

17. 熱分析法

[1] 示差熱分析 (differential thermal analysis, DTA)

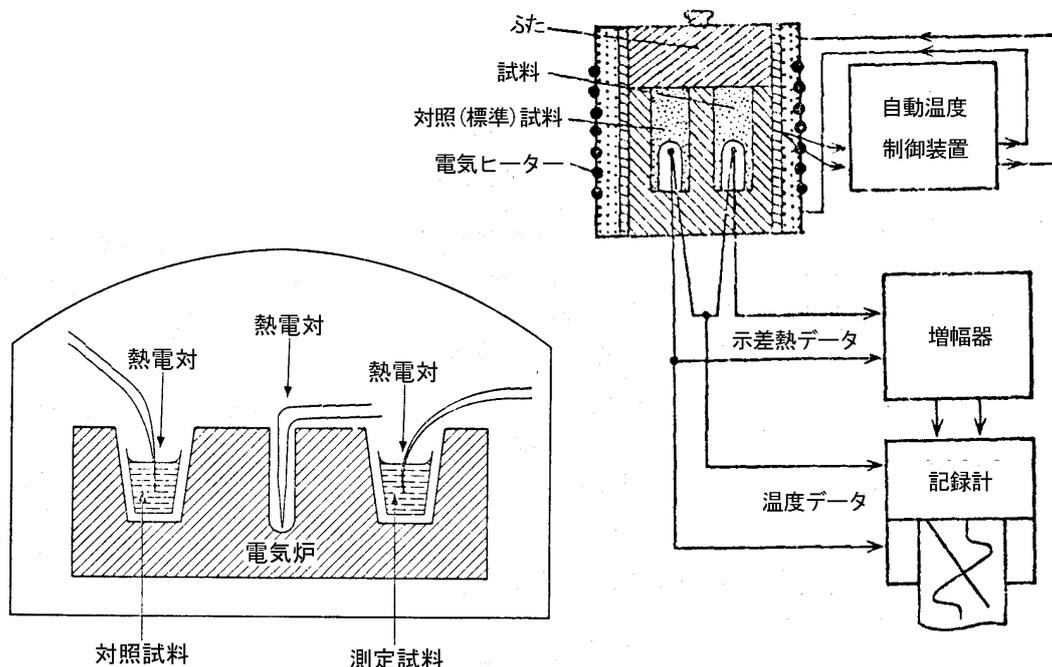


図1. 示差熱分析装置

対照(標準)試料, Al_2O_3

熱電対 (thermocouple) , アルメル-クロメル, 銅-コンスタントン, 白金-白金ロジウム
 分解温度, 相転移点, 反応温度, 熱安定性

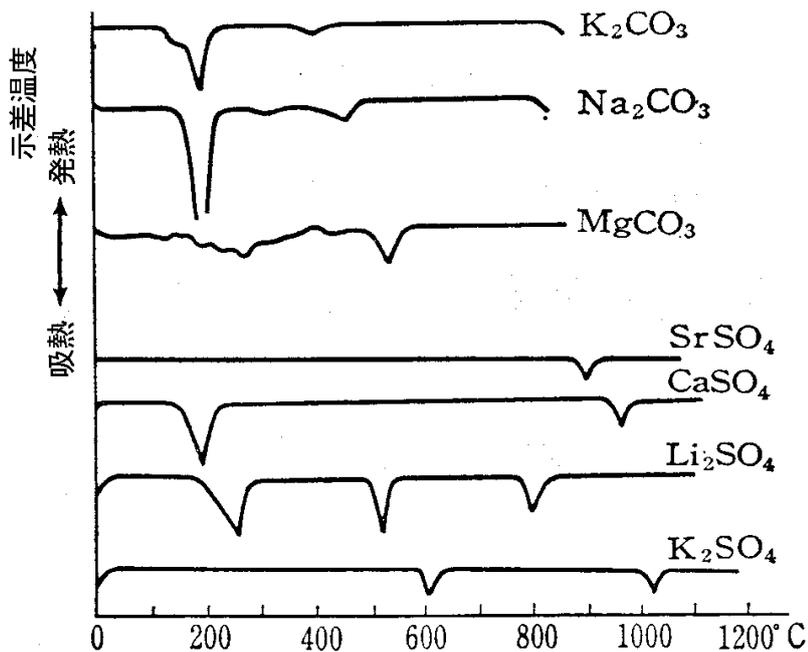


図2. 炭酸塩, 硫酸塩のDTA曲線

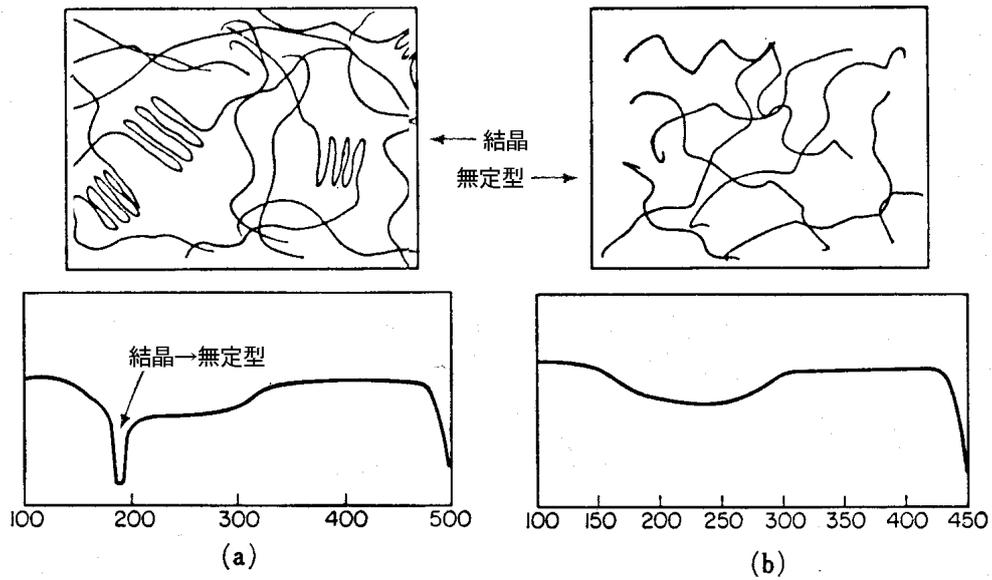


図3. 高分子のDTAサーモグラム

(a) 結晶性(crystalline)高分子

(b) 無定型(amorphous)高分子

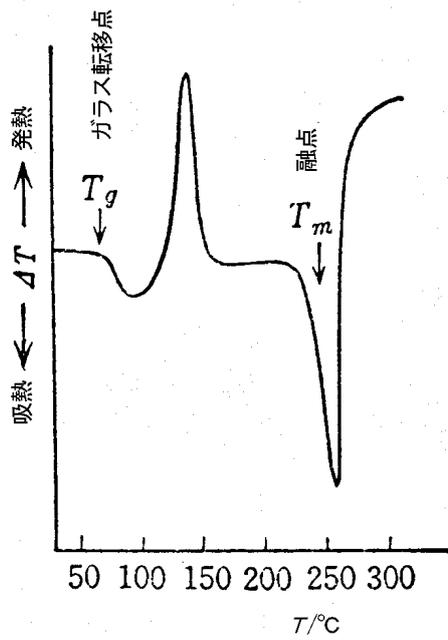


図4. ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate) のDTA曲線

[2] 熱重量分析 (thermogravimetric analysis, TGA)

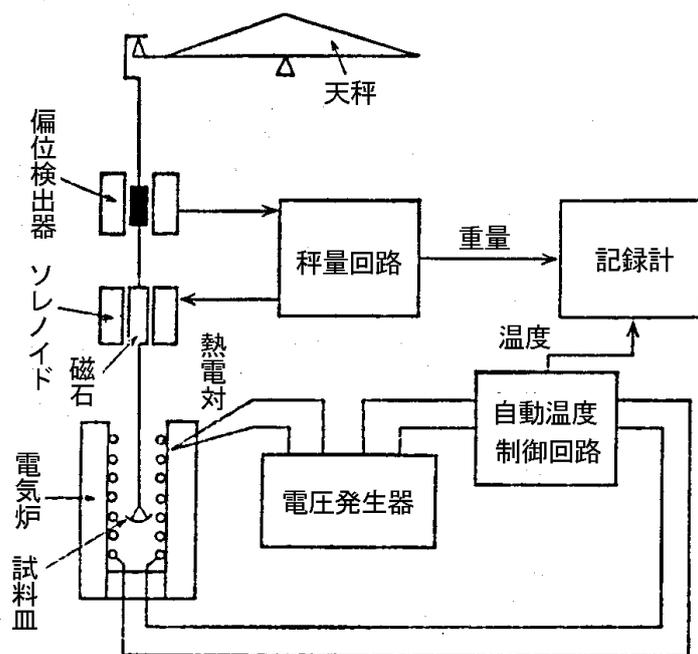


図5. 熱重量分析装置

電気炉, 熱天秤

重量変化, 定量的測定

分解率

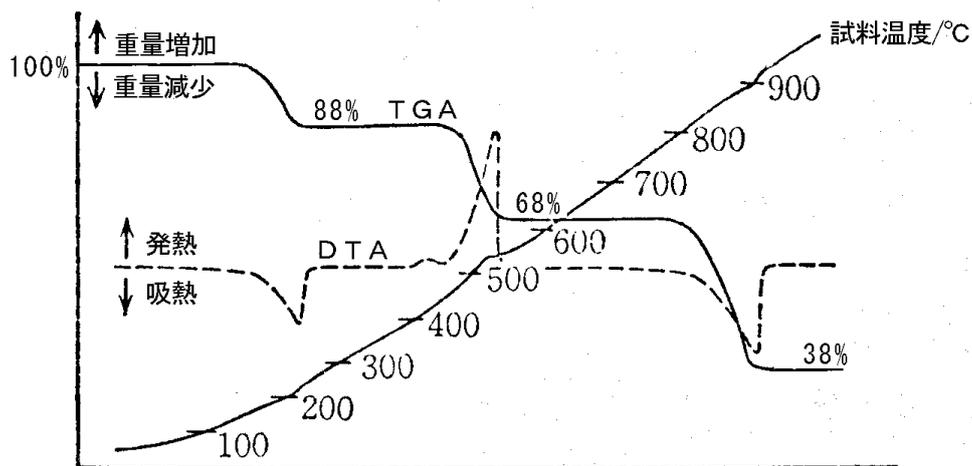


図6. シュウ酸カルシウム一水和物 $[Ca(COO)_2 \cdot H_2O]$ のサーモグラム

[問1] シュウ酸カルシウム一水和物 $[\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ のTGA (100%→88%→68%→38%) から、シュウ酸カルシウムの分解反応を推定せよ。

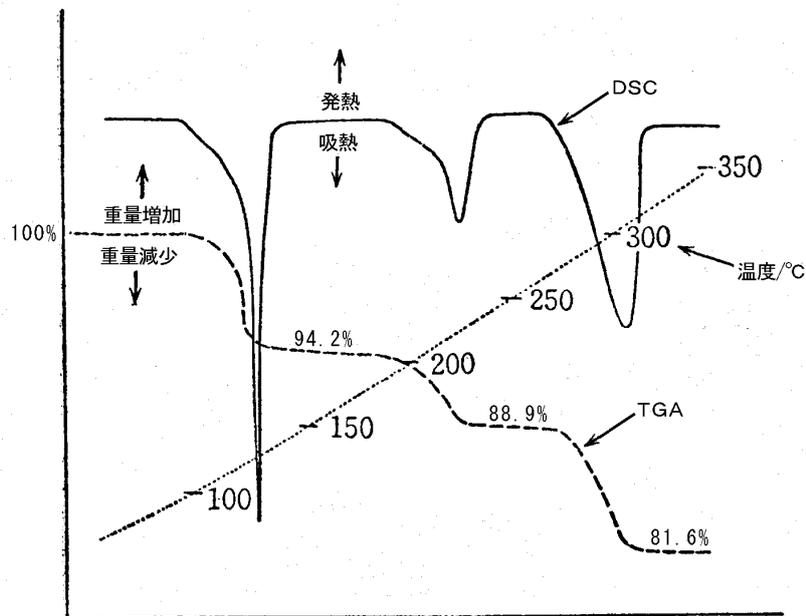
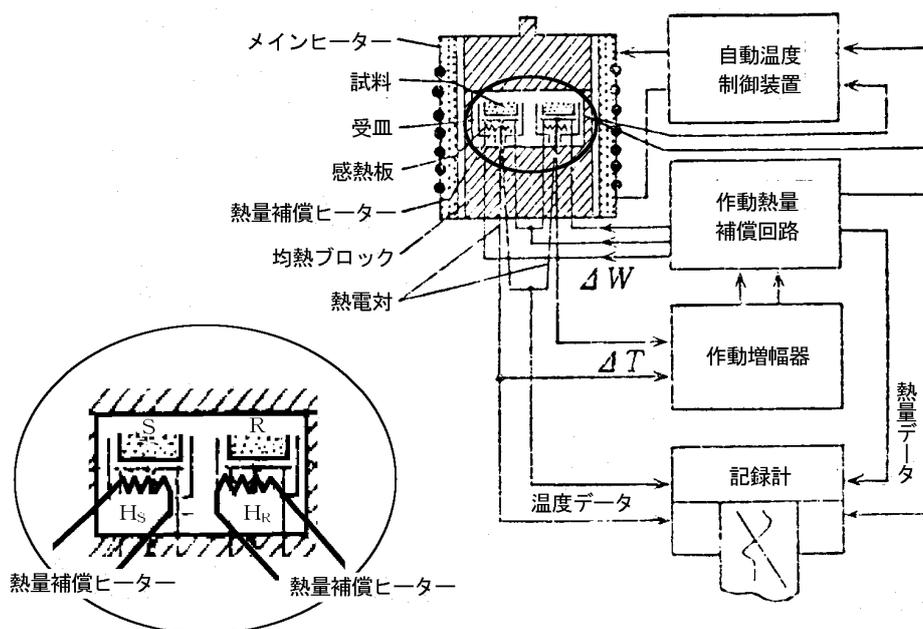


図7. モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ のDSC曲線

[問2] モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ のTGA曲線 (100%→94.2%→88.9%→81.6%) から、150°C付近でのこの物質の組成式と、300°C以上での組成式を推定せよ。

[3] 差動熱量計 (differential scanning calorimeter, DSC)



等温制御, 補助ヒーター

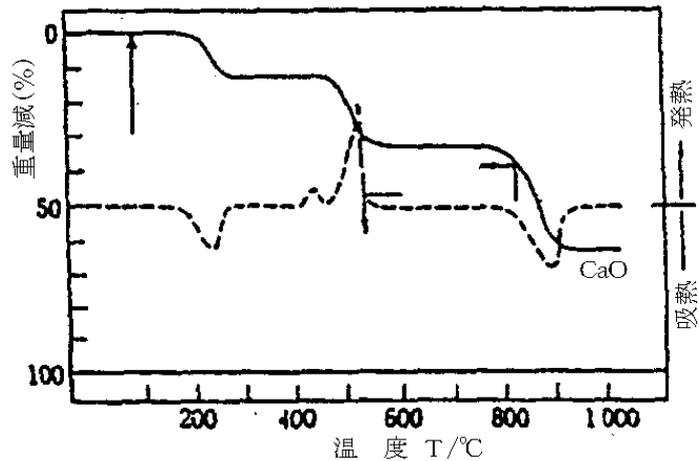
熱量測定

[問3] ナフタレン69.5mgを試料に, DSCを測定した。80.5℃で試料側に融解による吸熱があり, 試料側の補助ヒーターに, 5V0.2Aの電流が8.5秒間流れた。ナフタレンのモル融解熱を求めよ。
(原子量 C:12, H:1, O:16)

[4] 総合問題

[問4] * シュウ酸カルシウム一水和物($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の熱分解を行った時のサーモグラムを下図に示す。これについて、以下の間に答えよ。

(1) 図は熱重量分析(TG)曲線が示してある。TG曲線の測定原理を説明せよ。



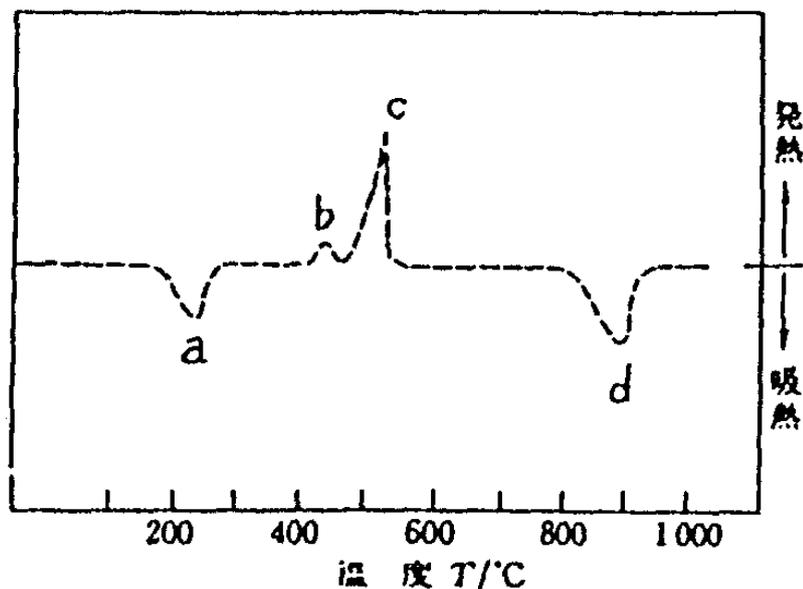
(2) 図には同様に示差熱分析(DTA)曲線も示してある。DTA曲線の測定原理を説明せよ。

(3) 図では、まず200°C付近で重量変化が測定される。このときは、どのような熱分解反応が起こったかを化学反応式で示せ。

(4) 図の500°C付近の重量変化に相当する化学反応式を示せ。

(5) 図では、さらに800°Cから900°C付近にかけてかなり大きな重量変化が観測される。このときの变化に相当する化学反応式を示せ。

[問5] * 次の図は、シュウ酸カルシウム1水和物の熱重量測定/示差熱分析(TG/DTA)により観測されたサーモグラムのDTA曲線である。以下の間に答えよ。



(イ) ピーク a, c および d において起こる変化をそれぞれ化学反応で示せ。なお、最終的な生成物は酸化カルシウムである。また、ピーク b は無定型シュウ酸カルシウムの結晶化によるものである。

(ロ) 縦軸に重量減(%), 横軸に温度をとり, この反応過程で観測される TG 曲線を示せ。(重量減の数値が明確にわかるようにすること。) なお, カルシウムの原子量は約 40 である。

