

## Úloha 8. Termická analýza

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

Doc. RNDr. Zdeněk Losos, CSc.

Ústav věd o Zemi, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

### Metody termické analýzy

Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků (pevných látek, minerálů, hornin). Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, vzácněji také změny objemové nebo rozměrové, vývoj nebo pohlcování plynů, změny elektrické vodivosti atd.

Pro studium pevných chemických látek a minerálů jsou nejčastěji používané dynamické metody termické analýzy, kde je vzorek zahříván nebo ochlazován konstantní rychlostí podle předem nastaveného programu. Na rozdíl od dříve používaných metod statických, poskytují dynamické metody více informací a jsou i rychlejší.

#### Přehled metod termické analýzy dle sledované veličiny:

Termogravimetrie (TG) – sledovanou veličinou je změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase.

Derivační termogravimetrie (DTG) – zjišťuje první derivaci změny hmotnosti.

Diferenční termická analýza (DTA) – sledovanou veličinou je teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou.

Derivační diferenční termická analýza (DDTA) – sleduje první derivaci teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenční látkou.

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) – měřenou veličinou je reakční entalpie. Dělí se na DSC s kompenzací příkonu a na DSC tepelného toku.

Termodilatometrická analýza (TD) – sleduje změny objemu.

Simultánní termická analýza (STA) – využívá současně dvou metod pro studium fyzikálních vlastností (např. TG-DSC, TG-DTA).

Elektrotermická analýza (ETA) – měří změny elektrické vodivosti v závislosti na teplotě.

Detekce uvolněných plynů (EGD) – registruje uvolňování plynů z analyzovaného vzorku.

Analýza uvolněných plynů (EGA) – určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plynných směsí.

Diferenční tlaková analýza – měří rozdíl tlaku v komůrce s analyzovaným vzorkem a srovnávacím vzorkem.

Diferenční Calvetova kalorimetrie – zaznamenává tepelnou vodivost v kalorimetru.

Termomechanická měření – metody zkoumající mechanické vlastnosti vzorků (deformace vzorku jeho namáháním mechanickým napětím).

Emanační termická analýza – měří se rychlost uvolňování inertních plynů.

## Termodynamika a termická analýza

Většina metod termické analýzy sleduje příslušné vlastnosti systému (hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem důležitým pro tyto metody je změna entalpie ( $\Delta H$ ). Každou fyzikální a chemickou změnu lze charakterizovat změnou obsahu Gibbsovy volné energie ( $\Delta G$ ), která je daná vzorcem

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

kde  $\Delta H$  je entalpie,  $T$  je absolutní teplota a  $\Delta S$  je entropie děje.

Každý systém se snaží dosáhnout takového stavu, kterému odpovídá nižší hodnota Gibbsovy volné energie. Jako příklad můžeme uvést přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty menší obsah volné energie a je tedy stálejší. Vytváření krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné energie může při ohřevu vzorku probíhat i přes jednotlivé mezistupně. Příkladem takové přeměny může být tání, var, sublimace, krystalická přeměna apod. Každou přeměnu charakterizuje teplota a změna entalpie. Změnu entalpie může provázet i změna hmotnosti sledované látky.

## Termogravimetrie (TG)

### Princip termogravimetrie

TG je jednou ze základních metod termické analýzy. TG patří mezi dynamické analytické metody. Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě  $m = f(T)$  resp. čase  $m = f(t)$  termogravimetrickými křivkami (obr. 1 a)).

Změny hmotností látek při jejich zahřívání můžeme vyjádřit rovnicí

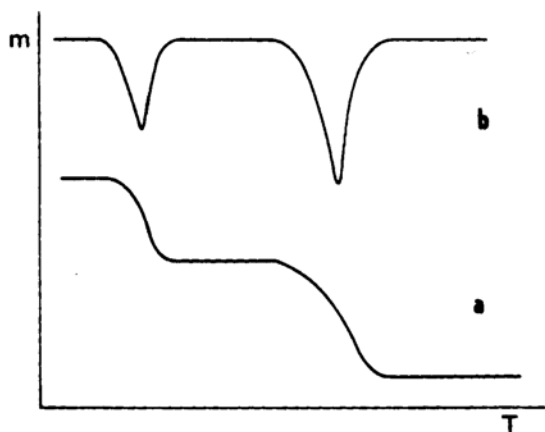
$$m_{AB} (s) = m_A (s) + m_B (g)$$

při zahřívání totiž dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje i snížení hmotnosti zkoumané látky. S těmito změnami se setkáváme např. u tepelného rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého.

Může také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost. Rovnici změny hmotnosti vystihneme

$$m_A (s) + m_B (g) = m_{AB} (s).$$

Příkladem mohou být oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

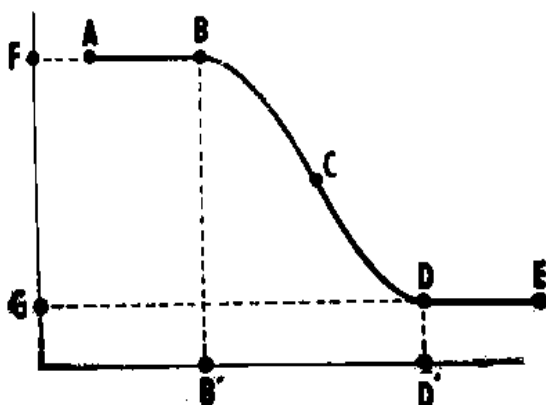


Obr. 1 a) Křivka TG, b) křivka derivační - DTG

### Popis termogravimetrické křivky

TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu.

Na osu x se vynáší čas (v min), popř. teplota (ve °C nebo K) a na osu y hmotnost (v mg nebo %). TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy (obr. 2). Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost). Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti.



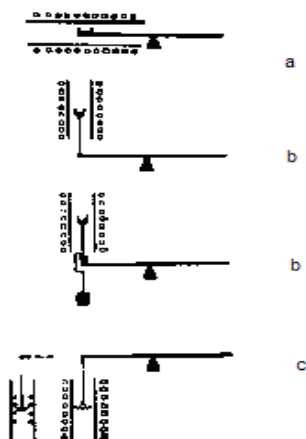
Obr. 2 Popis zlomu na křivce TG

(ABCDE - křivka TG, BCD - zlom, B - počátek zlomu, C - inflexní bod, D - konec zlomu, B' - počáteční teplota, D' - konečná teplota, FG - výška zlomu, AB - přední základní linie, DE - zadní základní linie)

### Měřicí aparatura

Přístroje pro TG se skládají z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení.

Termováhy obsahují vážící mechanismus (pákové váhy, torzní váhy, pružinové váhy, elektromagnetické váhy) a regulátory teploty. Na vahách jsou umístěny nosiče vzorků (obr. 6), které zasahují do pece. Používají se různé typy uspořádání (obr. 3):



Obr. 3 Umístění nosiče vzorku, a - vzorek zavěšený na vodorovném rameni, b - vertikální podpěra vzorku, c - svisle zavěšený vzorek.

### Metody zaznamenávání změn hmotnosti

U *výchylkové metody* se zapisují výchylky vahadla od rovnovážných poloh. Změny poloh se zaznamenávají fotograficky, elektromechanicky nebo elektronicky.

Druhou metodou je *metoda kompenzační*. Změna hmotnosti analyzovaného vzorku způsobuje vychýlení vahadla z původní polohy. Tyto výchylky jsou vyrovnávány, aby vahadla zůstala co nejbližší rovnovážné poloze.

### Vlivy působící na měření

Konstrukce a materiál zařízení: tepelné zdroje, druhy termočlánků, jejich umístění a upevnění, systém zaznamenávání termoanalytických křivek, mechanismus vah apod.

### Experimentální podmínky:

Rychlost zahřívání a rychlost záznamu křivky - obecně se využívá rychlosti 2-10 °C za minutu, zvětšováním rychlosti zahřívání se zvyšuje i počáteční a koncová teplota zlomu. Nižší rychlost ohřevu a pomalé zaznamenávání křivky umožňuje klasifikování následných reakcí. Rychlost zahřívání vzorku závisí na hmotnosti vzorku, geometrii vzorku, atmosféře reakčního prostoru. Zvýšení hmotnosti zapříčiní vyšší teploty začátku reakce, u reakcí probíhající těsně za sebou v malém teplotním rozsahu může způsobit horší rozpoznání přítomnosti meziprojektu.

### Vlastnosti vzorku:

Z hlediska velikosti částic je průběh reakce rychlejší použitím jemnějších částic, jsou reaktivnější a snižují počáteční a koncovou teplotu. Naopak použitím hrubších částic reakce probíhá pomaleji a mohou vznikat i meziprojektu, které by v případě rychlejší reakce vymizely.

Tepelnou vodivost a dobu reakce ovlivňuje upěchování vzorku a jeho kontakt s kelímkem. Upěchování můžeme provést např. jemným poklepem kelímkem na pevnou desku.

Důležitou roli hrají také tvar, velikost a materiál nosičů, se kterými přijde vzorek do styku, jako jsou nádoby nebo držáky vzorku. Nosiče vzorků mohou být misky (lodičky) nebo kelímky různé velikosti v závislosti na hmotnosti vzorku. Jako materiál nosičů slouží  $Al_2O_3$  (korund), platina, stříbro a zlato apod.

## Derivační termogravimetrie (DTG)

DTG odvodíme od klasické termogravimetrie zderivováním křivky  $m = f(T)$  resp.  $m = f(t)$  podle času. Tedy derivační termogravimetrická křivka má tvar  $dm/dt = f(T)$  resp.  $dm/dt = f(t)$ . Tato metoda je vhodnější než klasická TG, pokud potřebujeme zjistit změny hmotnosti, které v průběhu děje proběhly těsně za sebou. Křivka DTG neobsahuje prodlevy a zlomy, ale píky, jako tomu je i u DTA. Inflexní body zlomů u křivky TG odpovídají vrcholům píků u křivky DTG na teplotní ose.

## Diferenční termická analýza (DTA)

### Princip diferenční termické analýzy

Diferenční termická analýza (dále jen DTA) patří mezi dynamické metody. Sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních, v některých případech i chemických, vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické pochody). K těmto dějům dochází při plynulém ohřevu nebo ochlazování analyzovaného vzorku a srovnávacího vzorku. Při DTA se porovnávají změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá. Teplotní rozdíl  $\Delta T$  se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost  $\Delta T = f(T)$  resp.  $\Delta T = f(t)$  nazývaná jako křivka přímého ohřevu (obr. 4). Křivka  $\Delta T = f(T)$  pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. Neexistuje konvence, která by určovala, jakým směrem se mají vynášet exotermní a endotermní píky. Podle množství pohlcené nebo uvolněné energie, která je úměrná ploše píku na křivce  $\Delta T = f(T)$ , můžeme usuzovat na kvantitu součástí ve vzorku. Závislost mezi plochou píku a reakčním teplem lze vyjádřit vztahem:

$$A = \frac{m \cdot \Delta H}{k \cdot \lambda}$$

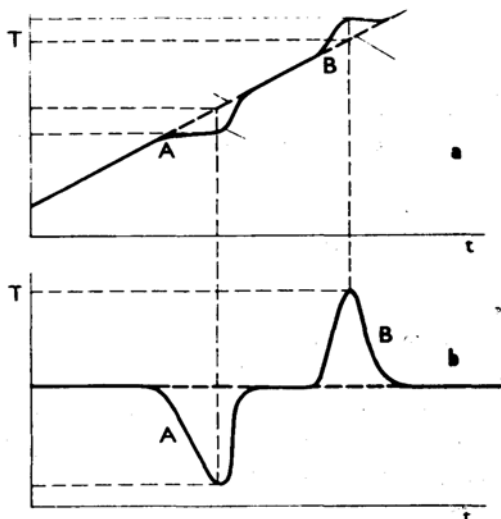
kde A značí plochu píku

m.....hmotnost vzorku

$\Delta H$ .....reakční teplo pro 1 g vzorku

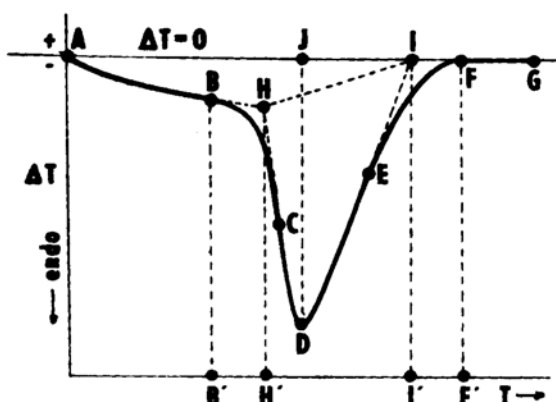
k.....geometrický faktor (charakterizuje tvar vzorku)

$\lambda$ .....tepelná vodivost vzorku.



Obr. 4 a) Křivka přímého ohřevu, b) křivka DTA

### Popis křivky DTA

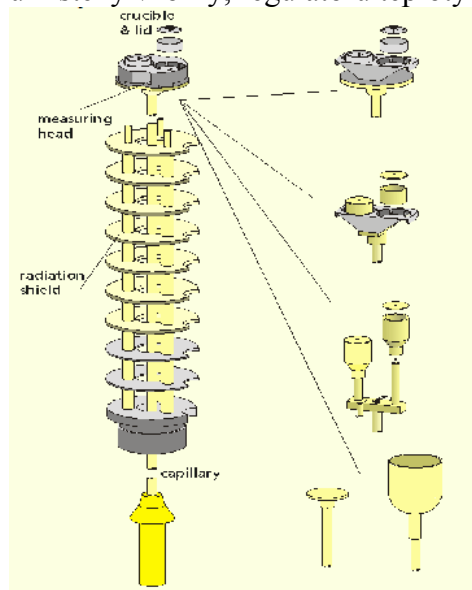


Obr. 5 Termoanalytická křivka DTA

Na obr. 5 vidíme část křivky DTA zachycující endotermický děj. V případě exotermického děje by křivka byla orientována opačně. V úseku vymezeném body A a B reakce neprobíhá ( $\Delta T = 0$ ). V bodě B, kde se křivka DTA poprvé odchýlí od základní linie, pak začíná probíhat endotermní reakce. Základem křivky DTA je pík (na obr. 5 část vymezená body BCDEF), kde bod B představuje začátek píku, body C, E inflexní body, bod D minimum (jemu odpovídá minimální teplota) a bod F konec píku. Bod H resp. I značí extrapolovaný začátek resp. extrapolovaný konec, který získáme jako průsečík základní linie AB resp. FG s tečnou vedenou bodem C resp. E. Vzdálenost bodů D a I představuje výšku píku. Šířka píku je pak vymezena body B' a F'. Úsek H'I' značí reakční interval.

### Přístroj pro DTA

Aparatura pro DTA se skládá z pece, držáků vzorků, termoelektrických článků jako čidel pro měření teploty a teplotních rozdílů vzorků, nádobek (kelímku, misky s víčky), ve kterých jsou umístěny vzorky, regulátoru teploty a zapisovače dat.



Obr. 6 Držák kelímků, typy kelímků (shora první dva pro TG/DSC, třetí pro TG/DTA, čtvrtý a pátý pro TG)

### Vlivy působící na měření

Konstrukce a materiál přístroje: tepelné zdroje, měření teploty, záznam termoanalytických křivek, tepelná vodivost vzorku, reference, kelímků a čidel apod.

#### Experimentální podmínky:

Rychlost zahřívání – zvýšením rychlosti se zvýší výška píku (zvětší se jeho plocha) a vrchol píku se přesune k vyšší teplotě. Velká rychlost zahřívání může způsobit splnutí dvou dějů probíhající těsně po sobě.

Hmotnost vzorku – je přímo úměrná ploše píku. U dějů doprovázených uvolněním plynů, se se zvětšující hmotností vzorku posouvá vrchol píku k vyšší teplotě.

Geometrie vzorku – kelímek nebo miska musí obsahovat tolik vzorku, aby i po jeho upěchování zasahovalo teplotní čidlo do středu vzorku. Geometrické uspořádání vzorku ovlivňuje výšku píku. Výška píku je největší při správném umístění čidla (tj. ve středu vzorku).

Atmosféra v peci – v případě statické atmosféry jsou uvolňované plyny v kontaktu s analyzovaným vzorkem, pokud jsou považovány za nežádoucí, musíme je odsávat. V případě dynamické atmosféry přichází vzorek do styku s atmosférou, která je do pece zaváděna (např. proud vzduchu, dusíku, argonu apod.).

#### Vlastnosti vzorku:

Velikost částic – malé částice urychlují průběh reakce a posunují její začátek k nižším hodnotám teplot.

Upěchování vzorku – souvisí s přenosem tepla a difúzí plynů. Slabé upěchování znemožňuje přenos tepla a usnadňuje difúzi plynů (a naopak). Upěchování provádíme poklepem kelímku se vzorkem na desku.

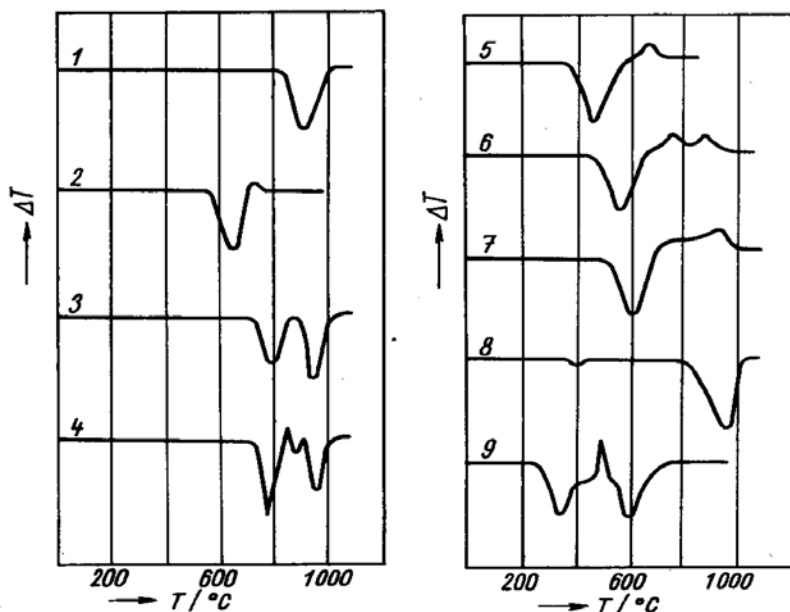
Ředění vzorku – aby se zabránilo spékání nebo smršťování vzorku, může se vzorek zředit inertní látkou. Inertní látka musí obsahovat stejně velké částice jako vzorek.

Srovnávací vzorek musí mít určité vlastnosti. Neměl by podléhat termickým změnám v daném teplotním rozmezí, nesmí reagovat s nádobkou, popř. držákem, ve kterém je umístěn a jeho tepelná vodivost a kapacita by měla být co nejbližší analyzovanému vzorku. Příkladem srovnávací látky pro anorganické vzorky může být  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo SiC a pro organické polymery silikonový olej.

### Kvalitativní a kvantitativní analýza

Z hlediska kvalitativní analýzy můžeme z křivky DTA vyčíst přítomnost a charakter děje, časový průběh, počáteční a koncovou teplotu a vratnost dějů. Umožňuje určit minerály, horniny, rudy a také rozpoznat nečistoty. Na základě porovnávání křivek zjištěných při DTA a křivek známých látek uvedených v literatuře (např. obr. 7) a z teplot, které odpovídají vrcholům píků, můžeme určit přítomnost dané látky, pro níž je tato teplota charakteristická. Pro větší přesnost a zjištění druhu děje (fázové přeměny, strukturní změny, dehydratace, oxidace, redukce apod.) je výhodnější DTA kombinovat s jinými analytickými metodami (např. TG).

DTA slouží též ke stanovení obsahů jednotlivých složek vzorku, kdy určujeme velikost ploch píků na křivce DTA.



Obr. 7 Křivky DTA některých minerálů: 1) kalcit  $\text{CaCO}_3$ , 2) magnezit  $\text{MgCO}_3$ , 3) dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , 4) ankerit  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , 5) siderit  $\text{FeCO}_3$ , 6) breinerit  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ , 7) rodochrozit  $\text{MnCO}_3$ , 8) aragonit  $\text{CaCO}_3$ , 9) hydromagnezit  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### Derivační diferencní termická analýza (DDTA)

Princip derivační diferencní termické analýzy je shodný s předchozí metodou. Reguluje se časová derivace křivky DTA, a to  $d(\Delta T)/dt = f(T)$  resp.  $d(\Delta T)/dt = f(t)$ . Tato metoda nám pomáhá přesněji zjistit teploty začínajících změn a rozlišit překrývající se jevy.

### Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

#### Princip DSC

Používají se dvě varianty DSC, které patří mezi kalorimetrické diferencní metody.

- DSC s kompenzací příkonu
- DSC s tepelným tokem (Netzsch STA 449C)

#### DSC s kompenzací příkonu

DSC s kompenzací příkonu se nazývá též jako „obrácená“ DTA. Zatímco u DTA jsme zjišťovali teplotní rozdíly mezi vlastním a srovnávací vzorkem, podstatou DSC s kompenzací příkonu je naopak zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřicími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Křivka DSC  $dQ/dt = f(t)$ , kde Q značí tepelnou energii, stejně jako křivka DTA, obsahuje píky. Odlišnost od DTA spočívá v jejich opačné orientaci vzhledem k ose x. Při endotermickém ději byla v případě DTA hodnota rozdílu teplot záporná, u DSC tomuto ději odpovídá kladná hodnota tepelné energie.

#### DSC s tepelným tokem

Druhou variantou je metoda DSC s tepelným tokem. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a



referenci lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdíl teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem.

### Přístroje DSC

Zařízení pro DSC s kompenzací příkonu se skládá ze dvou oddělených obvodů, kontrolního a řídicího. Každý vzorek má svůj nosič. Nosiče obsahují teplotní čidla a topná tělíska. Vzorky jsou od sebe dokonale izolovány, aby se zabránilo tepelnému toku mezi nimi. Kontrolní obvod měří průměrnou teplotu vzorků a automaticky vyrovnává tepelný výkon tak, že se průměrná teplota vzorků zvyšuje lineárně. Řídicí obvod pak zaznamenává rozdíly teplot mezi měřeným a srovnávacím vzorkem, určuje, který ze vzorků má vyšší teplotu a automaticky kompenzuje tyto teplotní rozdíly.

Zařízení pro DSC s tepelným tokem se skládá z měřicí hlavy s držákem pro vzorek a srovnávací látku, pece, termostatu, zdroje plynů a zdroje napětí. Měřené signály jsou zaznamenávány v počítači.

Pro DSC můžeme použít vzorky velmi malých hmotností (1 až 100 mg). Ty se umísťují do folií, keramických nebo kovových misek, aby se docílilo dokonalého kontaktu s topným tělískem a teplotními čidly. Proudění tepla v okolí ovlivníme volbou materiálu a geometrií vzorku. U DSC je možné využít vysokou rychlost zahřívání ( $0,5$  až  $80$  °C min<sup>-1</sup>). Plocha píků je přímo úměrná teplotě uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci a výška píků je přímo úměrná rychlosti reakce. Kinetické přechody (vypařování, rozklad aj.) posunou píky k vyšším teplotám při vyšší rychlosti. Vyšší rychlost ohřevu zvyšuje citlivost, ale snižuje možnost rozlišení dějů.

### **Kombinované a simultánní metody**

Pro přesnější popis dějů probíhající v analyzovaném vzorku během zahřívání resp. ochlazování je lepší využít více metod.

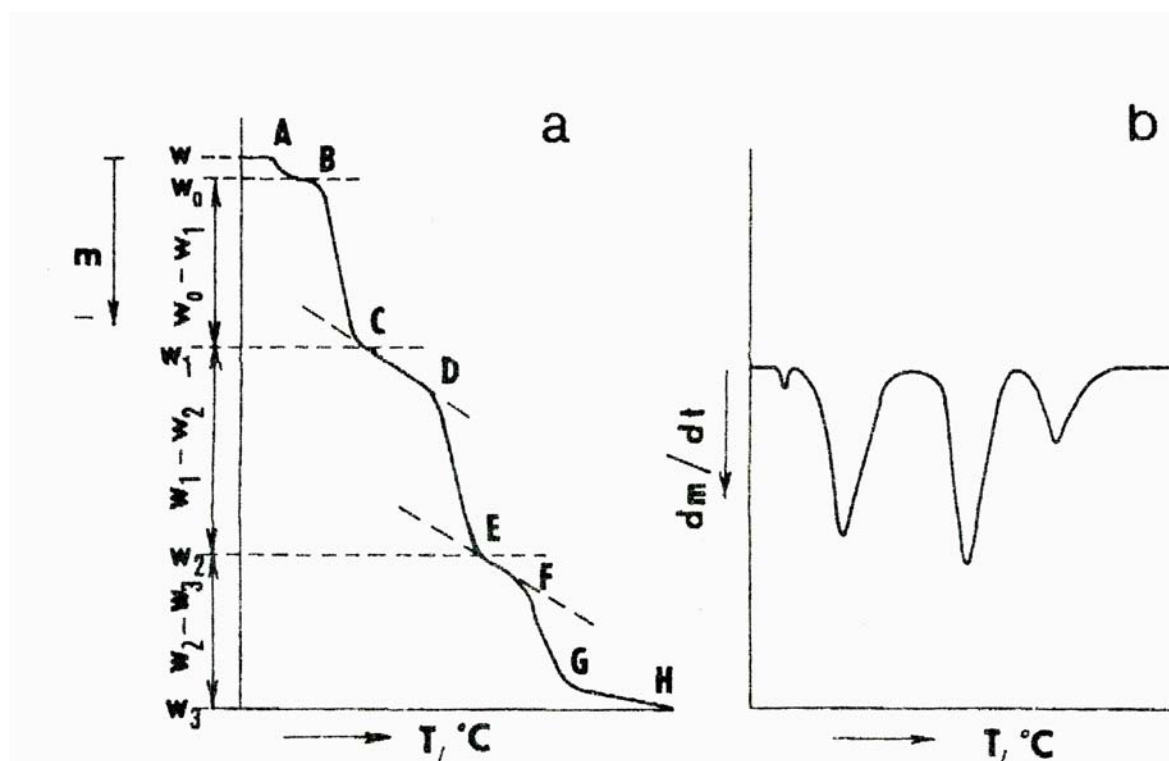
Kombinované metody zahrnují dvě a více metod, které uplatňujeme při analýze vzorku postupně. Nevýhodou této metody je, že musíme pro každé měření použít nový vzorek shodného analyzovaného materiálu. Můžeme mezi sebou kombinovat metody termické analýzy nebo můžeme využít i jiných metod nepatřících do této skupiny (spektroskopie, atomová absorpce, rentgenostrukturní analýzu apod.).

Simultánní metody (STA) nám umožňují zkoumat více fyzikálních vlastností najednou během jednoho měření. Výhodou této metody je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky. Na druhou stranu ale tyto podmínky musí vyhovovat všem použitým metodám.

Mezi nejvíce rozšířenou dvojici metod patří TG-DTA a TG-DSC. Tyto metody se totiž dobře doplňují.

Další simultánní metody: TG-EGD, TG-EGA, DTA-EGD, DTA-EGA, TG-DSC-EGA slouží k přesnějšímu popisu dějů probíhajících mezi pevnou a plynnou fází.

**Příklad analýzy:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - minerál chalkantit**



*Termogravimetrická křivka (TG) a derivovaná termogravimetrická křivka (DTG) chalkantitu*

Na termogravimetrické křivce  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  při zahřívání přibližně do  $105^\circ\text{C}$  dochází k úbytku hmotnosti zkoumaného vzorku, způsobeném uvolněním vlhkosti (vody adsorbované na povrchu zrn). Při vyhodnocování křivky je nutno korigovat výsledek na tento úbytek.

Od bodu B dochází k dehydrataci, projevující se ztrátou hmotnosti vzorku ( $w_0 - w_1$ ), která končí v bodě C. U modré skalice došlo ke ztrátě 2 molekul krystalové vody. Mezi body C a D je vzorek termicky stálý až do bodu D, kdy mezi body D a E došlo ke ztrátě dalších dvou molekul vody. Ztráta hmotnosti činí ( $w_1 - w_2$ ). Mezi body E a F je látka stálá až do bodu F, kdy dalším nárůstem teploty došlo ke ztrátě poslední molekuly vody (hmotnostní ztráta byla  $w_2 - w_3$ ). V bodech G až H má látka již složení  $\text{CuSO}_4$ .

## Literatura

Blažek A. (1972): Termická analýza. - SNTL Praha, 295 str.

Borovec Z. (1992): Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů. – Skripta UK Praha, 316 str.

Mackenzie R.C. (1970): Differential Thermal Analysis. Vol. 1, Fundamental Aspects. - Academic Press London, 774 pp.

Rosický J. (1989) : Termická analýza. UK, Praha.

J. Zýka (1979): Analytická příručka, díl I. SNTL Praha.

## ***Návod k úloze Termická analýza (C8870)***

1. Napište stechiometrické rovnice pro chemické děje probíhající při termickém rozkladu  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
2. Vypočtete očekávané hmotnostní úbytky v jednotlivých fázích termického rozkladu monohydrátu šřavelanu vápenatého  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
3. Postupujte podle návodu k obsluze pro přístroj pro termickou analýzu Netzsch STA 449C Jupiter a proveďte termoanalytické měření TG/DSC pro vzorek  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Použité parametry: navážka do 20 mg

rychlost ohřevu  $5 \text{ K min}^{-1}$

maximální teplota  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

atmosféra  $\text{N}_2$ , průtok  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

4. Pomocí programu Proteus Analysis vyhodnoťte naměřená data. Na křivce TG zjistěte hmotnostní úbytky, začátek a konec zlomu a inflexní bod. Na křivce DSC určete teplotní maxima exotermických nebo endotermických dějů, počátky a konce píků a plochu píků.
5. Srovnejte získané hodnoty s vypočítanými úbytky hmotnosti.
6. Proveďte měření TG/DSC pro vzorek materiálu připraveného v syntetické části měření.
7. Vypracujte odpovědi na následující otázky:
  - a) Jaké je pořadí teplot rozkladu v řadě uhličitánů kovů alkalických zemin:  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ .
  - b) Orientace píku na křivce DSC pro děj v rovnici (2) je opačná, když je měření prováděno ve vzduchu. Vysvětlete.

