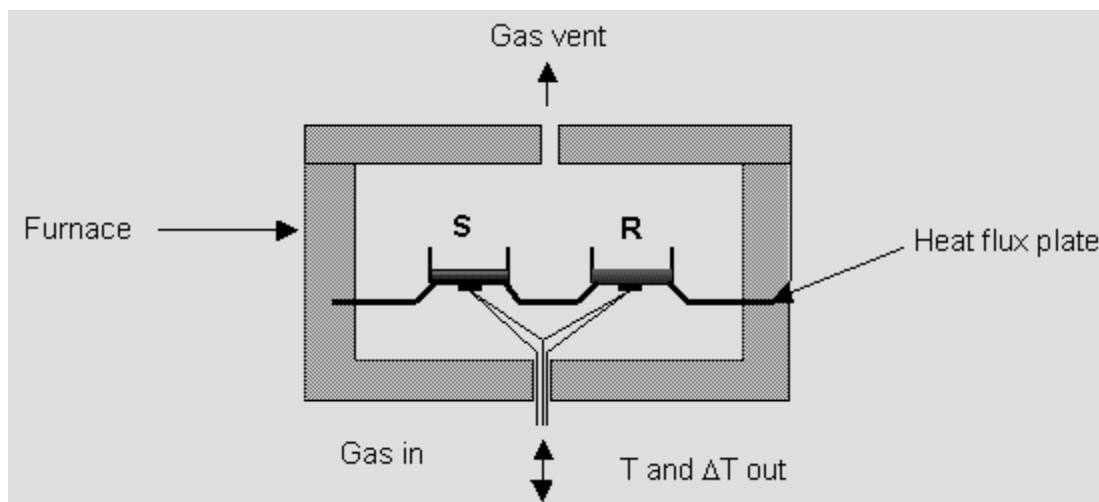


PHƯƠNG PHÁP DSC-NHIỆT LƯỢNG KẾ QUÉT VI SAI DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER PHÂN LOẠI



Có 2 dạng DSC chính

DSC thông lượng nhiệt – heat flux DSC

DSC bù trừ nhiệt – power compensation DSC

DSC BÙ TRỪ NHIỆT

- Được phát minh bởi Perkin-Elmer dựa trên nguyên lý bù trừ nhiệt những hiệu ứng nhiệt từ mẫu. Trong phương pháp này giá trị ΔT (vi sai nhiệt giữa mẫu và mẫu so sánh) được giữ luôn bằng không ($\Delta T = 0$), bất kỳ sự lệch nào của ΔT khác giá trị 0 được sử dụng để điều khiển lò nung ở mẫu hoặc mẫu so sánh. Nếu xảy ra hiệu ứng tỏa nhiệt ở mẫu, $\Delta T > 0$, lò nung phía bên mẫu so sánh sẽ được nâng nhiệt độ (cung cấp một lượng nhiệt bổ sung) để nâng nhiệt độ phía mẫu so sánh và đưa ΔT về bằng không, ngược lại nếu xảy ra thu nhiệt $\Delta T < 0$, lò nung phía bên mẫu phân tích sẽ được nâng nhiệt độ để đưa ΔT về 0.
- Như vậy nhiệt được cấp cho mẫu $\Phi_m > 0$ nếu quá trình là thu nhiệt $\Delta T < 0$, và cấp cho mẫu so sánh $\Phi_m < 0$ nếu quá trình là tỏa nhiệt $\Delta T > 0$. Như vậy Φ_m và ΔT ngược dấu nhau:

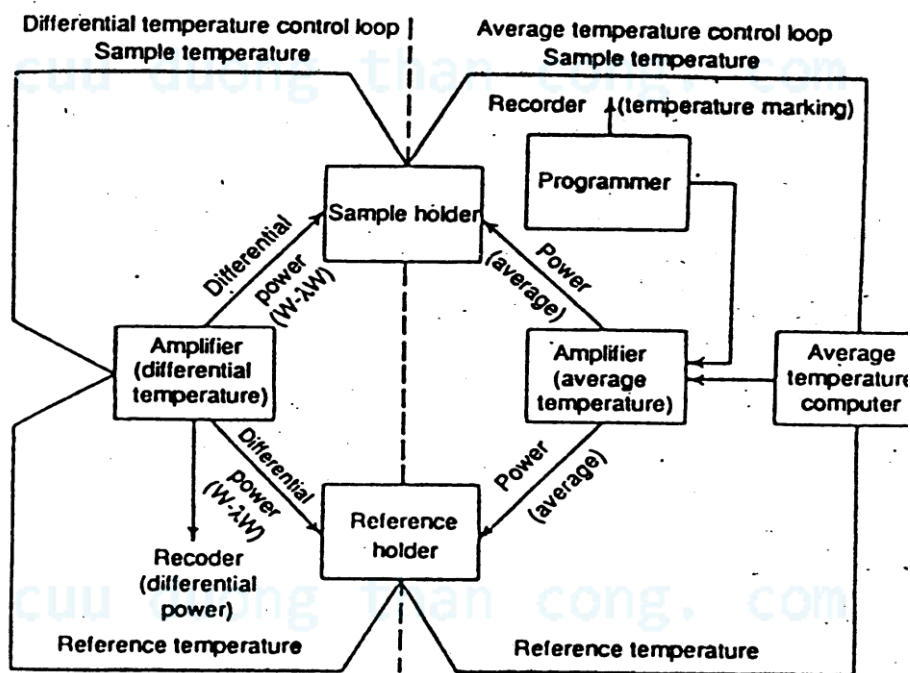
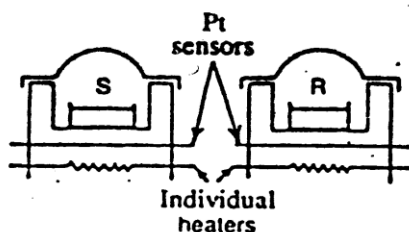
$$\Phi_m = dq_r / dt = - K \cdot \Delta T$$

Φ_m – tín hiệu đo được gắn liền với ΔT nhưng ngược dấu

K – hệ số hiệu chỉnh (thường được thiết lập tạm thời bởi nhà máy) hoặc bởi quá trình chạy chuẩn

- Như vậy khác với DTA (tín hiệu ra là ΔT), tín hiệu ra của DSC là Φ_m – thông lượng nhiệt, và biểu hiện của hiệu ứng nhiệt trên đường cong cũng hoàn toàn ngược lại

Hiệu ứng	DTA-peak direction	DSC-peak direction
Thu nhiệt - endothermic	Hướng xuống-negative	Hướng lên-positive
Toả nhiệt - exothermic	Hướng lên - positive	Hướng xuống-negative



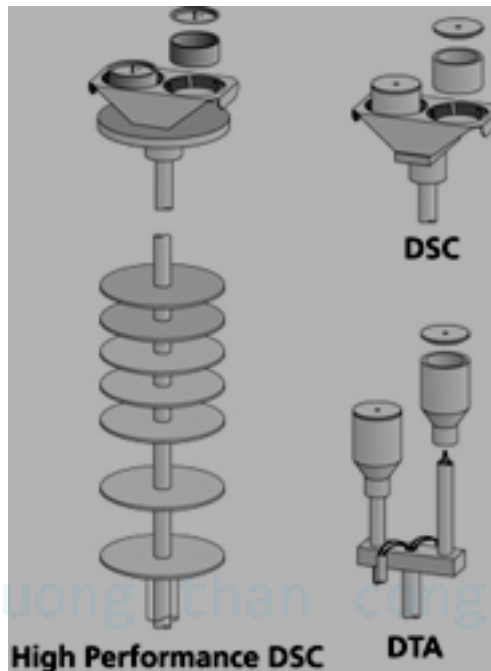
sơ đồ hoạt động của PCDSC trên cơ sở mạch cầu

DSC THÔNG LƯỢNG NHIỆT – HEAT FLUX DSC

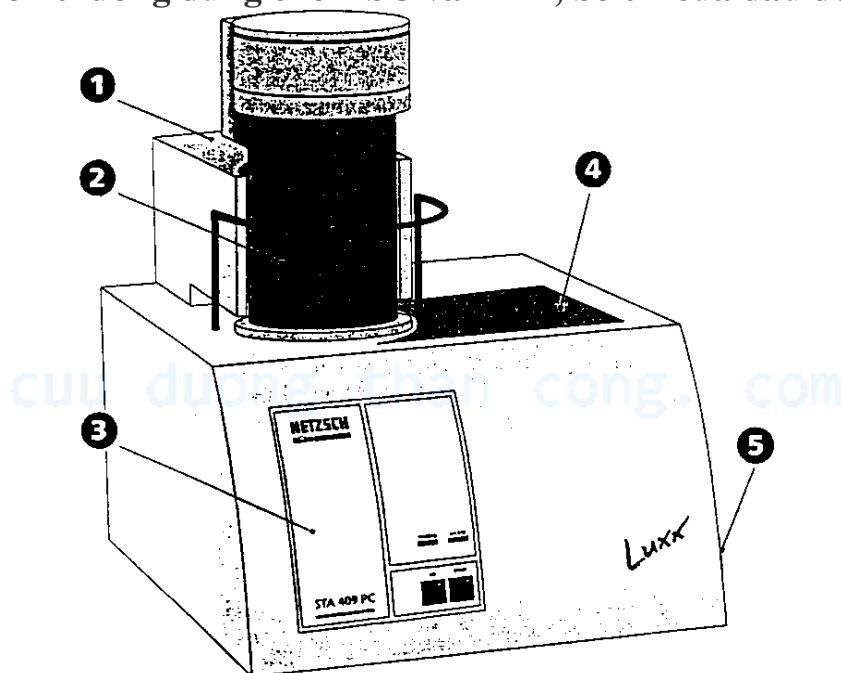
- Hoạt động tương tự như DTA truyền thống, vẫn đo ΔT trực tiếp tỉ lệ với tín hiệu ra là Φ_m – thông lượng nhiệt (tính bằng mW hoặc μW) nhưng những

nhân tố ảnh hưởng như phụ thuộc nhiệt độ của truyền nhiệt, của sensor... tất cả đều được bù trừ và được thiết kế tính toán chi tiết trong phần cứng (hardware) và phần mềm (software)

CẤU TẠO THIẾT BỊ DSC

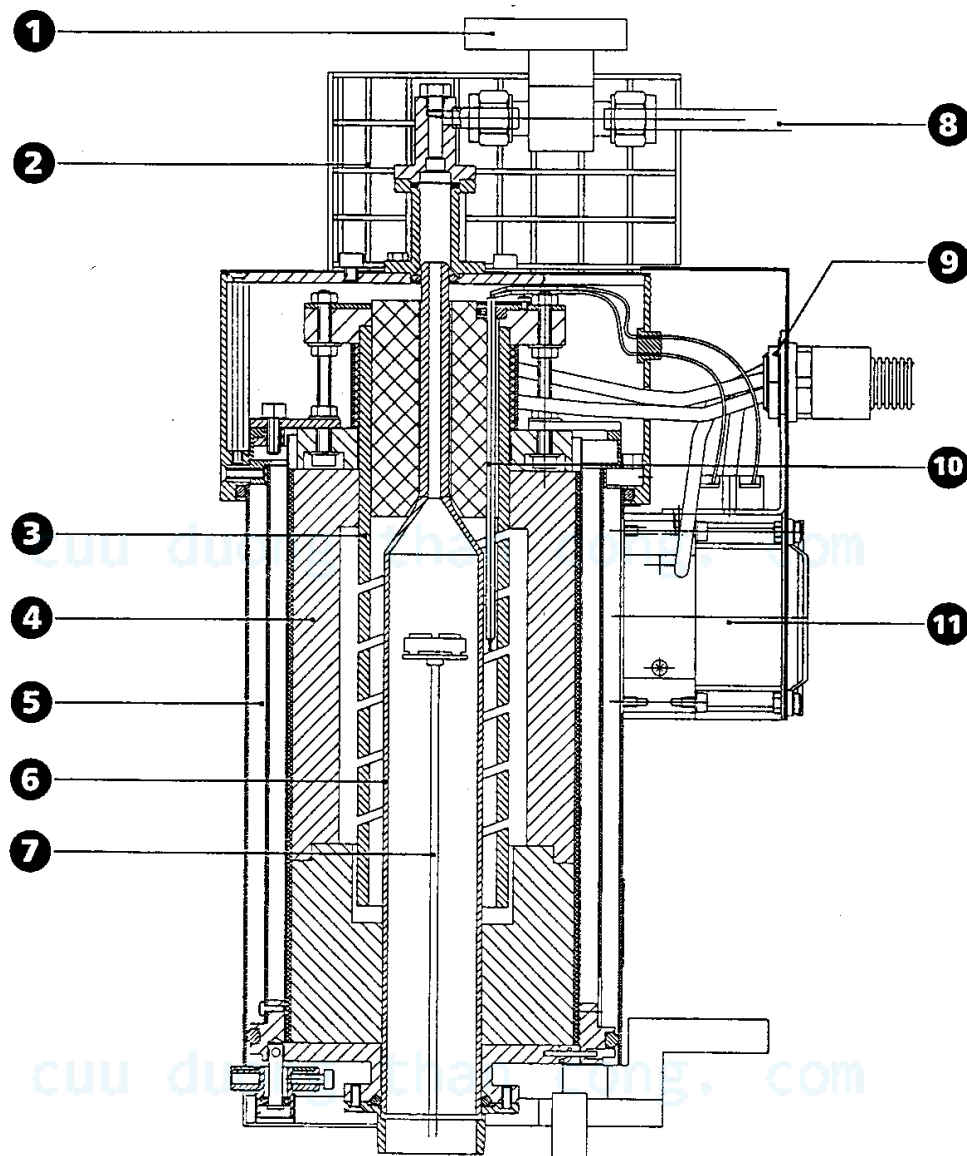


các loại chén thường dùng cho DSC và DTA, bố trí của đầu đo (cặp nhiệt)



1- Hệ thống cân trực.

- 2- Lò nung.
- 3- Hệ thống tải mẫu
- 4- Bảng điều khiển hoạt động
- 5- Tủ chứa
- 6- Nút bấm “an toàn”



- 1- Van chặn
- 2- Chăn lửa
- 3- Điện trở đốt nóng (SiC)
- 4- Vật liệu cách nhiệt
- 5- Võ lò (2 lớp)
- 6- Ống bảo vệ

7- Hệ thống tải mẫu

8- Nơi khí được bơm vào

9- Nút kết nối (nung lò)

10- Kiểm soát cặp nhiệt điện

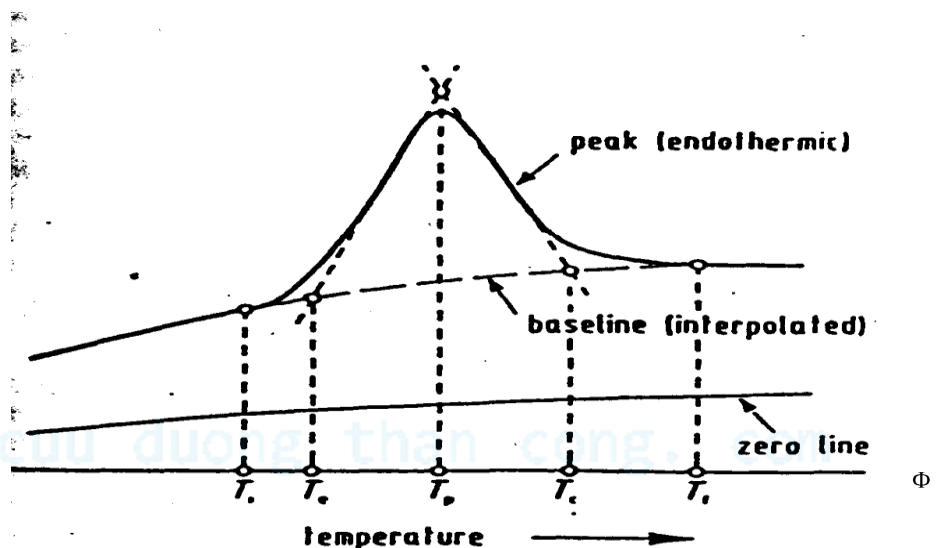
11- Quạt (làm nguội lò)

- Môi trường nung có thể là oxy hoá, khử, trơ

CÁC BƯỚC CHUẨN BỊ PHÂN TÍCH DSC

CHẠY CHUẨN ĐƯỜNG ZERO – ZERO LINE ĐỂ XÁC ĐỊNH SỰ BẤT ĐỐI XỨNG TRUYỀN NHIỆT CỦA HỆ MẪU VÀ HỆ MẪU CHUẨN

- Sự bất đối xứng trong điều kiện truyền nhiệt của phía mẫu và phía mẫu so sánh ảnh hưởng rất lớn đến kết quả. Vì thế cần xác định yếu tố này trước khi tiến hành phân tích nhiệt
- Đường zero được chạy với hệ rỗng (không có chén mẫu cả hai bên phía mẫu và phía mẫu so sánh) hoặc được chạy với hai chén rỗng (thường là Al_2O_3) ở cả hai phía
- Đường zero sẽ được trừ vào tín hiệu đường cong Φ_m đo được để xác định lượng nhiệt thật sự cung cấp cho các mẫu



Đối với hệ không đối xứng đường zero line nằm ở một độ cao nhất định so với trục hoành Φ_0

HIỆU CHỈNH NHIỆT ĐỘ T VÀ THÔNG LƯỢNG NHIỆT Φ

- Việc hiệu chỉnh trực nhiệt độ T (trực hoành) và trực thông lượng nhiệt Φ (trực tung) là rất quan trọng đến kết quả đo. Việc hiệu chỉnh này (calibration) được tiến hành ít nhất một lần một năm
- Hiệp hội quốc tế về phân tích nhiệt (ICTA – International Confederation for Thermal Analysis) đưa ra các chất dùng để chuẩn nhiệt độ và hàm nhiệt như sau:

Melting points ^a			Solid state polymorphic transformations		
Material	Temperature °C	Enthalpy J/g	Material	Temperature °C	Enthalpy J/g
In	156.5985	28.42	KNO ₃	127.7	50.48
Sn	231.928	59.2	KClO ₄	299.5	99.32
Pb	327.502	23.16	Ag ₂ SO ₄	412	59.85
Zn	419.527	112.0	SiO ₂	573	12.1
Al	660.323	400.1	K ₂ SO ₄	583	48.49
Ag	961.78	104.7	K ₂ CrO ₄	665	51.71
Au	1064.18	63.7	BaCO ₃	810	89.00
Cu	1084.62	205.4	SrCO ₃	925	133.23

chất chuẩn có nhiệt độ nóng chảy hay chuyển pha thù hình ở nhiệt độ xác định với giá trị enthalpy của chúng là cơ sở để chuẩn nhiệt và nhiệt độ cho thiết bị

HIỆU CHUẨN HỆ SỐ K(T) (ĐỘ NHẠY THIẾT BỊ)

Ta có mối quan hệ giữa K(T) và thông lượng nhiệt như sau:

$$\phi = dq/dt = -K(T)\Delta T$$

K(T) – hệ số hiệu chuẩn

ΔT – vi sai nhiệt giữa mẫu và mẫu so sánh (reference sample)

ϕ – thông lượng nhiệt

q – nhiệt cung cấp cho mẫu

- Sau khi chuẩn nhiệt và nhiệt độ (phần trước), tiến hành đo từ 3 đến 5 mẫu vật liệu chuẩn (theo ICTA). K(T) được xác định như sau:

$$K(T) = -\Delta H_F m / \Delta T$$

ΔH_F – nhiệt nóng chảy

m – khối lượng chất chuẩn

- Có thể dùng saphia (sapphire-đơn tinh thể Al₂O₃)

$$K(T) = \frac{C_p \cdot \beta \cdot m}{\Delta T}$$

C_p – nhiệt dung chuẩn của saphia

β

- tốc độ nung

m – khối lượng mẫu (saphia)

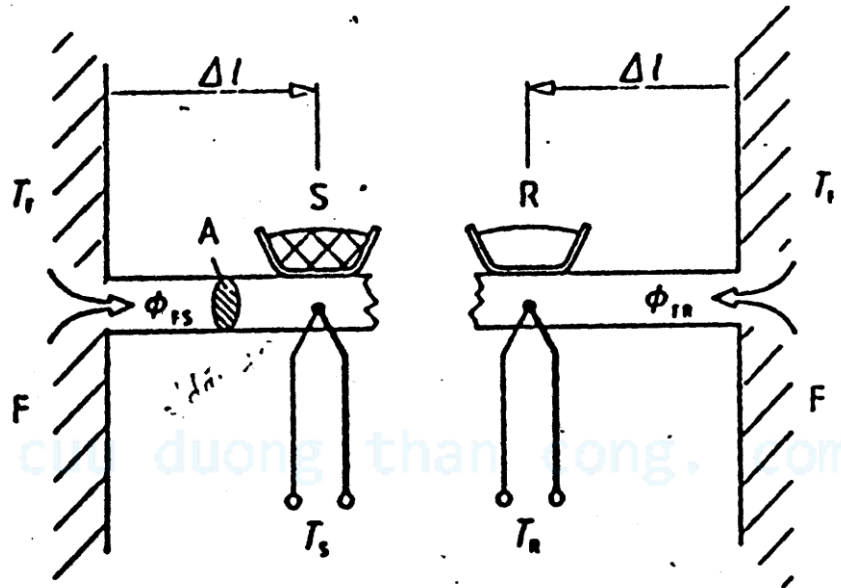
- Khi dùng chất chuẩn (calibration sample) nên lưu ý đến sự tương tác của chén và chất

Vật liệu làm chén	Các chất										
	C ₅ H ₁₀	H ₂ O	Ga	In	Sn	Pb	Zn	Li ₂ SO ₄ x H ₂ O	Al	Ag	Au
Corundum, Al ₂ O ₃	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bornitride, BN	0	0	+	+	+	+	+	+	+	?	?
Graphite, C	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Thủy tinh silic	+	+	+	+	+	+	?	+	-	×	×
Đá silic, SiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Aluminium, Al	+	.	-	+	-	+	-	+	×	×	×
Al, đã oxy hóa	+	+	+	+	+	+	+	+	×	×	×
Silver, Ag	+	+	-	-	-	-	-	?	-	×	×
Gold, Au	+	+	.	.	-	-	-	+	-	-	×
Nickel, Ni	+	+	?	-	+	-
Iron, Fe	+	.	.	+	.	+	-	?	-	+	-
Thép tinh chế	+	+	.	+	.	+	-	?	-	+	-
Platinum, Pt	+	+	.	.	-	-	-	+	-	-	-
Molybdenum, Mo	+	+	.	?	.	?	.	?	?	?	-
Tantalum, Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	-	+	-
Tungsten, W	0	0	.	?	?	.	+	?	.	+	+

- + không hòa tan, không ảnh hưởng đến nhiệt độ chảy
- tan chảy chén, gây thay đổi nhiệt độ chảy
- . hòa tan cục bộ, có thể làm thay đổi nhiệt độ chảy
- × chảy chén

- ? tính tương hợp không rõ
0 không thấy rõ sự kết hợp

HIỆU CHỈNH DÒNG NHIỆT THẬT SỰ TRONG MẪU THIẾT LẬP QUAN HỆ DÒNG NHIỆT TRONG MẪU Φ_r VỚI Φ_m VÀ ΔT



Giả sử: thông lượng nhiệt trạng thái cân bằng, Chỉ có kháng nhiệt giữa lò và mẫu, không tương tác giữa mẫu và mẫu chuẩn, nhiệt độ mẫu bằng nhiệt độ đo được, không trao đổi nhiệt với môi trường. Ta có:

$$\frac{\Phi}{A} = -\lambda \text{grad}T \quad \text{or} \quad \left| \frac{\Phi}{A} \right| = \lambda \left| \text{grad}T \right|$$

với $T_F > T_S, T_R$ ta có:

$$\frac{\Phi_{FS}}{A} = \frac{\lambda (T_F - T_S)}{\Delta l} \quad \text{và} \quad \frac{\Phi_{FR}}{A} = \frac{\lambda (T_F - T_R)}{\Delta l}$$

Trong trường hợp đối xứng nhiệt: $\Phi_{FS} = \Phi_{FR}$, cũng đúng với $T_S = T_R$

Nếu thông lượng nhiệt thay đổi (vd: phát nhiệt) ($\Phi_t < 0$) được tạo ra trong mẫu, T_S tăng 1 lượng ΔT_S , vì sai nhiệt $T_S - T_R$ cũng tăng và do đó tốc độ dòng nhiệt Φ_{FS} giảm. Khi đạt được trạng thái cân bằng trở lại (tốc độ nung đồng đều), đối với nguyên nhân cân bằng, $\Delta \Phi_{FS}$, thay đổi của Φ_{FS} phải bằng Φ_r .

$$\Delta\Phi_{FS} = \Phi_r = -\frac{A^\lambda}{\Delta l} \cdot \Delta T_S$$

Không có gì thay đổi về phía mẫu chuẩn, do đó

$$\Delta T_S = \Delta T_{SR} = T_S - T_R \quad \text{và} \quad \Phi_r = \Delta\Phi_{SR} = \Phi_{FS} - \Phi_{FR}$$

Vì thế:

$$\Phi_r = -\frac{A^\lambda}{\Delta l} \cdot (T_S - T_R) = -\frac{A^\lambda}{\Delta l} \cdot \Delta T_{SR} = -K \cdot \Delta T$$

-nhưng do trên thực tế nhiệt dung của mẫu C_p và nhiệt dung của mẫu so sánh C_R không bằng nhau và thường chúng thay đổi theo nhiệt độ nên sẽ có một lượng nhiệt lớn hơn thường đi vào mẫu nào có C lớn hơn, do đó khi không có hiệu ứng nhiệt (chuyển pha) $\Phi_r = 0$ vẫn quan sát được $\Delta\Phi_{SR} \neq 0$, đây chính là tín hiệu đường cơ sở *baseline*, nghĩa là khi không có hiệu ứng nhiệt:

$$\Delta\Phi_{SR} = \beta (C_S - C_R) \Delta T \quad \text{và} \quad \beta (C_S - C_R) \Delta T = -K \cdot \Delta T$$

đây chính là tín hiệu đường cơ sở *baseline* và là phương trình cơ sở để xác định nhiệt dung. Nếu chạy với chén mẫu rỗng $C_R=0$:

$$C_S = -K \cdot \frac{\Delta T}{\beta}$$

nếu sử dụng chất chuẩn với C_R đã biết:

$$C_S = C_R - K \cdot \frac{\Delta T}{\beta}$$

HIỆU CHỈNH THÔNG LƯỢNG NHIỆT CỦA HIỆU ỨNG NHIỆT BẰNG PHƯƠNG TRÌNH VI PHÂN BẬC NHẤT

Gọi Φ_{FS} là tốc độ dòng nhiệt từ lò đến mẫu, $\Phi_r(t)$ là tốc độ dòng nhiệt tạo ra bên trong mẫu (phản ứng, chuyển pha), tổng lượng nhiệt mẫu có được tại thời điểm t theo phương trình sau :

$$C_S \cdot \frac{dT_S}{dt} = \Phi_{FS} + \Phi_r \quad (\text{toả nhiệt } \Phi_r < 0, \text{ thu nhiệt } \Phi_r > 0)$$

Với $\Delta T = T_S - T_R$.

$$C_S \cdot \frac{dT_R}{dt} + C_S \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = \Phi_{FS} + \Phi_r$$

đối với mẫu so sánh đúng với biểu thức ($\Phi_r = 0$ theo định nghĩa)

$$C_R \cdot \frac{dT_R}{dt} = \Phi_{FR}$$

Trừ hai phương trình cân bằng thu được công thức sau :

$$(C_R - C_S) \cdot \frac{dT_R}{dt} + C_S \cdot \frac{d\Delta T}{dt} + |\Phi_r| = \Phi_{FS} - \Phi_{FR}$$

với :

$$\Phi_{FS} = \frac{T_F - T_S}{R_{FS}} \quad \text{và} \quad \Phi_{FR} = \frac{T_F - T_R}{R_{FR}}$$

R_{FS} và R_{FR} : trở kháng nhiệt giữa lò và những mẫu. Trong trường hợp đối xứng nhiệt $R_{FS} = R_{FR} = R$ khi đó :

$$\Phi_r = - \left(\frac{\Delta T}{R} \right) - (C_S - C_R) \cdot \frac{dT_R}{dt} - C_S \cdot \frac{d\Delta T}{dt}$$

$dT_R/dt = \beta$, tốc độ nung, $\tau = C_S \cdot R$ ta có :

$$\Phi_r(t) = - \left(\frac{\Delta T}{R} \right) - \beta (C_S - C_R) - \left(\frac{\tau}{R} \right) \cdot \frac{d\Delta T}{dt}$$

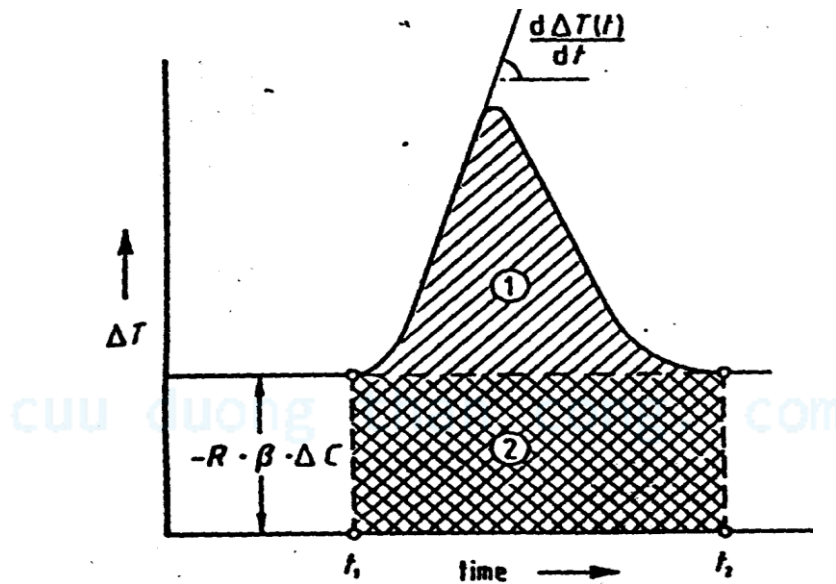
từ phương trình này có những nhận xét sau :

- Tín hiệu đo ΔT không phản ứng ngay với thông lượng nhiệt phát sinh trong mẫu mà trễ với thời gian, do đó bị biến dạng và bị nhòe, số hạng thứ ba chính là phép hiệu chỉnh lượng nhiệt bị trễ này
- Nếu $C_S \neq C_R$, ngay cả khi không có hiệu ứng nhiệt phát sinh trong mẫu $\Phi_r = 0$ tín hiệu đo vẫn không bằng không, mà có giá trị $\Delta T = -R\beta(C_S - C_R) \Rightarrow \Phi_m \neq 0$ và, nếu ΔT này không đổi nghĩa là $R, \beta, C_S - C_R$ không đổi vì phân của chúng (số hạng thứ 3) bằng 0, đường cong ở trước và sau đỉnh-peak song song với trục hoành. Trên thực tế các số hạng này phụ thuộc vào nhiệt nên đường cong trước và sau đỉnh không song song với trục hoành.
- toàn bộ nhiệt phản ứng hoặc chuyển pha Q_r toả/ thu nhiệt trong mẫu :

$$Q_t = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_r \cdot \tau \cdot dt$$

$$Q_t = -\frac{1}{R} \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot \tau \cdot dt - \int_{t_1}^{t_2} R \cdot \Delta C \cdot \beta \cdot dt \right] - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\tau}{R} \cdot \frac{d\Delta T}{dt} \cdot dt$$

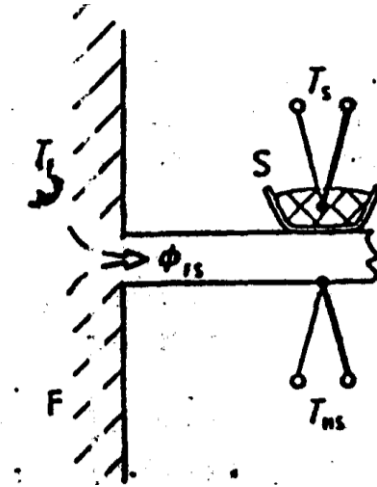
diện tích phần đỉnh
số hạng hiệu chỉnh



Những số hạng chứa trong dấu ngoặc vuông tương ứng với diện tích 1, tích phân còn lại (số hạng thứ 3) chính là lượng nhiệt bị trễ được hiệu chỉnh

HIỆU CHỈNH THÔNG LƯỢNG NHIỆT CỦA HIỆU ỨNG NHIỆT BẰNG PHƯƠNG TRÌNH VI PHÂN BẬC CAO

- Do nhiệt độ của mẫu và mẫu so sánh không đo trực tiếp nên có một trở kháng nhiệt giữa điểm đo và mẫu tương ứng



T_{MS} : nhiệt độ của điểm đo

T_S : nhiệt độ thật của mẫu

- Do đó xuất hiện thêm một số kháng nhiệt giữa những lớp truyền nhiệt trong chính mẫu, giữa đáy của chén và giá đỡ, giữa giá đỡ và cảm biến nhiệt. Khi nhiệt độ trong mẫu thay đổi (khi có hiệu ứng nhiệt), cảm biến nhiệt phản ứng sau một vài sự « trễ », do đó :

$$T_{MS} = T_S - \tau_2 \cdot \frac{dT_{MS}}{dt}$$

τ_2 : hệ số thời gian đặc trưng cho sự trễ phản ứng của điểm đo nhiệt giữa mẫu và điểm đo nhiệt (tính bằng giây-s)

Tương tự, ta có công thức cho bên mẫu so sánh:

$$T_{MR} = T_R - \tau_2 \cdot \frac{dT_{MR}}{dt}$$

$$\Delta T_{SR} = T_S - T_R = T_{MS} - T_{MR} + \tau_2 \left(\frac{dT_{MS}}{dt} - \frac{dT_{MR}}{dt} \right) = \Delta T_M + \tau_2 \cdot \frac{d\Delta T_M}{dt}$$

($\Delta T_M = T_{MS} - T_{MR}$: vì sai nhiệt đo được)

làm một số phép biến đổi tương tự như trên sử dụng ΔT_{SR} ở trên thay cho ΔT ta có:

$$\Phi_r = \frac{1}{R} \left[\Delta T_M + R(C_S - C_R)\beta + \tau_1 \frac{d\Delta T_M}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 \Delta T_M}{dt^2} \right]$$

ở đây ngoài đạo hàm bậc nhất của tín hiệu đo (thể hiện độ dốc của đường cong tại mỗi thời điểm) còn có đạo hàm bậc hai (thể hiện độ cong của đường cong), hai số hạng hiệu chỉnh này sẽ tái lập lại dòng nhiệt thất sự xảy ra trong mẫu.

τ_1 được xác định bởi kháng nhiệt và nhiệt dung giữa lò và cảm biến nhiệt

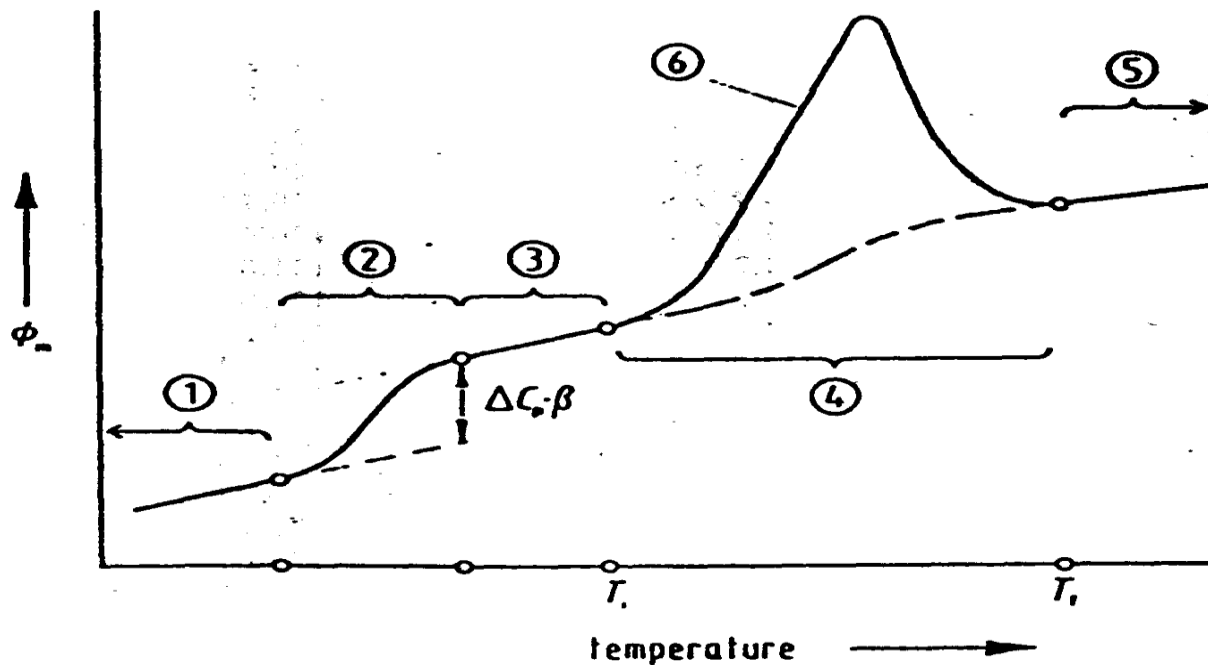
τ_2 được xác định bởi kháng nhiệt và nhiệt dung “hiệu dụng” giữa mẫu và điểm đo nhiệt độ của mẫu.

- Trong thực tế phương trình vi phân bậc hai này đủ chính xác để tái lập dòng nhiệt thất sự trong mẫu
- Muốn có kết quả tốt hơn, sử dụng phương trình vi phân bậc cao hơn khi xem xét đến sự trễ do moat moat số kháng nhiệt khác như kháng nhiệt giữa những lớp vật chất trong mẫu....

$$\Phi_r = -\frac{1}{R} \left[\Delta T + K_0 + K_1 \frac{d\Delta T}{dt} + K_2 \frac{d^2 \Delta T}{dt^2} + K_3 \frac{d^3 \Delta T}{dt^3} + \dots \right]$$

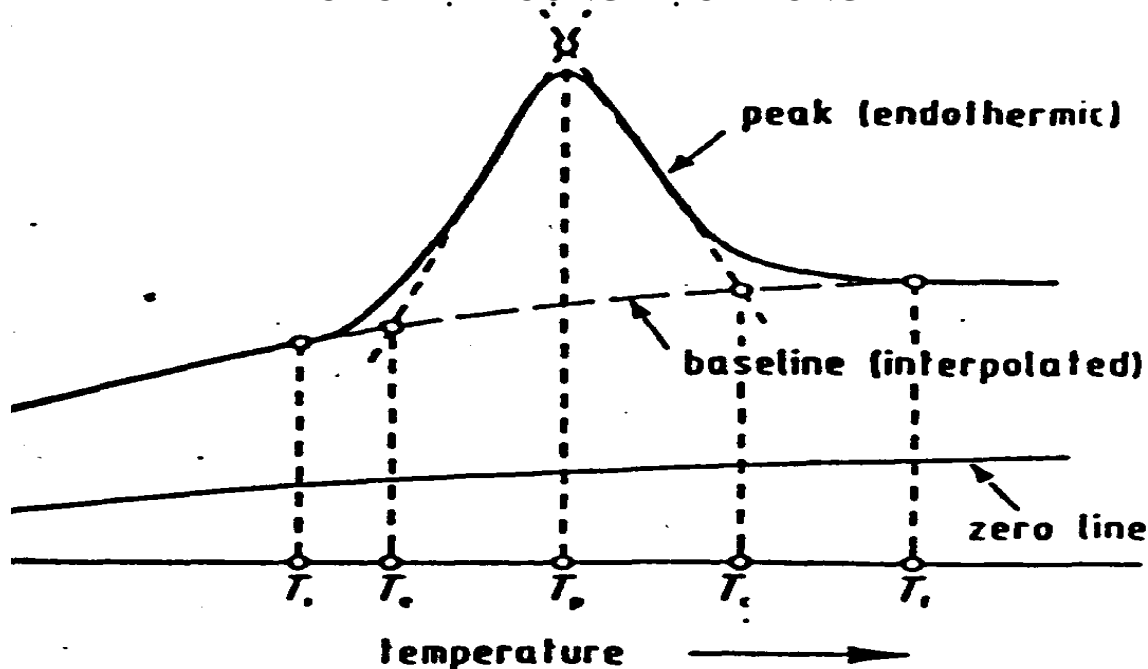
Những hệ số K_i chứa kháng nhiệt và nhiệt dung, nghĩa là chứa hệ số thời gian

ĐƯỜNG CONG DSC



- 1- Phần bắt đầu của đường cong đo
- 2- Bậc thang (step) trên đường cong đo
- 3- Đường cong đo
- 4- Đường cơ sở nội suy bên trong peak
- 5- Phần kết thúc của đường cong đo
- 6- Peak – hiệu ứng thu nhiệt

CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRƯNG



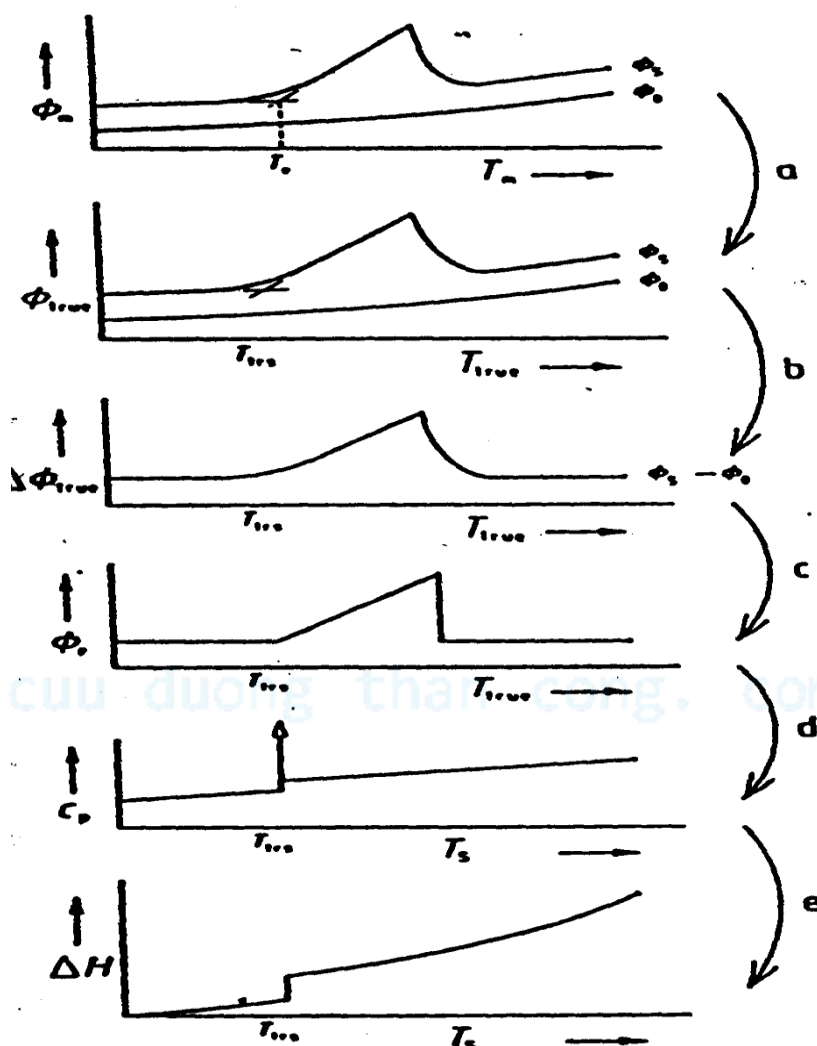
- Đường zero là đường cong đo với thiết bị rỗng, nghĩa là không có mẫu và không có chén nung, hoặc chỉ với chén nung rỗng cả hai phía (hai chén mẫu phải giống hệt nhau). Đường zero (zero line) cho thấy bất đối xứng trong truyền nhiệt của mẫu
- Đường cơ sở (được nội suy) là đường mà trong giới hạn của một đỉnh được thiết lập trong theo cách sau: nối đường cong đo trước và sau đỉnh như thể không có sự trao đổi nhiệt, nghĩa là như thể không có đỉnh nào hết.
- Đỉnh trên đường cong đo xuất hiện khi trạng thái cân bằng bị phá huỷ bởi toả hoặc thu nhiệt được kích hoạt nhiệt trong mẫu. Những đỉnh trên đường cong thông lượng nhiệt gắn liền với quá trình *thu nhiệt*, sẽ *hướng lên* (hướng “dương”), khi nhiệt bổ sung cho hệ được xác định như “dương” trong nhiệt động học. Chỉ những chuyển biến nào liên quan tới *nhiệt chuyển pha-thu nhiệt*, (ví dụ: nóng chảy...) mới dẫn đến hình thành đỉnh (trừ sự thay đổi trong truyền nhiệt giữa mẫu và cảm biến nhiệt). Những chuyển biến khác (ví dụ: chuyển pha thuỷ tinh) chỉ dẫn đến sự thay đổi hình dạng đường cong, ví dụ: sự thay đổi bậc thang.

CÁC NHIỆT ĐỘ ĐẶC TRƯNG

- T_i nhiệt độ bắt đầu của đỉnh. Ở đây đường cong của giá trị đo được bắt đầu lệch khỏi baseline, đỉnh bắt đầu.
- T_e nhiệt độ bắt đầu của đỉnh ngoại suy
- T_p : Nhiệt độ cực đại của đỉnh
- T_c : Nhiệt độ hoàn thành của đỉnh ngoại suy

- T_f : Nhiệt độ kết thúc của đỉnh: đường cong quay trở lại đường cơ sở, đỉnh kết thúc.

HIỆU CHỈNH ĐƯỜNG CONG DSC



- a- Biến đổi tuyến tính hoành độ (T) và tung độ (Φ) tuân theo kết quả phép chuẩn nhiệt độ và nhiệt (xem phần trước-phép chuẩn)
- b- hiệu chỉnh đường DSC bằng cách trừ đường zero (loại bỏ bất đối xứng nhiệt)
- c- loại bỏ những ảnh hưởng của thiết bị (trễ nhiệt) (xem phần kế tiếp)
- d- chuyển đổi thành hàm nhiệt dung của mẫu
- e- tính toán enthalpy (lấy tích phân của peak)

- Φ_m - thông lượng nhiệt đo được
- Φ_s – thông lượng nhiệt trong mẫu
- Φ_0 – thông lượng nhiệt đường zero (zero line)
- Φ_{true} - thông lượng nhiệt thật sự sau khi hiệu chỉnh (calibration)
- $\Delta\Phi_{true}$ - thông lượng nhiệt thật sự trong mẫu sau khi trừ Φ_0

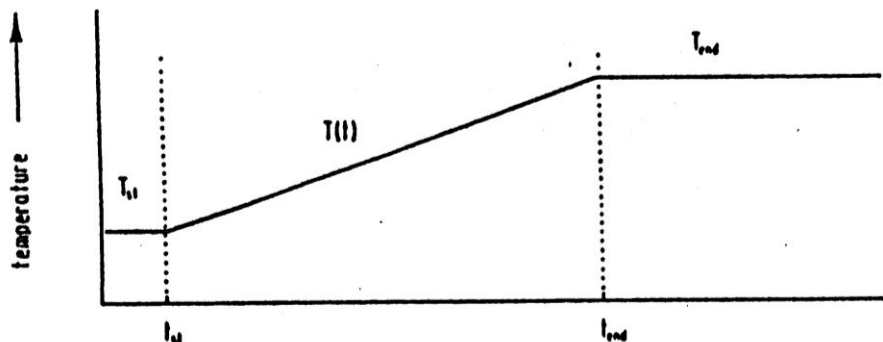
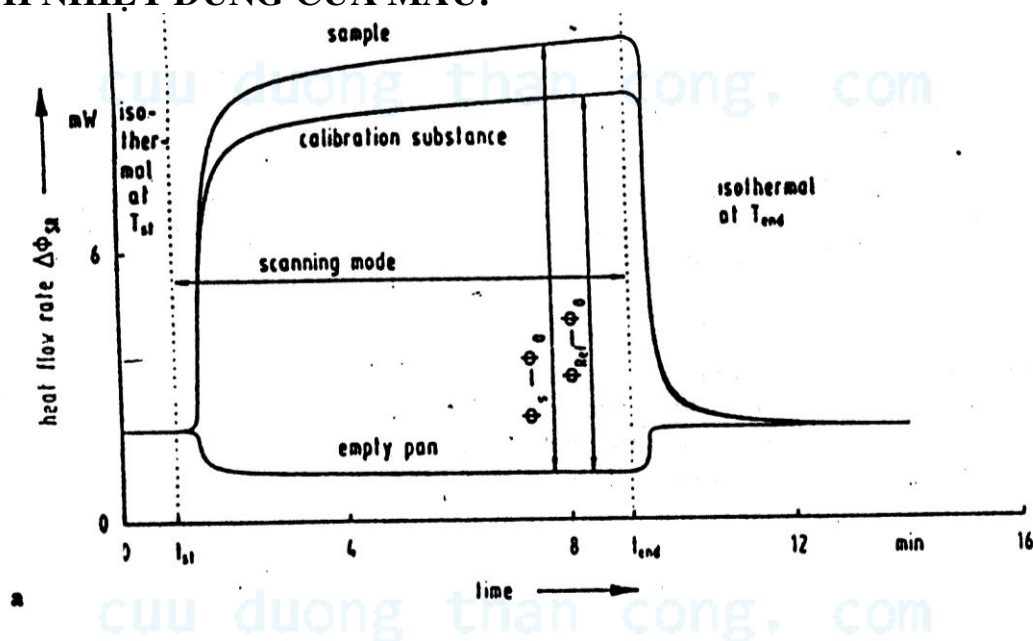
Φ_r - thông lượng nhiệt phản ứng trong mẫu

T_m - nhiệt độ đo được, T_{trs} -nhiệt độ chuyển pha, T_{true} -nhiệt độ sau khi hiệu chỉnh (calibration), T_s - nhiệt độ của mẫu, C_p - nhiệt dung của mẫu, ΔH - thay đổi enthalpy

ỨNG DỤNG CỦA ĐƯỜNG DSC

- Xác định các hiệu ứng hoá lý xảy ra trong mẫu: chuyển pha, phản ứng hoá học và đặc biệt có thể thiết lập giản đồ pha từ những hiệu ứng hoá lý này
- Xác định nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của các hiệu ứng hoá lý
- Xác định nhiệt của các hiệu ứng hoá lý đó: enthalpy ΔH , ΔS
- Xác định được mức độ kết tinh trong vật liệu bán tinh thể (trong một số polime và silicat) bằng cách so sánh nhiệt nóng chảy của mẫu với nhiệt nóng chảy với một chất tương tự có mức độ kết tinh đã biết
- Xác định các tính chất hoá lý của vật liệu: giãn nở nhiệt, nhiệt độ nóng chảy, đặc biệt là nhiệt dung....sau đây là một ví dụ về cách xác định nhiệt dung của mẫu ở khoảng nhiệt độ quan tâm:

XÁC ĐỊNH NHIỆT DUNG CỦA MẪU:



Phương pháp 3 bước cổ điển xác định nhiệt dung riêng:

- **Bước 1:** xác định thông lượng nhiệt Φ_0 đường zero sử dụng những chén nung rỗng (khối lượng bằng nhau) ở phía mẫu nghiên cứu và mẫu chuẩn. Chương trình nhiệt độ chỉ được bắt đầu khi dòng nhiệt đẳng nhiệt ở nhiệt độ bắt đầu T_{St} là không đổi trong ít nhất là một phút. Phạm vi quét giữa T_{St} và T_{end} có thể là 50^0K đến 150^0K trong những nhiệt lượng kế hiện đại. Đường zero phản ảnh sự bất đối xứng của DSC.
- **Bước 2:** Chất chuẩn với nhiệt dung đã biết C_{Ref} được đặt trong chén mẫu (S), ngược lại không có gì thay đổi ở phía chén so sánh (R). Sử dụng phương pháp thực nghiệm tương tự như đối với đường zero, ta có

$$C_{Ref}.m_{Ref}.\beta = K_{\Phi}(T)(\Phi_{Ref} - \Phi_0).$$

- **Bước 3:** Chất chuẩn (Ref) trong chén nung mẫu S được thay thế bởi mẫu S. Tương tự như phương trình trên chúng ta có:

$$c_S.m_S.\beta = K_{\Phi}(T)(\Phi_S - \Phi_0).$$

nhiệt dung tại nhiệt độ T được xác định như sau:

$$c_S = \frac{\Phi_S - \Phi_0}{\Phi_{Ref} - \Phi_0} \cdot \frac{m_{Ref}}{m_S} C_{Ref}$$

Phương pháp hai bước tuyệt đối xác định nhiệt dung riêng:

nếu nhân tố chuẩn phụ thuộc nhiệt độ $K_{\Phi}(T)$ hoàn toàn không đổi theo thời gian (hằng số). Khi đó việc chuẩn cần thận tốc độ dòng nhiệt trong khoảng nhiệt độ yêu cầu chỉ cần được thực hiện một lần. Nhiệt dung của mẫu khi chia được tính như sau:

$$c_S = \frac{K_{\Phi}(T).(\Phi_S - \Phi_0)}{\beta.m_S}$$

phương pháp tính nhiệt dung trực tiếp trên đường cong thông lượng nhiệt đo được:

được sử dụng khi tốc độ nung là hằng số, và trước khi tính toán phải hiệu chỉnh dòng nhiệt thật trong mẫu (đã xét ở những phần trước) lúc đó nhiệt dung được tính như sau:

$$\Phi_{true} = \Delta\Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R = C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} = (C_S - C_R).\beta$$

Φ_{true} được xác định theo trực tưng (dòng nhiệt sau hiệu chỉnh-đã trừ đường zero) theo nhiệt độ T (xem trục hoành) cần xác định C_S .

C_R là nhiệt dung của chất chuẩn, nếu sử dụng chén nung rỗng $C_R=0$

LƯU Ý: nhiệt dung và nhiệt dung riêng là hai đại lượng khác nhau

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com