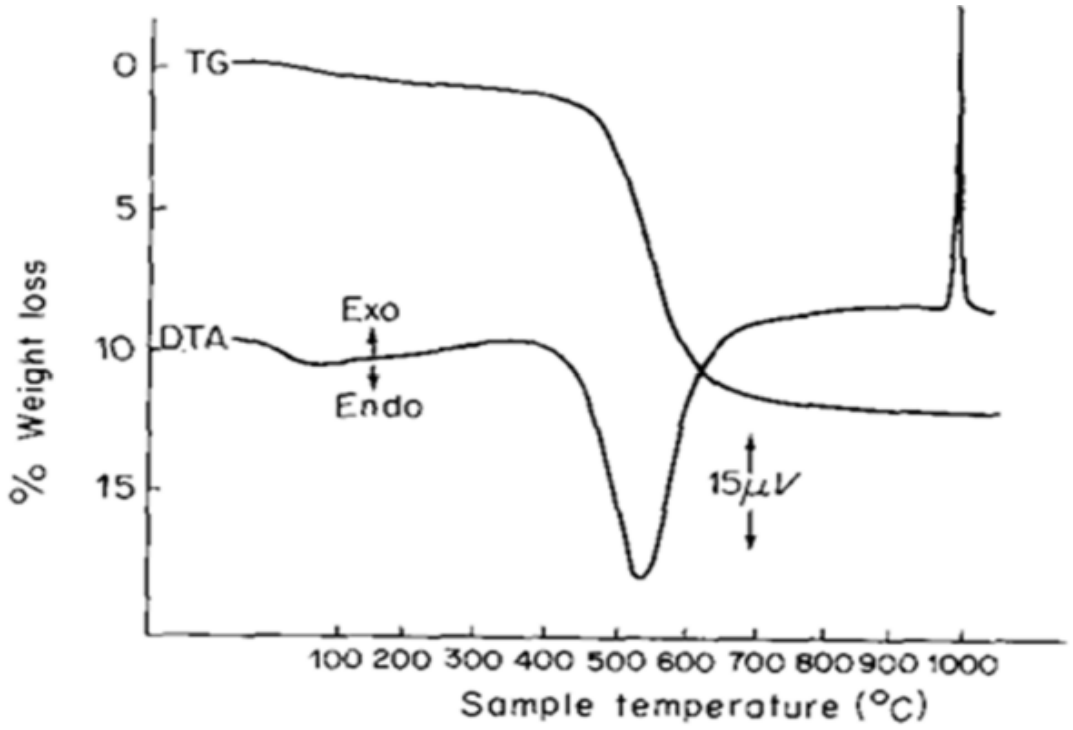
التجربة 2 : التحليل الحراري المسعري

I- مقدمة

في تقنية التحليل الحراري التفاضلي يتم تغيير درجة حرارة العينة بالتزامن مع مادة خاملة مرجعية و يقاس الفرق بين درجة حرارة العينة و المادة الخاملة المرجعية و الذي يرتبط بتغيرات الطاقة داخل العينة.

الفرق في درجة الحرارة بين عينة ما و مادة خاملة يجري تسخينهما معا تحت نفس الظروف يكون ملحوظا و انعكاسا للتفاعلات الحرارية التي تحدث بالعينة و لا تعانيها المادة الخاملة المرجعية مثل التفاعل الكيميائي- تغير الطور- تغير تركيب العينة، فعندما تكون ΔH للتغيرات موجبة (تغير ماص للحرارة) فإن درجة حرارة العينة ستكون أقل من درجة حرارة المادة الخاملة أما إذا كانت ΔH سالبة (تغير طارد للحرارة) فسيقع العكس انظر الشكل 1.

تمتاز DTA بأنها أكثر تطبيقا نظرا لعدم إشتراطها تغيرا في الكتلة لكنها لاتفيد في تتبع التغيرات التي تكون ΔH فيها صفرا. منحنيات DTA ذات فوائد كمية و وصفية فمواضع و أشكال المنحنيات يمكن إستخدامها للتعرف على مكونات المادة كما أن مساحة المنحنى تتناسب طرديا مع حرارة التفاعل و كمية المادة بالعينة مما يعطي بعدا كميا للطريقة.



شكل 1 –منحنى التغير النسبي المئوي للضياع في الكتلة TGو التحليل الحراري التفاضليDTA بدلالة درجة الحرارة لمادة الكاولينيت.

تطبيقات

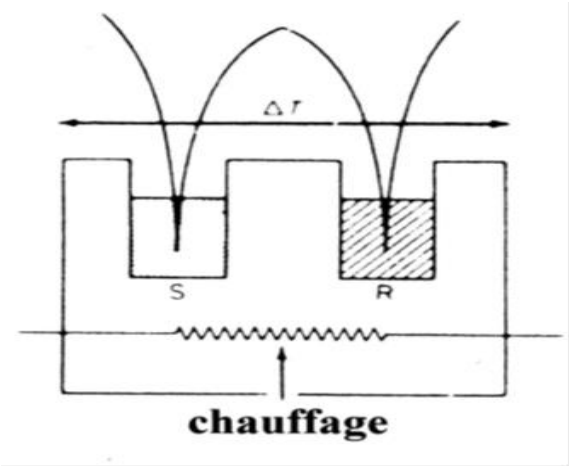
Propriété	Technique	Application
Masse	Thermogravimétrie (ATG)	Déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, réaction, cinétique
Flux thermique	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	Fusion, cristallisation transition de phase, transition vitreuse,, dénaturation, décomposition, oxydation, combustion, réaction, adsorption, désorption, catalyse, chaleur spécifique, cinétique
Chaleur	Calorimétrie	Réaction, adsorption, mélange, dilution, dissolution, formation, catalyse, chaleur spécifique
Longueur, volume	Analyse thermoméchanique (TMA)	Dilatation, expansion, transition de phase, transition vitreuse, frittage

مجالات تطبيق للتحليل الحراري

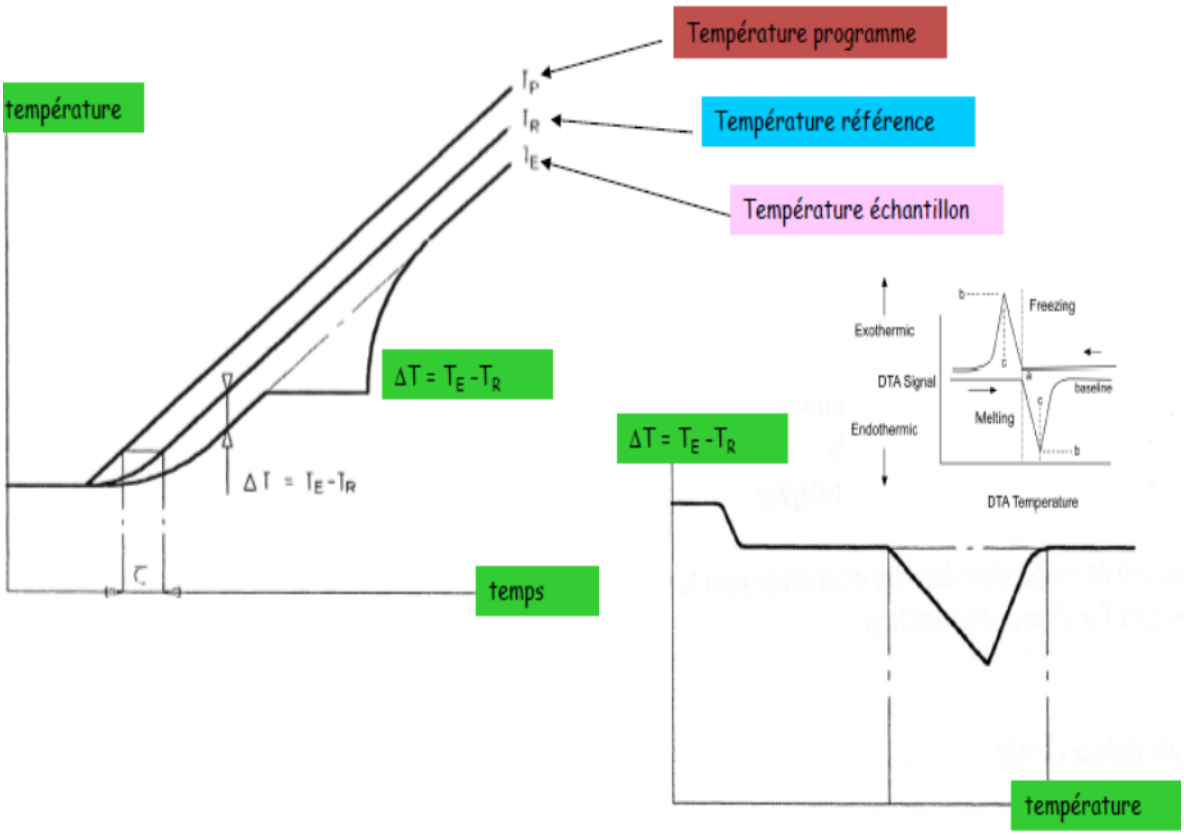
- ✓ لبوليمرات
- ✓ المواد غذائية
- ✓ المنتجات الصيدلانية والبيوكيميائية
- ✓ المواد الكيميائية
- ✓ قطاع الطاقة – بتروكيماويات- هيدرات الغاز -الهيدروجينات - الفحم و المواد الكربونية - المواد الحيوية - مواد الطاقة الشمسية
- ✓ المواد الخام المعدنية
- ✓ المعادن والسبائك
- ✓ سيراميك ومركبات
- ✓ المواد النووية
- ✓ المواد البيولوجية

تعريف التحليل الحراري التفاضلي

التحليل الحراري التفاضلي (ATD) تقنية يتم فيها قياس فرق درجة الحرارة بين العينة والمواد المرجعية كدالة للوقت أو درجة الحرارة أثناء برمجة درجة حرارة العينة ، في جو متحكم به



Principe de mesure de l'ATD



الرسم البيانيATD

- **ماص للحرارة:** للذوبان ، والتمسخ ، والجيلنة ، والكلسنة ، والتحو الزجاجي ، الهدرتة ، إلخ.
- **ناشر للحرارة**: للتبلور، الأكسدة ، البلمرة ، التخمير ، التحلل ، إلخ.

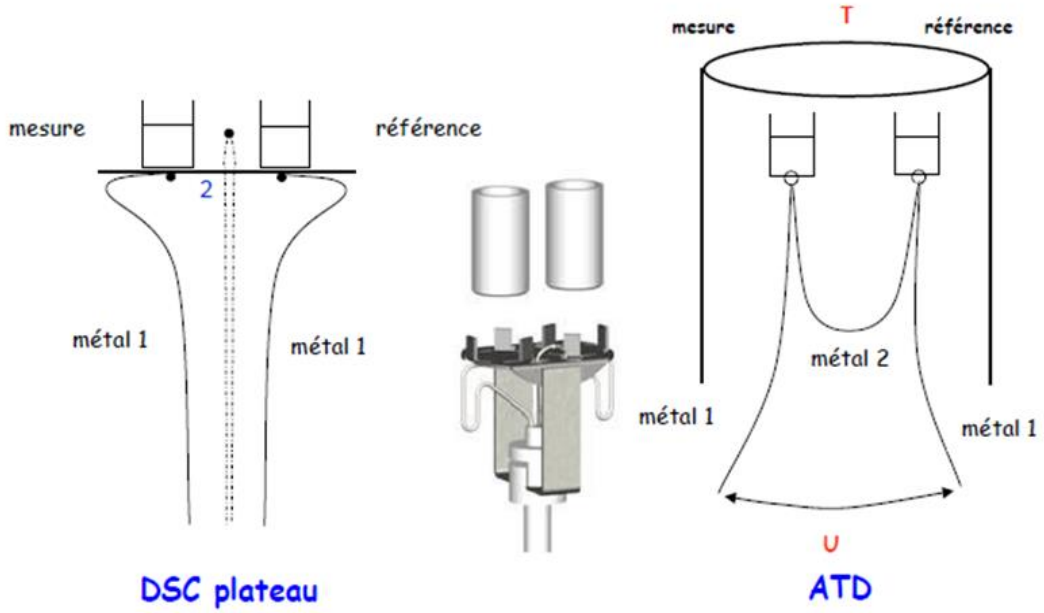
بعض تطبيقات تقنية التحليل الحراريATD

- الانصهار و التبلور
- التحولات الطورية (التزجج ، الترتيب – عدم الترتيب، الترسب...
- التحولات الطورية
- الاماهة و الكلسنة
- التحلل و التفكك
- الأكسدة والاختزال

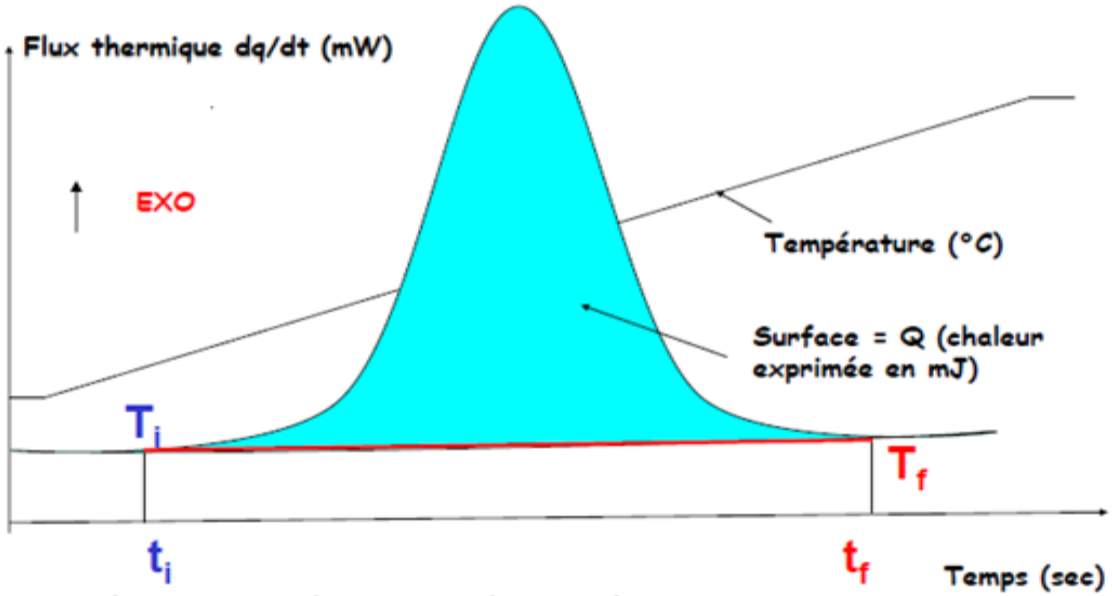
تعريف تقنيةDSC

التحليل المسعري التفاضلي (DSC)

- تقنية يتم فيها قياس تدفق الحرارة (الطاقة الحرارية) للعينة كدالة للوقت أو درجة الحرارة أثناء برمجة درجة حرارة العينة في جو متحكم به.
- من الناحية العملية ، يتم قياس الفرق في التدفق الحراري بين بوتقة تحتوي على العينة وبوتقة مرجعية (فارغة أم لا)



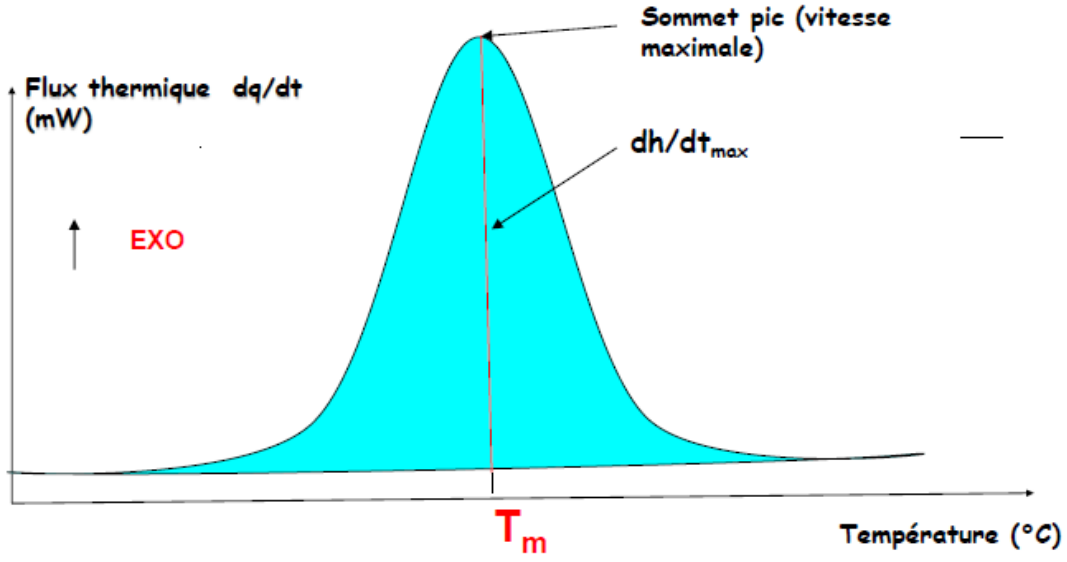
La courbe calorimétrique : intégration



Intégration du pic calorimétrique

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} (dq/dt)dt$$

La courbe calorimétrique : cinétique



Le flux thermique dh/dt est proportionnel à la vitesse de réaction:

$dh/dt \# da/dt = k (1- a)^n$ avec $k = A\ e\ (- E/RT)$

Le maximum de la vitesse de réaction est obtenu à Tm (sommet pic) :

$(d^2\ a/dt^2) = 0$

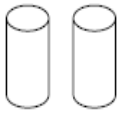
Détermination de la capacité calorifique par DSC

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_P}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_P}$$

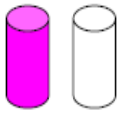
$\left(\frac{dH}{dt}\right)_P$ → Flux de chaleur

$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P$ → Vitesse de chauffe

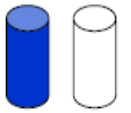
- C_P peut être déterminé à partir de l'amplitude du décalage de la ligne de base du calorimètre



Creusets mesure et référence vides

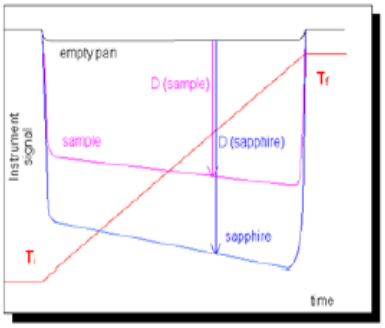


Creuset mesure avec échantillon et référence vide



Creuset mesure avec matériau étalon (saphir) calibrant et référence vide

Optionnel



بعض تطبيقات طريقةDSC

- التحولات الطورية التآصلية: الانصهار ، التبلور ، التسامي ، التبخر
- التحولات الطورية: ترتيب - عدم الترتيب ، الترسبات ، نقطة كوري..
- التحول الزجاجي
- الكلسنة و الهدرتة
- الجفاف وإزالة الهيدروكسيل
- التحلل ، الانحلال الحراري ، التحلل
- أكسدة ، احتراق ، اختزال
- تفاعل ، بلمرة ، تشابك ، فلكنة
- السعى الحرارية ، حركية التحول، النقاء

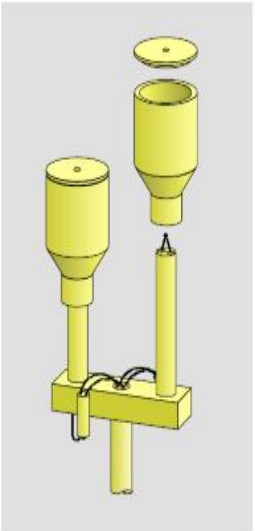
II- الهدف من التجربة :

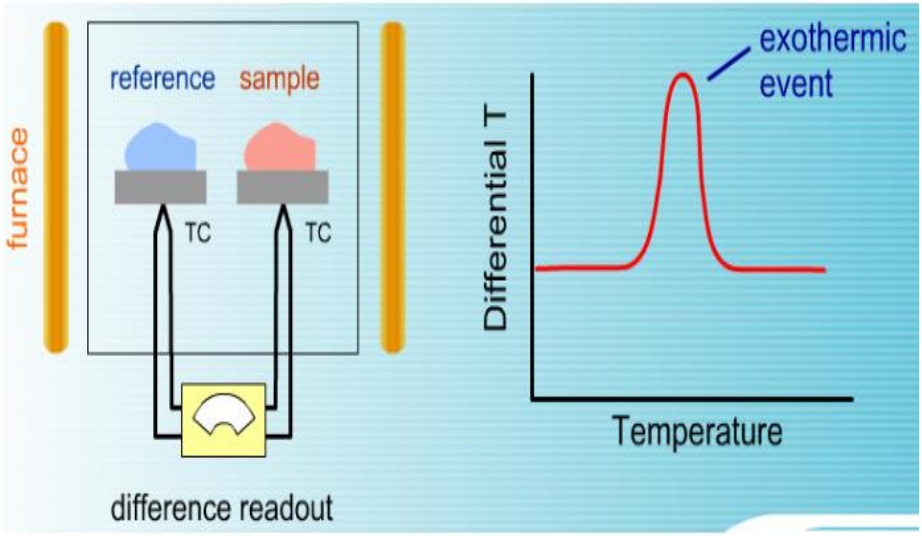
- معرفة كل التحولات الطورية لمادة ما عند معالجتها حراريا.
- معرفة نوعية التحولات الطورية (ماصة- طاردة للحرارة)
- تحديد درجة حرارة كل التحولات الطورية
- تحديد درجة حرارة بداية و نهاية كل تحول طوري
- تحديد الفوارق بين التحليل الحراري التفاضلي DTA و المسح المسعري التفاضلي DSC
- تحديد تاثير الشروط التجريبية على النتائج

III – الجانب العملي :

1- مكونات جهاز DTA و DSC :

- جهاز للتسخين الفرن
- جهاز للتسجيل و المعالجة- الحاسوب-.
- جهاز التبريد
- جهاز التحكم في نوعية الوسط (نوعية الغاز الخامل)
- حامل العينات
- ميزان
- الخاز الخامل





2- التجربة :

1- نقوم بوزن كمية (m_0<100 mg) من المادة المراد معرفة تحولاتها الطورية

2- نضع هذه الكتلة في بوتقة مصنوعة من مادة حرارية ثم نضعها في حامل عينات الجهاز.

3- نقوم بتشغيل جهاز التبريد و فتح قارورة الغاز الخامل و تشغيل كل من جهازي التحليل الحراري و الحاسوب.

4- فتح برنامج التشغيل و إدخال معطيات التجربة (الاسم- الكتلة الابتدائية-سرعة التسخين و التبريد- و درجة الحرارة العظمى).

5- تشغيل التجربة و انتظار نهايتها من أجل أخذ النتائج و مناقشتها.

الأسئلة

1. مثل تغير درجة الحرارة بدلالة الزمن و ماذا تستنتج
2. مثل تغيرات مشتق الطاقة y=dQ/dt او y= ΔV (μV) بدلالة درجة الحرارة .
3. حدد كل التحولات الطورية التي حدثت اثناء المعالجة الحرارية
4. حدد درجات حرارة التحولات الطورية السابقة
5. أرسم d(y)/dt بدلالة T
6. ماهي الطريقة المعتمدة في تحديد درجة حرارة بداية و درجة حرارة نهاية كل تحول طوري
7. حدد بداية و نهاية التحول الطوري المراد دراسته
8. ماهو الفرق بين رسم y=dQ/dt بدلالة درجة الحرارة و رسم y=dQ/dt لكل 1 غرام من المادة المدروسة بدلالة درجة الحرارة. و من هو المنحنى المعبر بدقة.
9. ناقش النتائج المتحصل عليها