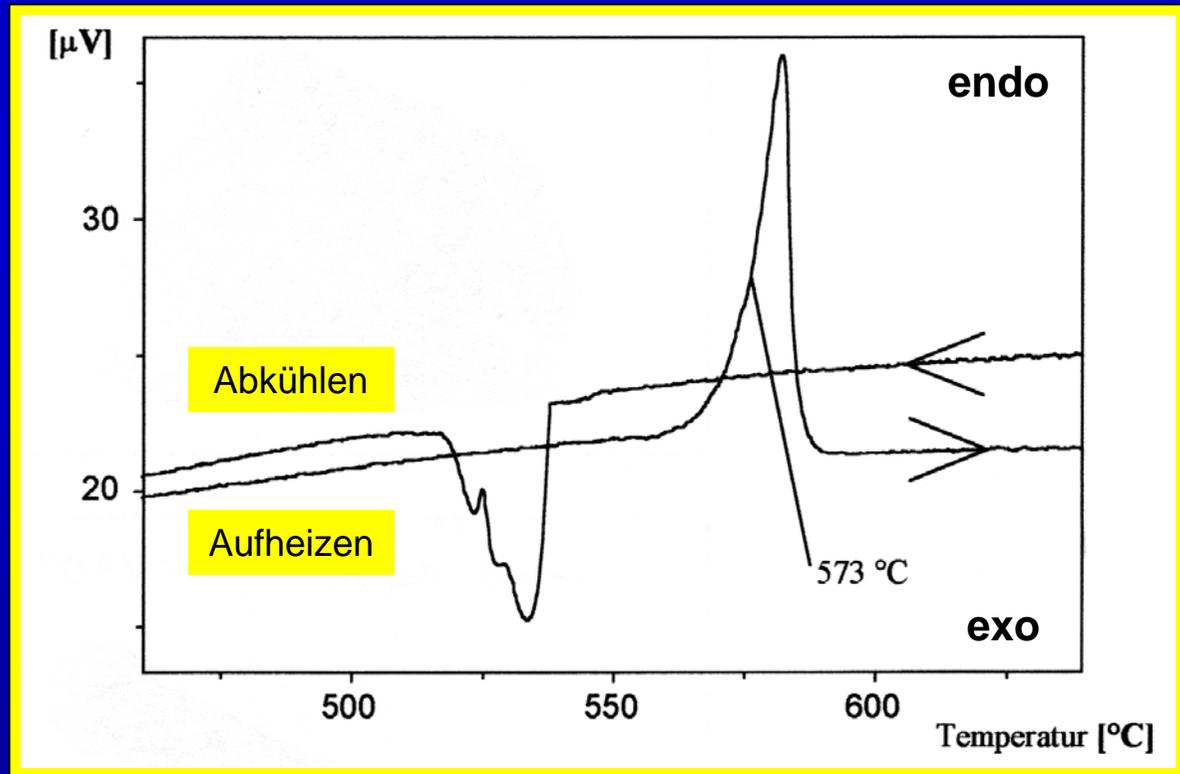
DTA

Differenzthermoanalyse

Inkongruentes Schmelzen: SnIn_4Se_4
(Schmelzen unter Zersetzung)

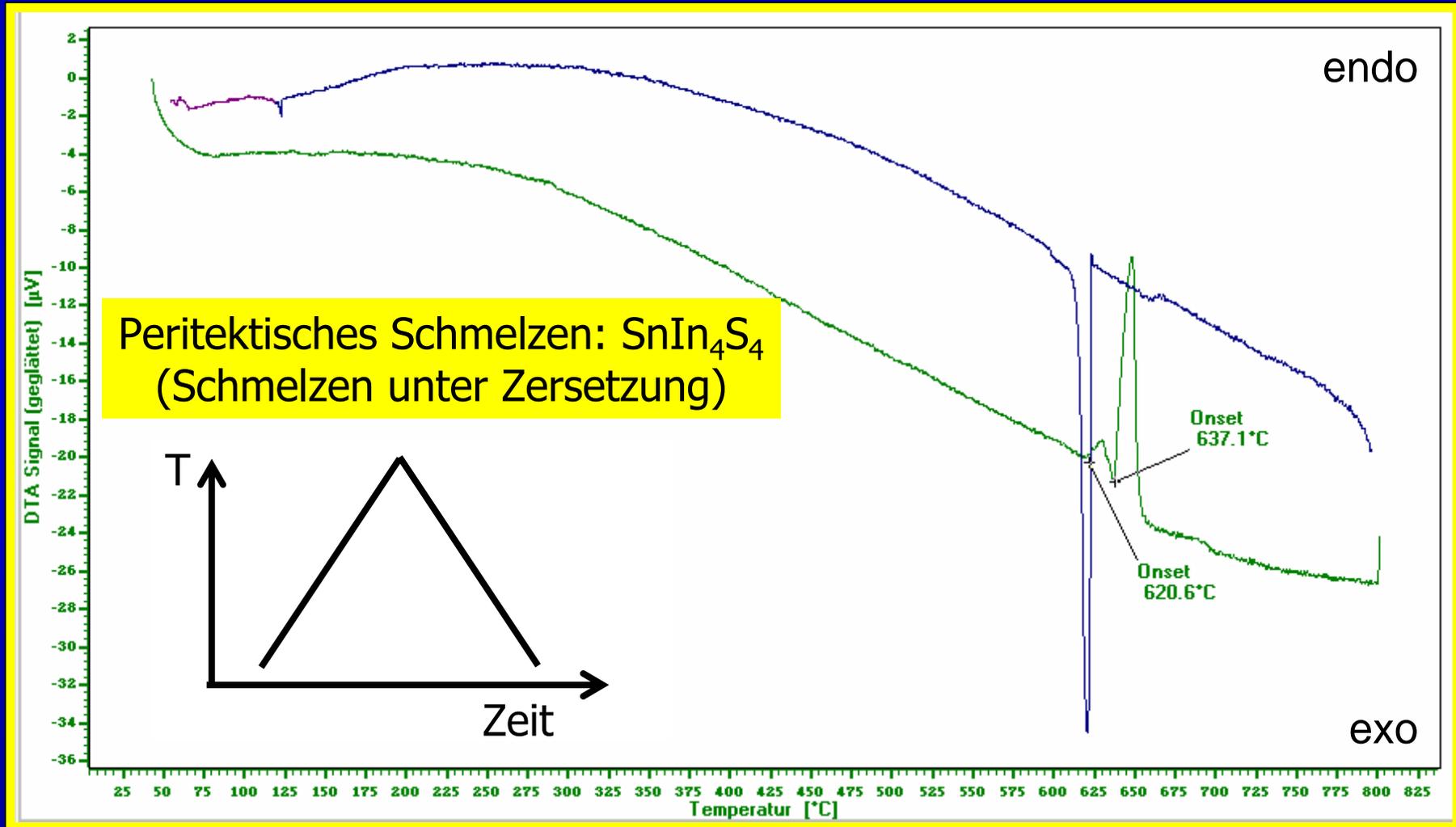


Temperaturprogramm



DTA

Differenzthermoanalyse

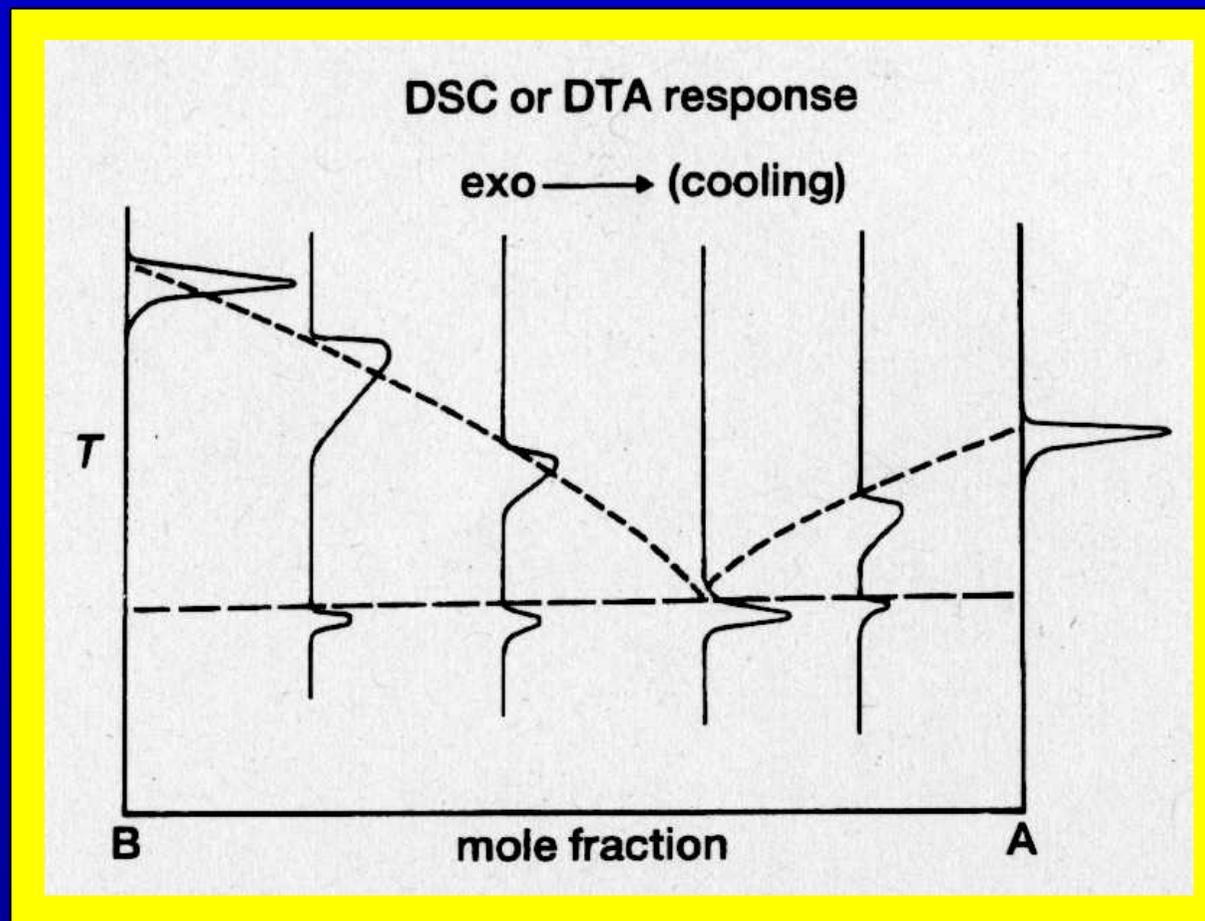


DTA

Differenzthermoanalyse

Bestimmung von Phasen-(Zustands-)diagrammen

Aufnahme von DTA-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen

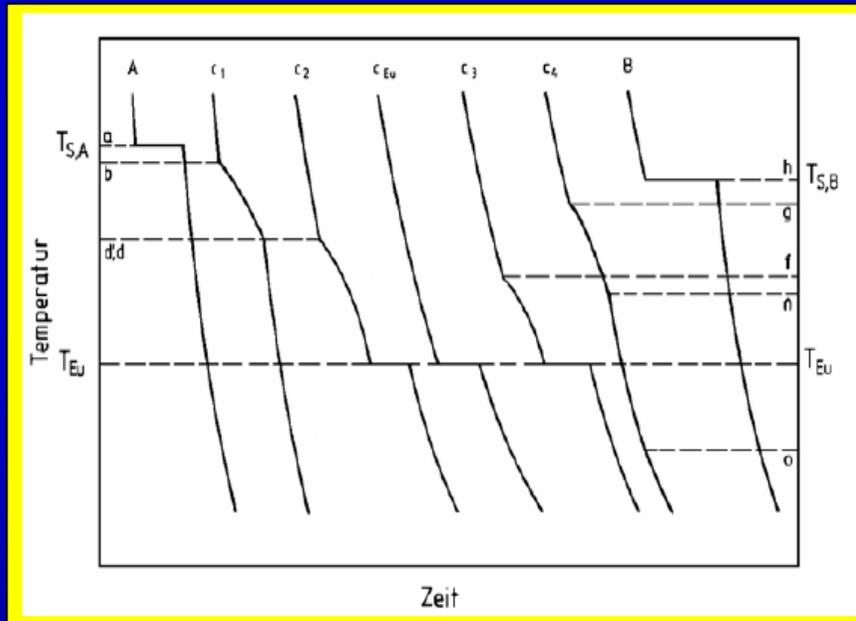


DTA

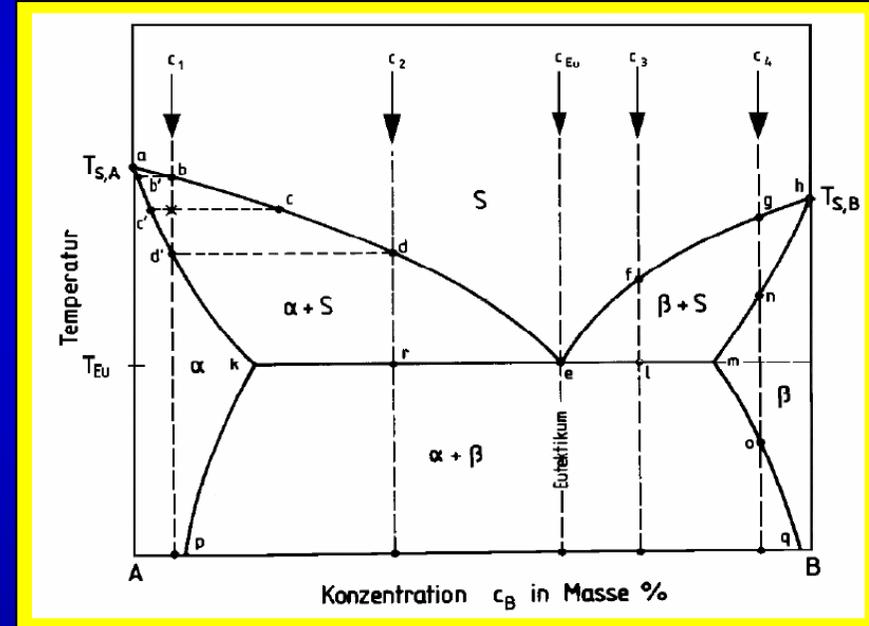
Differenzthermoanalyse

Bestimmung von Phasen-(Zustands-)diagrammen

Aufnahme von DTA-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen



Abkühlkurven für ein Zweistoffsystem

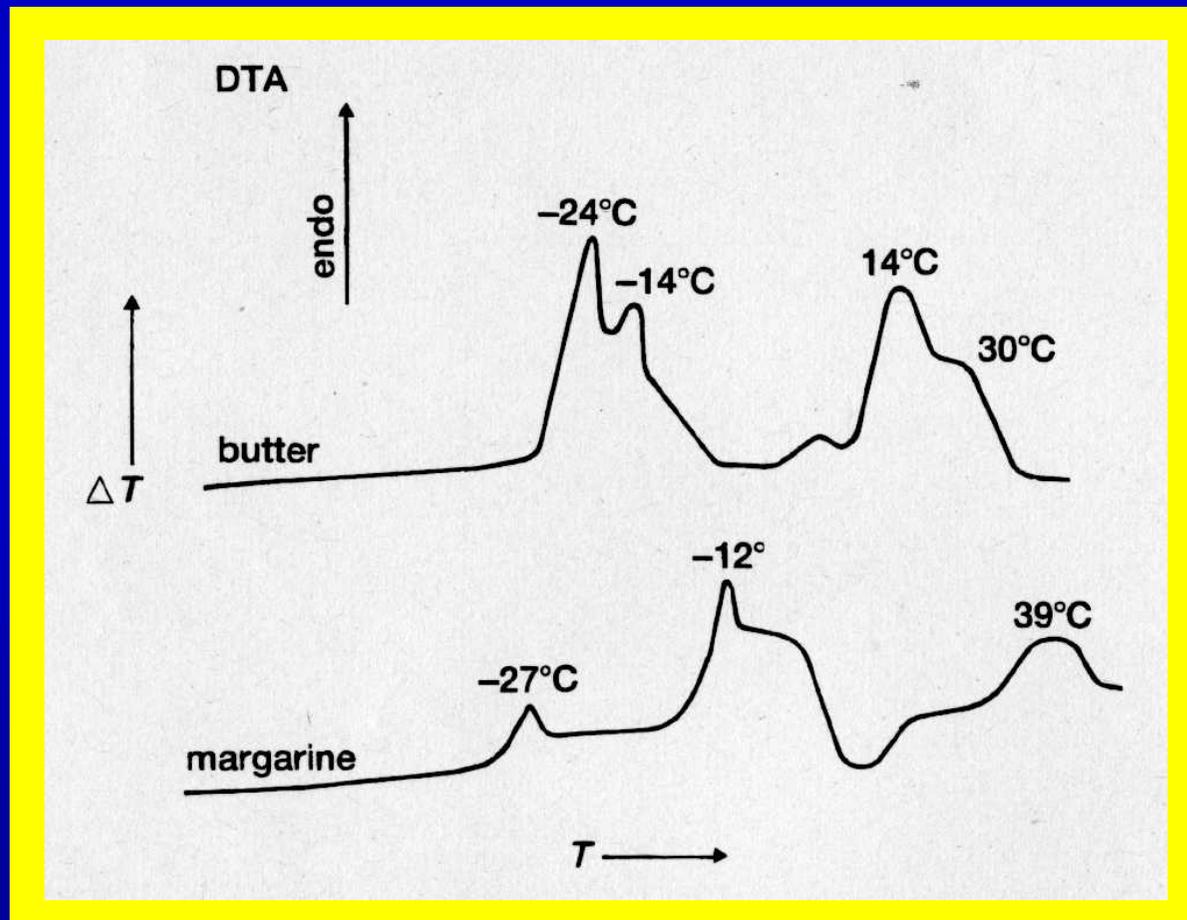


Eutektisches Zweistoffsystem

DTA

Differenzthermoanalyse

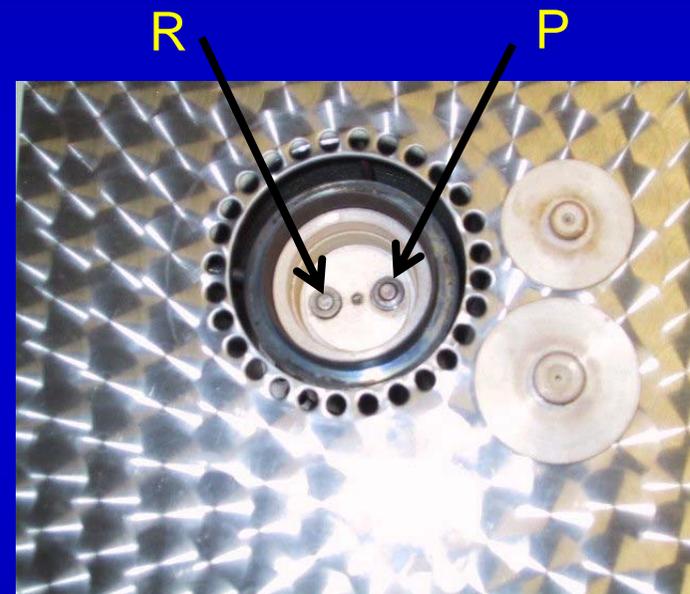
Butter und Margarine – wo liegt der Unterschied?



DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

Verwendet für: Schmelz-, Erstarrungs-, Umwandlungsprozesse



Unterschied zwischen DTA und DSC:

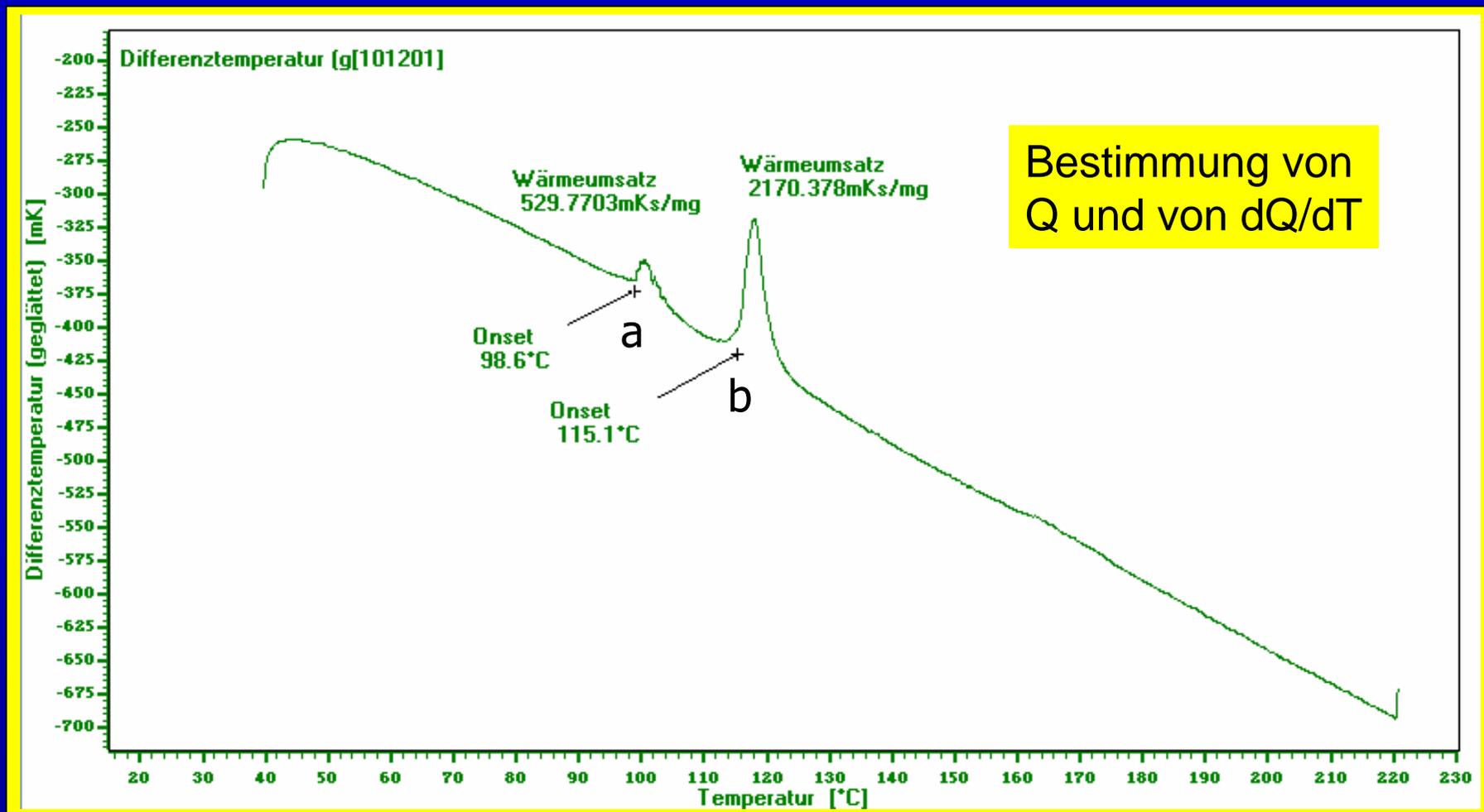
DTA: Messung von $\Delta T = T_P - T_R$ zwischen Probe und Referenz

DSC: Messung von Strom, Leistung für $\Delta T = T_P - T_R = 0$ vs. T

DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

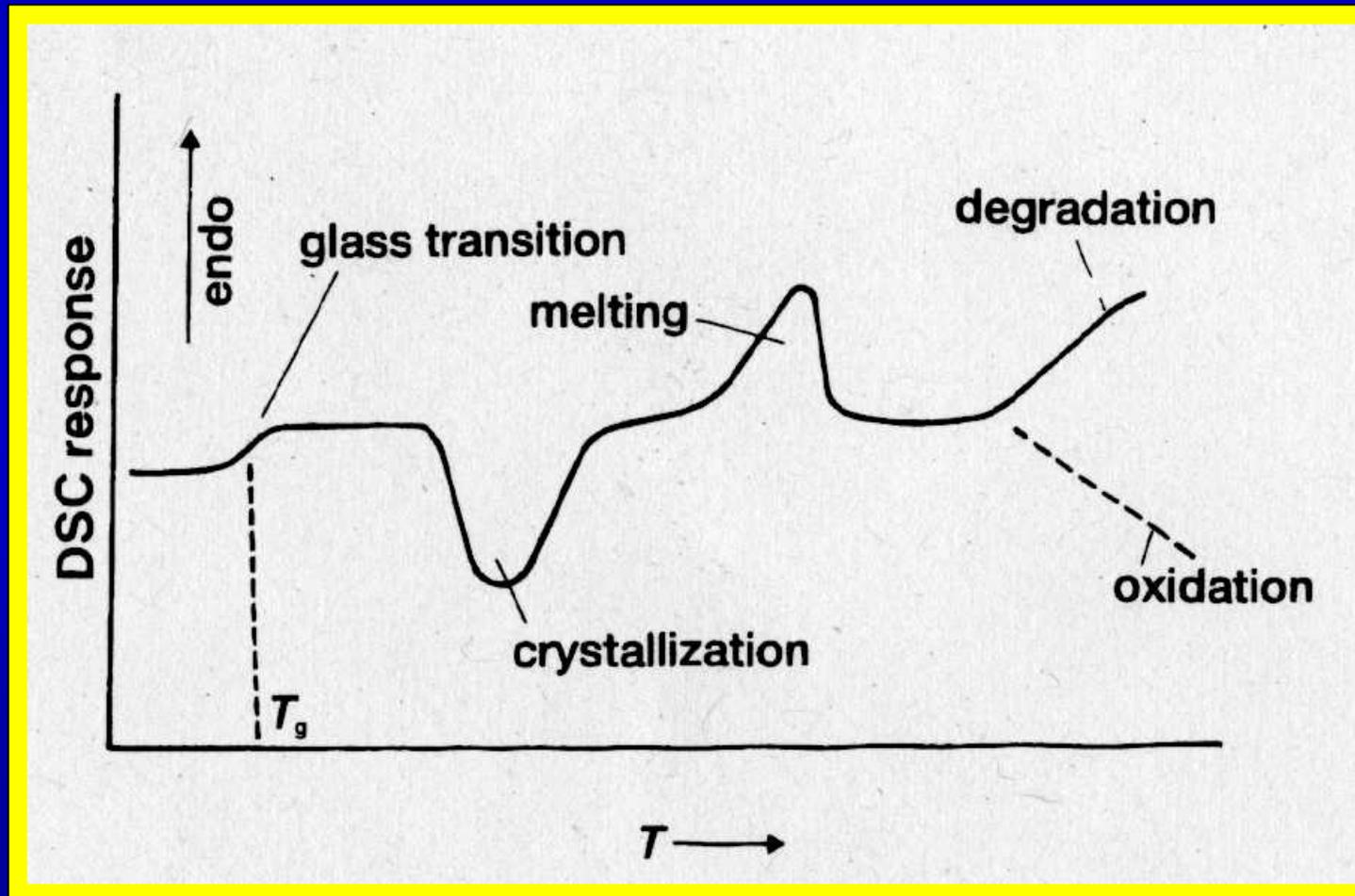
Bestimmung von Wärmeumsatz bzw. Enthalpie



DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

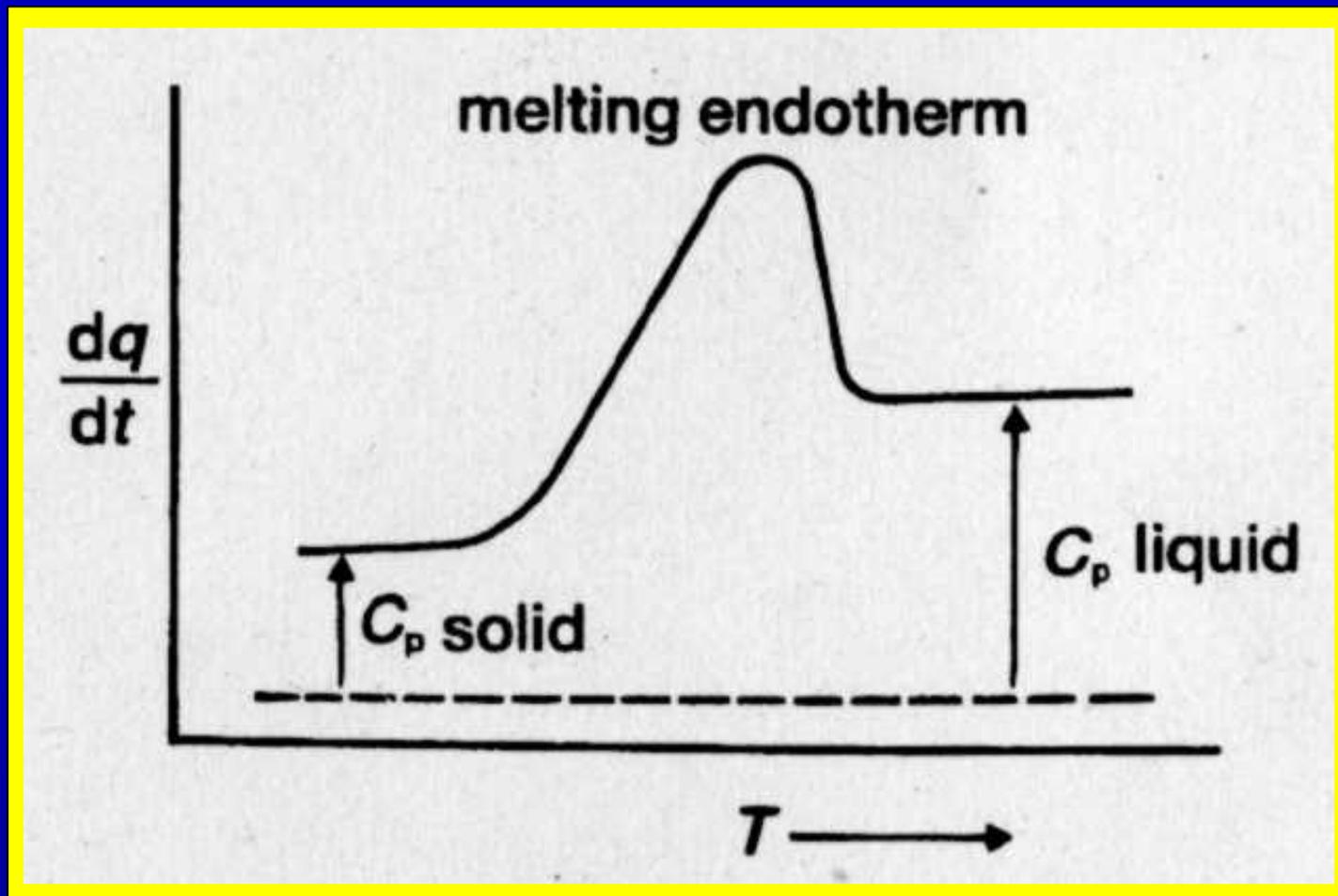
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Polymers



DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

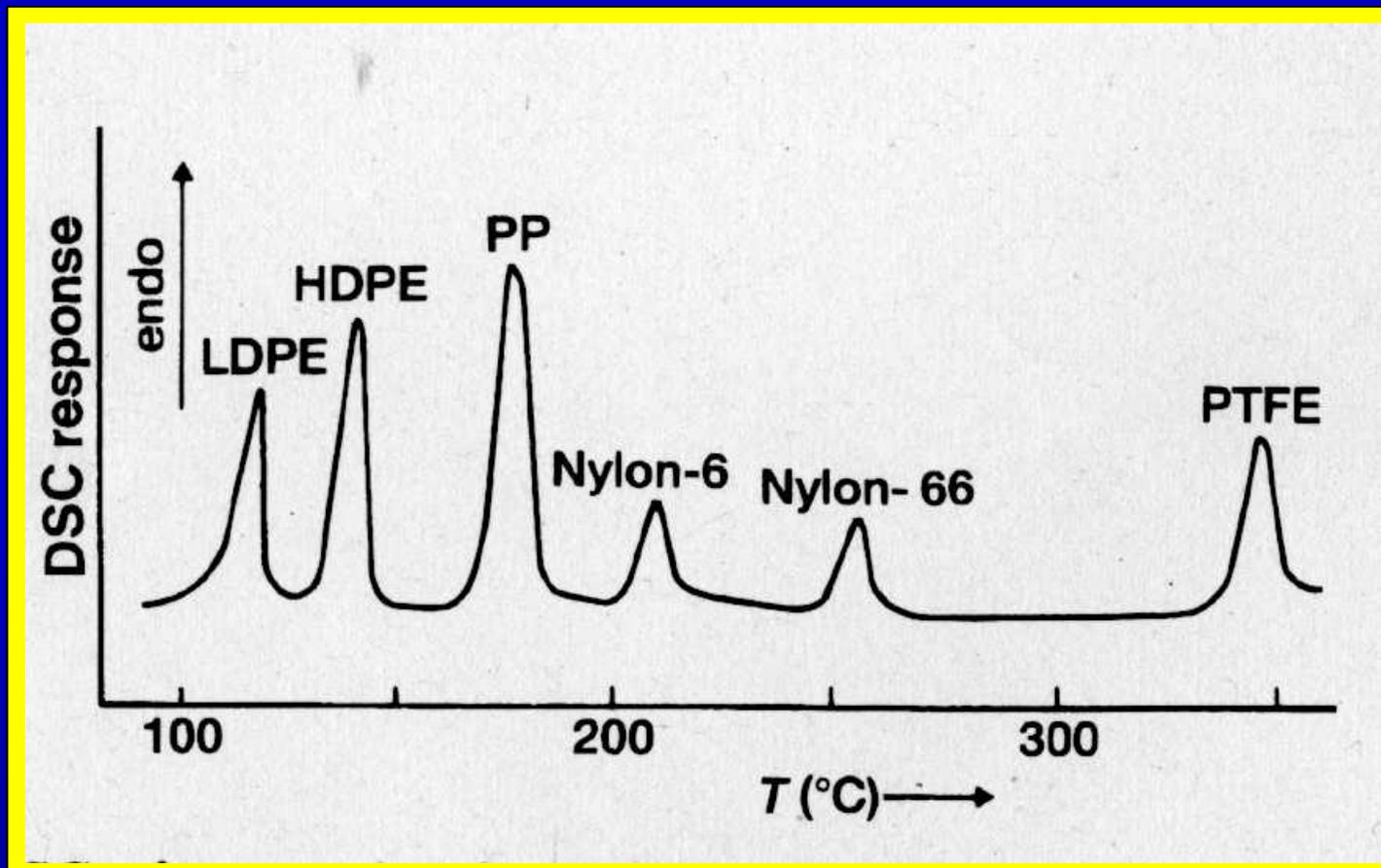
Bestimmung der Wärmekapazitätsänderung aus der DSC-Kurve



DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

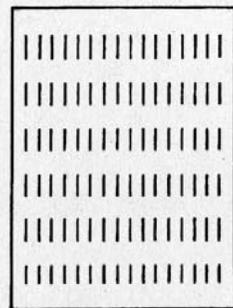
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Polymers



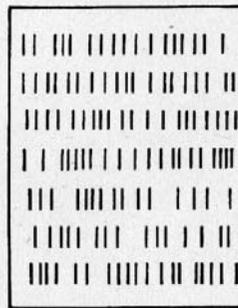
DSC

Differenz-Scanning-Kalorimetrie

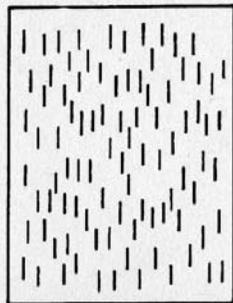
Phasenanalyse und Wärmeumsätze eines Flüssigkristalls



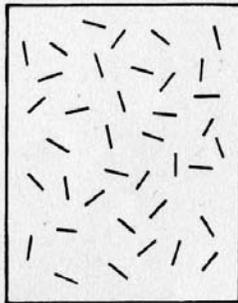
(a) Crystalline



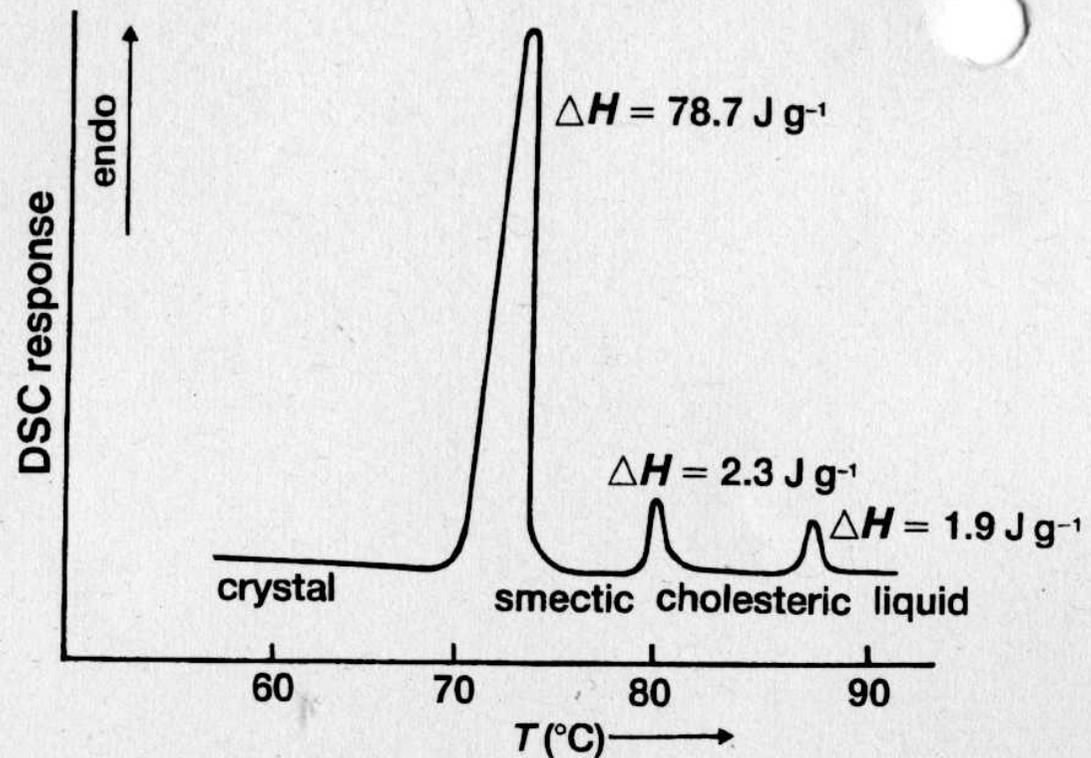
(b) Smectic



(c) Nematic



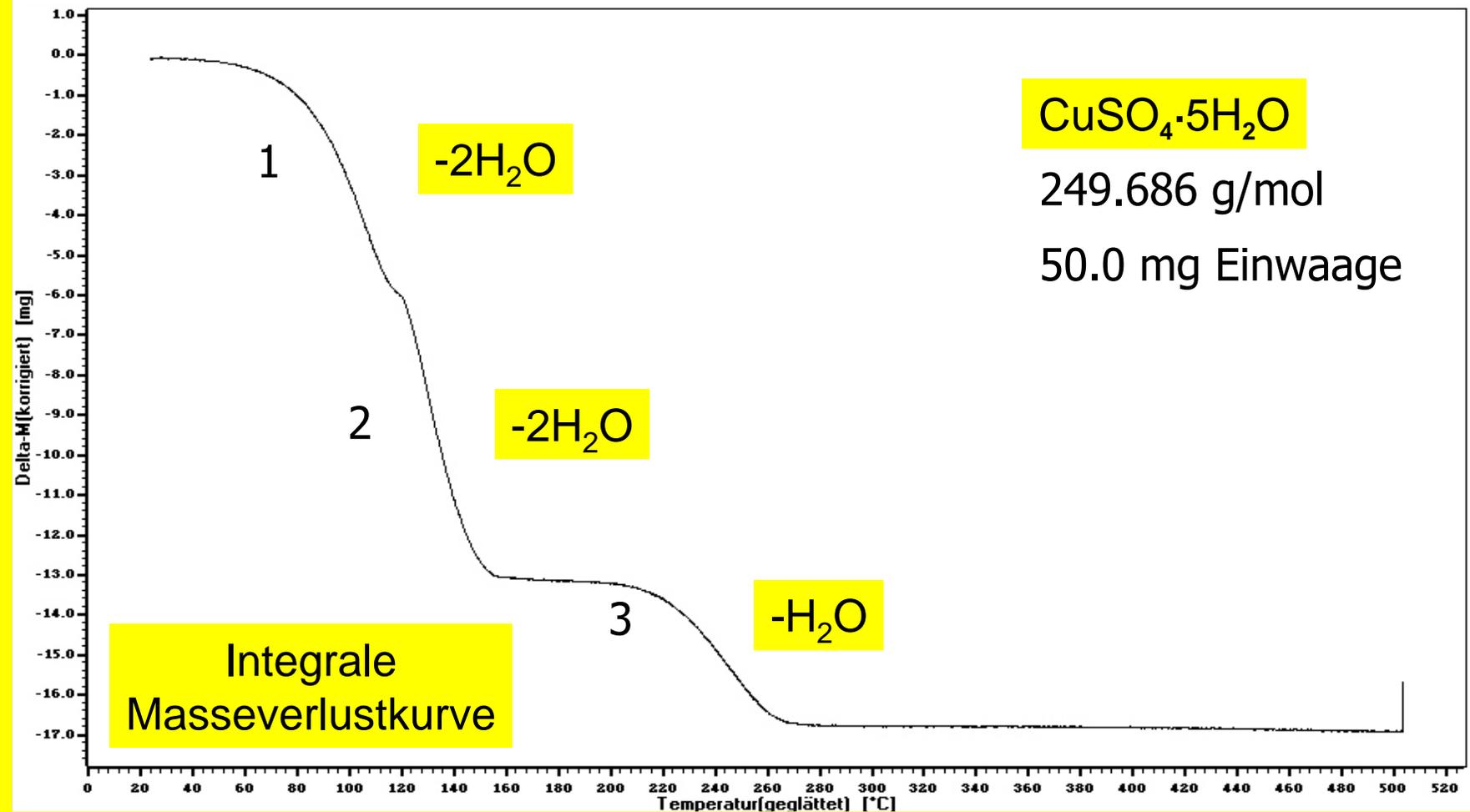
(d) Isotropic fluid



TG

Thermogravimetrie

Entwässerung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

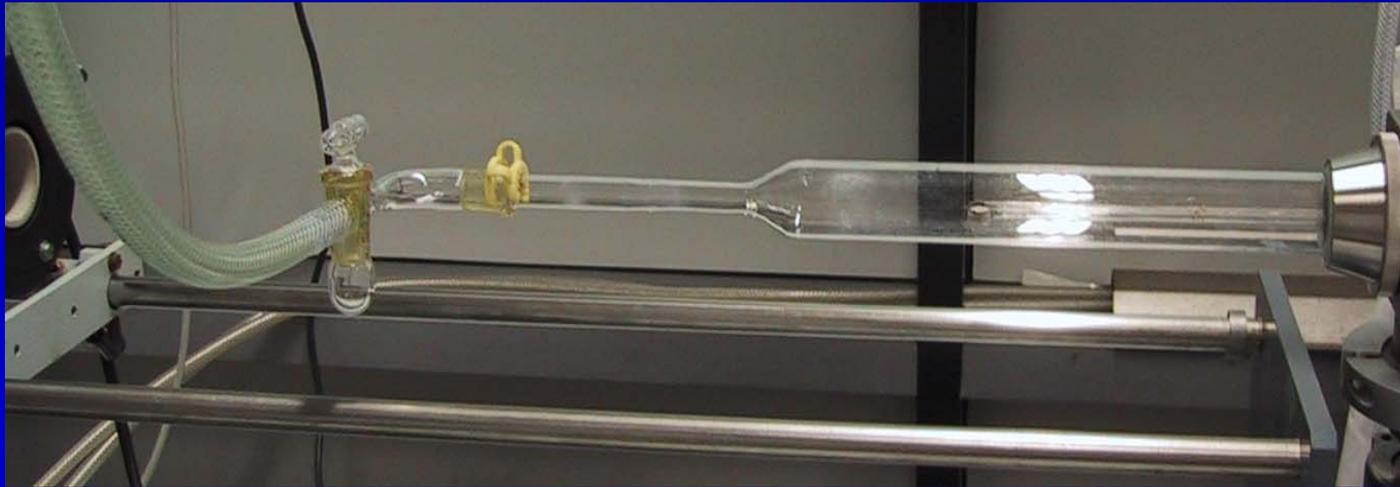


DTA/TG/DTG

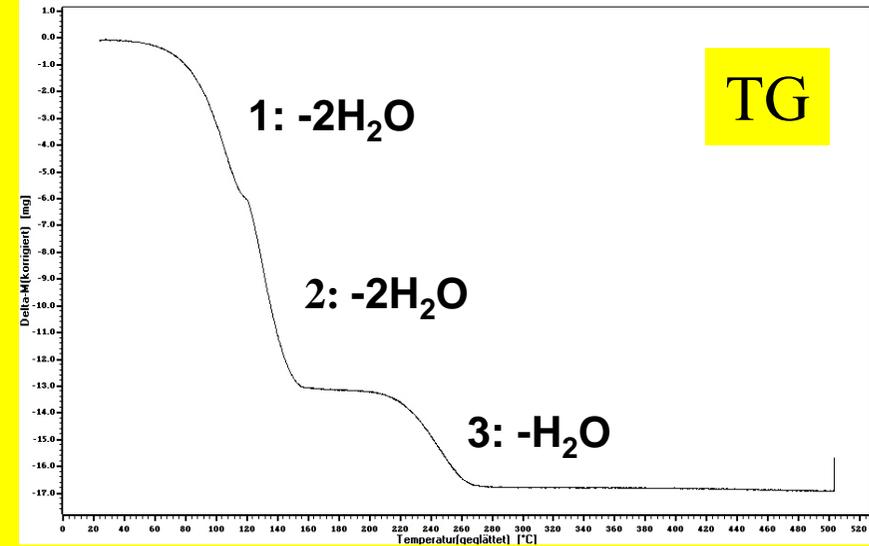
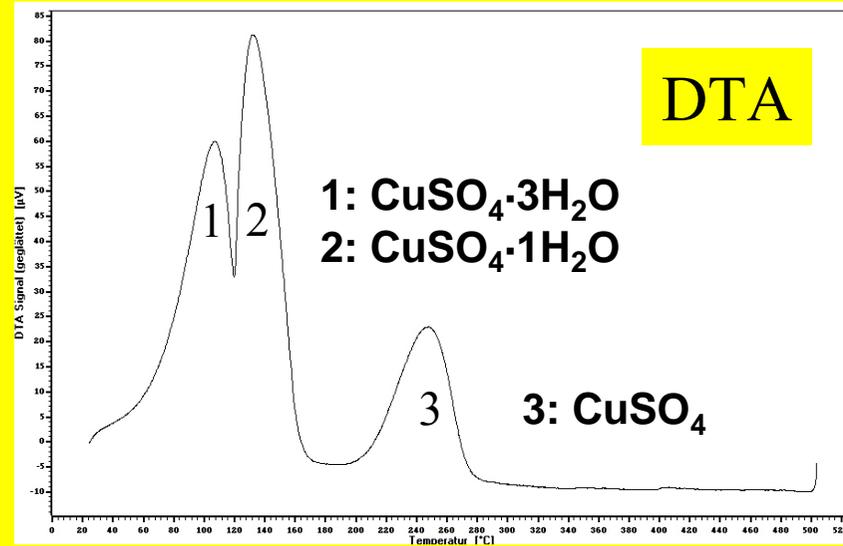
Simultane DTA-, TG-, und DTG-Messung



DTA/TG/DTG

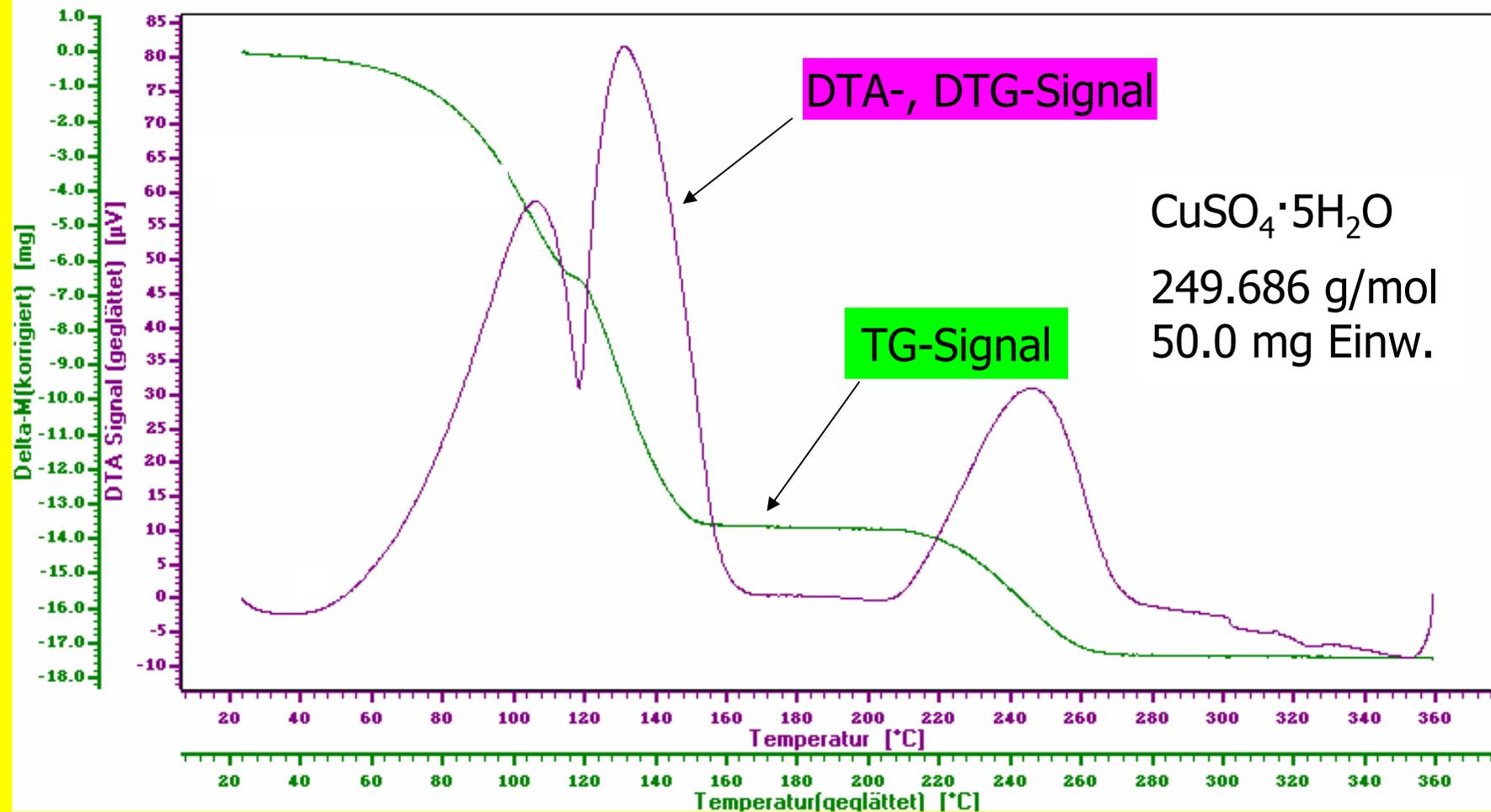


Entwässerung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



DTA/TG/DTG

Entwässerung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Thermische Analyse

Literatur

Hans Naumer und Wolfgang Heller (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, 1990

W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*
Springer-Verlag, 1989

Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman an Hall, 1988