

# Termikus analízis I+II

Összeállította  
Dr. Madarász János  
Frissítve 2022 tavaszán

# Termikus analízis módszertana

- Termoanalitikai módszerek definíciója az ICTAC szerint (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry):

.. olyan mérés technikák csoportja, ahol a minták (fizikai, ill. fizikai-kémiai) tulajdonságait a hőmérséklet vagy az idő függvényében követik nyomon, miközben a minta hőmérséklete, egy meghatározott gázatmoszférában, programozott. A program lehet pl. állandó hőmérsékletváltozási sebességű fűtés vagy hűtés, avagy állandó hőmérsékleten tartás, ill. ezek tetszőleges kombinációja.

- Hő mint analitikai reagens (hő=Q=átadott kinetikus energia,  $\Delta T$  hőmérsékletkülönbség,  $dT/dx$  hőmérsékleti gradiens hatására)

M(inta) + R(eagens)  $\rightarrow$  (kölcshatás, reakció)  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  M(inta)' + R(eagens)'  $\rightarrow$  változás(ok) mérése  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  Analitikai Jel:  $J = f(c_i)$

( a minta összetételének közelítő megállapítása; fizikai, ill. fizikai-kémiai jellemzőinek kimérése; hőstabilitásának, termikus viselkedésének vizsgálata, jellemzése céljából)

# A termoanalitikai vizsgálatok céljai

- Általában a kondenzált halmazállapotú minta **összetételének megállapítása**. Itt a kémiai összetétel mellett gyakran a **fázisok szerinti összetétel** (pl. **polimorf módosulatok jelenléte**, egymásba való átalakulása, mennyiségének aránya) is kérdés lehet.
- A minta bizonyos fizikai, illetve fizikai-kémiai paramétereinek meghatározása, kimérése (pl. **olvadáspont, olvadáshő**, enantiotróp **módosulatváltozási hőmérséklet**, amorf anyagok, polimerek **üvegesedési hőmérsékleti tartománya**), vagy bizonyos paraméterek (pl. a fajhő, hőtágulási együttható, hő- és elektromos vezetőképesség, stb.) **hőmérsékletfüggésének** leírása.
- **Fázisátalakulások és kémiai reakciók követése** az idő és/vagy a hőmérséklet függvényében. Az ilyen alkalmazások között megjelenik mind a lejátszódó **folyamatok kvalitatív leírása** (pl. hogy a kiindulási anyagból **milyen hőmérséklet-tartományban milyen termékek** jönnek létre), mind pedig az átalakulások **termodinamikájának és kinetikájának** számszerű jellemzése

# Hőmérséklet (definíciója)

- Abszolút hőmérséklet,  $T (K)$ , intenzív alapmennyiség az SI-ben.
- Kinetikus gázelméleti definíciója szerint  $T (K)$  arányos a gázcseppkék statisztikailag átlagolt átlagos kinetikus energiájával  
 $T(K) \sim 1/N \Sigma(1/2m_i v_i^2)$ , ahol a sebességeloszlás Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.
- Ideális gázok nyomása (ill. térfogata) **egyenesen arányos** az abszolút hőmérséklettel,  $T (K)$  ( míg Celsius-skála függvényében csak lineárisan változik)

$$p V = n R T(K) \text{ (egyetemes gáztörvény, } R=8.314 \text{ J/K/mol)}$$

$$V = V_0 + V_0/273.15 T(^{\circ}\text{C}) \text{ (Gay-Lussac I, } V_0 \text{ a } T=0^{\circ}\text{C-on mért térfogat)}$$

- $0 \text{ K} \equiv -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \equiv 273,15 \text{ K}$ ;

azaz egységük azonos  $1 \text{ K} \equiv 1^{\circ}\text{C}$  (hőfokbeosztások azonosak) és

- $T (K) = T (^{\circ}\text{C}) + 273,15$ ;  $T (^{\circ}\text{C}) = T (K) - 273,15$   
pl.  $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \equiv 298,15 \text{ K}$  (standard hőmérséklet,  $\sim \text{rt}$ )

# Hőmérsékletmérés

- Termo- (vagy hő-)elempár segítségével (pontoszerű/lokális hőmérsékletmérés)
- Ellenálláshőmérővel (nagyobb hőtehetetlenség, átlaghőfok)  
 $\rho = \rho_0 (1 + \lambda \Delta T)$ , az ellenállása a hőmérséklettel együtt nő
- Félvezető termisztorral szűk  $\Delta T$ -tartományban kis hőfokkülönbségek kimutatására (az ellenállása exponenciálisan csökken a növekvő hőmérséklettel)
- Optikai pirométerrel (1500°C felett) sugárzási színeképmaximum alapján (Wien-tv.)

# Hőmérsékletkülönbség mérése termofeszültség mérésein keresztül termoelempárral

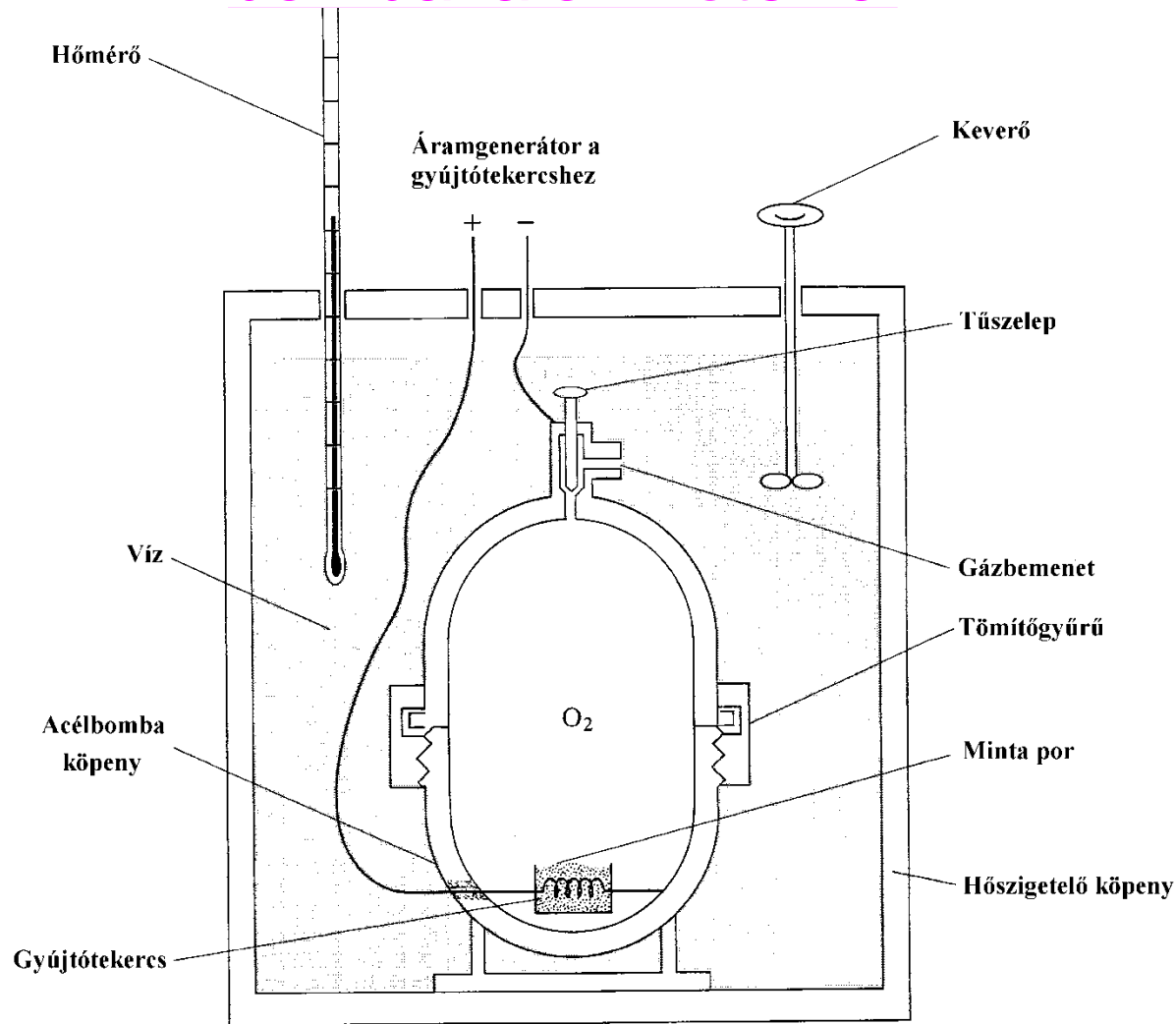
- Két eltérő anyagi minőségű fém(szál) érintkezési felületén (forrasztási pontján) potenciálkülönbség lép fel (ún. **kontakt potenciál különbség**)
- A kontakt feszültség hőmérsékletfüggő érték (ún. **termofeszültség**): termoelem huzalpárokra táblázatosan ismert/adott
- Néhány termoelem típus főbb adatai

A két fémszál anyaga (m/m)	Termofeszültség 1000 °C-on, mV	Max. hőfok
Fe-Konstantán (Cu:Ni=55:45)	57,94	900
NiCr-Ni	41,27	1200
Chromel (Ni:Cr=90:10) -Alumel (Ni:Mn:Al:Si=95:2:2:1)	41,27	1200
PtRh-Pt, különböző összetételben		1800
WRe-W, különböző összetételben		2000<

# Hő és a hőmérsékletkülönbség

- Hő, a rendszer és környezete között, **hőmérsékletkülönbség** (gradiens,  $dT/dx$ ) hatására **átadott, ill. átvett energiamennyiség**:  $Q$  ( $J, kJ, cal, kcal$ )
- Fourier hőtranszport egyenlete szerint a hőáramsűrűség:  
 $dQ/dt/A = \alpha dT/dx$   
( $dT/dx$ , hőmérsékleti gradiens)
- Termodinamikai definíció szerint, állandó nyomáson definiált **entalpiaváltozás** (térfogati munkavégzés [ $W = -p\Delta V$ ] nélküli belső energia változás  $\Delta U$ ) éppen a hőeffektus:  
 $Q = \Delta U + p\Delta V \equiv \Delta H$
- Kalorimetriás mérése:  $Q = c_{p,víz} m_{víz} \Delta T_{víz}$ ,  
 $c_{p,víz} = 1 \text{ cal/g/}^\circ\text{C} = 4,184 \text{ J/g/}^\circ\text{C}$

# A hőmennyiség, reakcióhő, ill. égéshő mérése bombakaloriméterrel



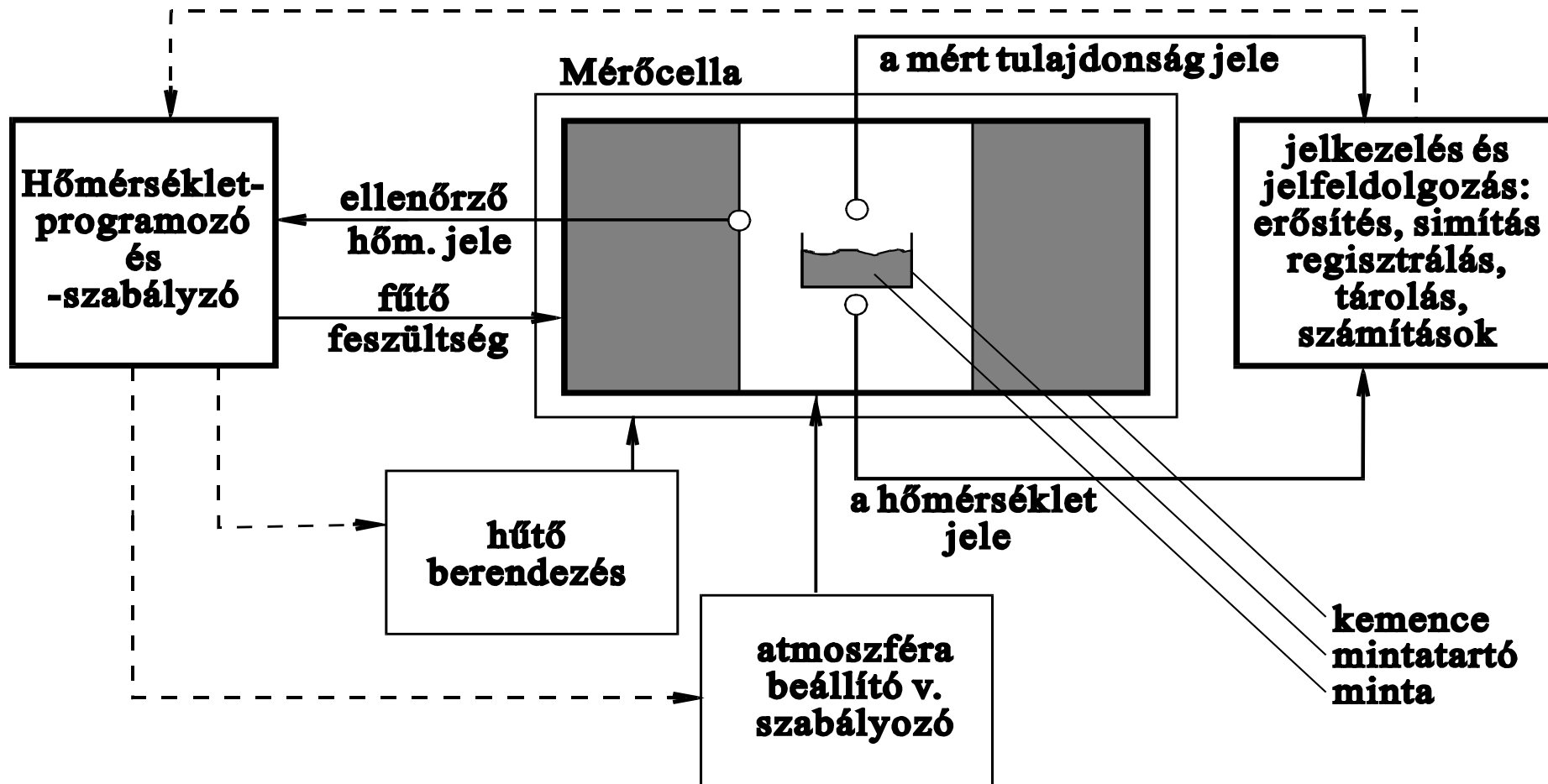
$$\Delta H_r = Q_r = c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}$$



# Hőátszármasztási/hőátadási folyamatok

- Hővezetés (szilárd anyagok, fémek kiváló hővezető képességűek,  $\lambda$ , kondukció)
- Fluidumok (lamináris, turbulens) konvektív áramlásos hőátadása, hőátbocsátás ( $\alpha$ )
- Sugárzásos hőátadás  
 $Q = \sigma (T_2^4 - T_1^4)$  (Stephan-Boltzmann tv.)
- Abszolút feketetest sugárzási maximumának helye:  
 $\lambda_{\max} \sim 1/T(1/K)$  (Wien-törvénye, optikai pirométerek értékelési alapelve)

# A termoanalitikai berendezések általánosított vázlatja



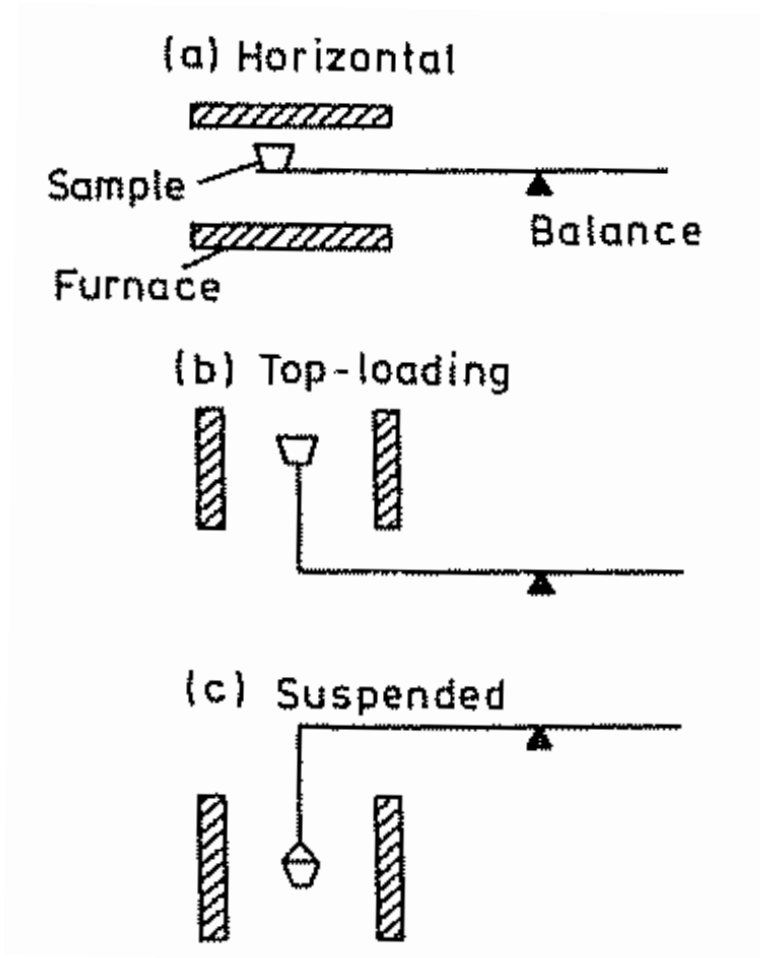
A szaggatott vonallal jelölt kapcsolatok ma már minden modern berendezésben megvannak

# A termikus analízis főbb módszerei

Vizsgált jellemző	Módszer
Hőszínezet ( $\Delta T$ ), entalpiaváltozás ( $\Delta H$ ), hőáram ( $Q$ )	Differenciális termoanalízis, <b>DTA</b> Differenciális pásztázó kalorimetria, <b>DSC</b>
Tömeg ( $m$ ), tömegváltozás ( $\Delta m$ , %) tömegváltozási sebesség ( $dm/dt$ )	Termogravimetria, <b>TG</b> ( $\Delta m/m_0$ %) Derivatív termogravimetria, <b>DTG</b>
Felszabaduló gázok elemzése	Termogáz-titrimetria, <b>TGT</b> Fejlődőgáz-detektálás, <b>EGD-FID</b> Fejlődőgáz-analízis, <b>EGA (-MS, -FTIR)</b> Emanációs termoanalízis, <b>ETA</b>
Visszamaradó kristályos szilárd fázisok elemzése	Magas-hőmérsékletű por-röntgendiffrakció, <b>HT-XRD</b> (VT-XRD)
Méret, méretváltozás, megnyúlás, hőtágulás	Termodilatometria, <b>TD</b>
Mechanikai tulajdonságok (alakváltozások külső erők alatt is)	Termomechanikai analízis, <b>TMA</b> Dinamikus termomechanikai analízis, <b>DMA</b>
Külső megjelenés, morfológia, Elektromos, mágneses, optikai, ill. spektrális tulajdonságok, stb.	Termomikroszkópia ( <b>polarizált fényű, fűthető tárgyasztalú</b> ), Termoelektrometria, Termomagnetometria, Termooptometria, sít.

# Termogravimetria (TG):

## Fontosabb mintabehelyezési konstrukciók lehetőségei, a kemencéhez és a mérleghez képest

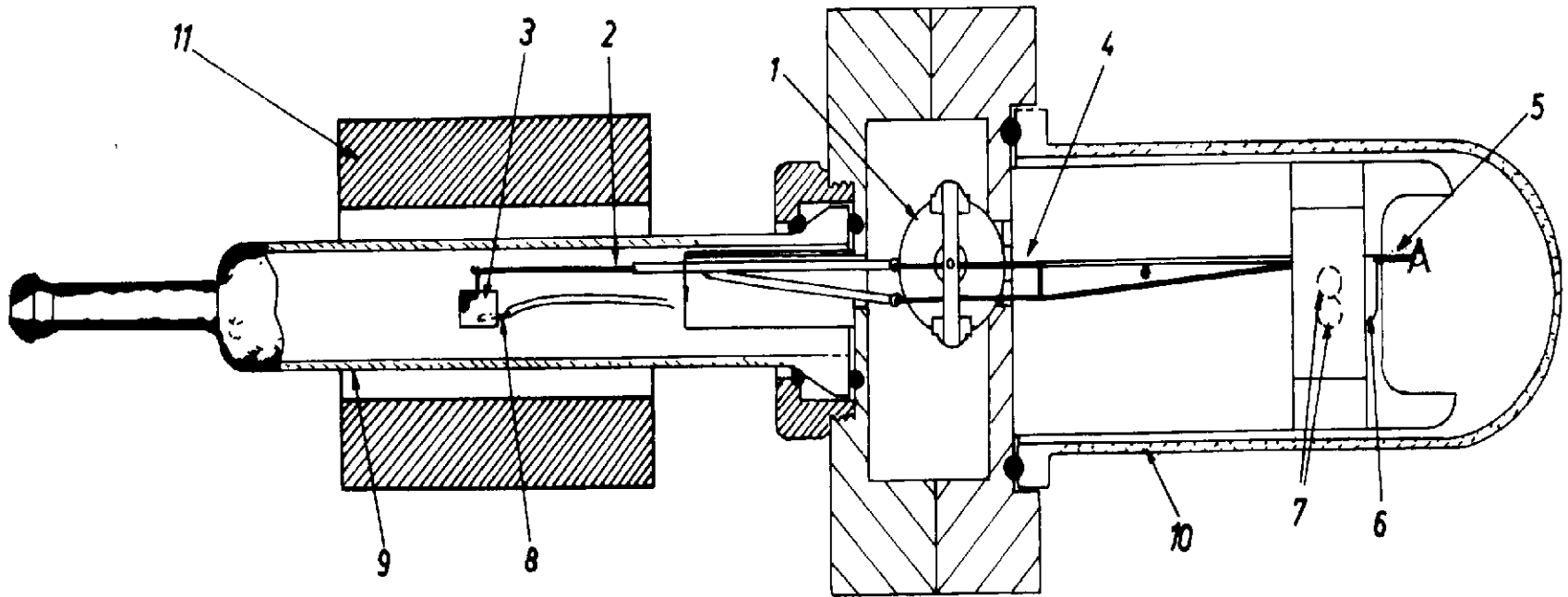


Vízszintes

Felültöltős

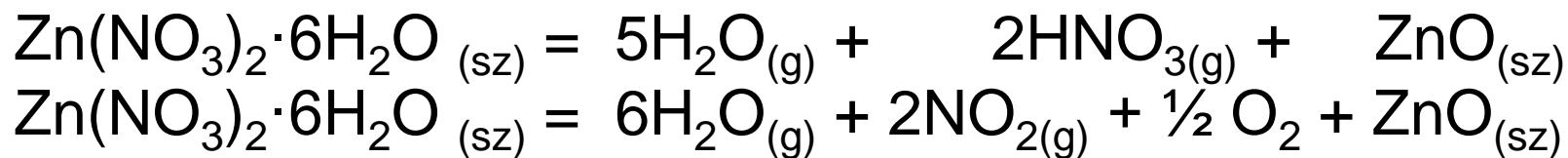
Felfüggesztett

## Termogravimetria (TG) – tömegváltozás mérése termomérleggel (elektromos nullpont-kompenzáció révén)



- 1 - tekerecs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence

Termograviméter mint programozott fűtésű reaktor –  
**minta sajátosságok** (összetétel, szerkezet, morfológia) +  
**műveleti paraméterek** (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával érintkező gáz minősége, parciális nyomása, áramlási sebessége) együtthetése:

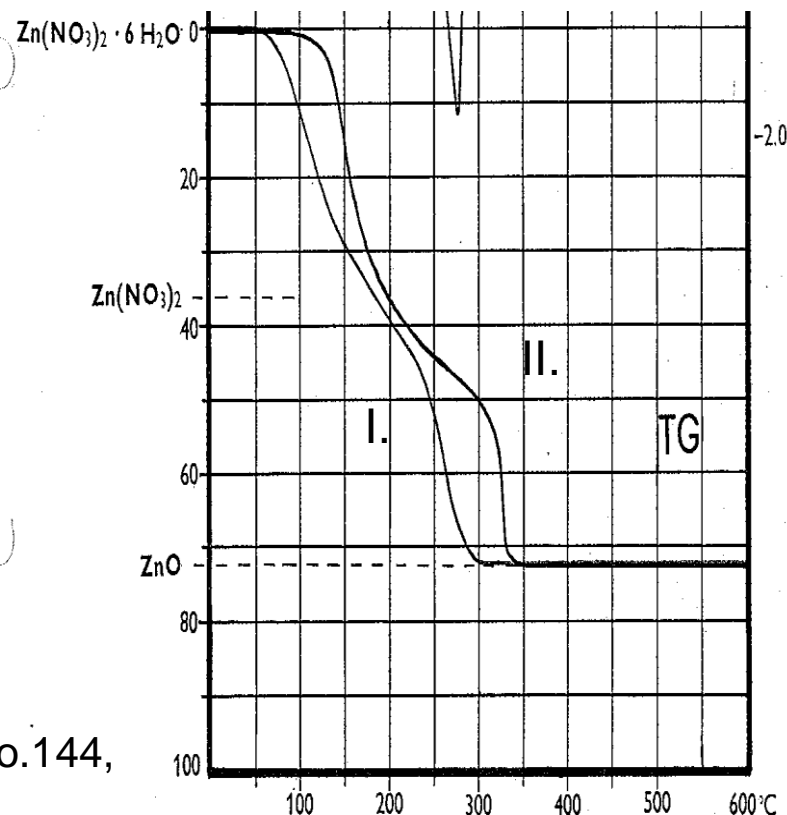


### 144. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zinc nitrate hexahydrate A. R., Reanal

Mol. weight: 297.47

	I.	II.
Weight of sample:	60.3 mg	656.4 mg
Heating rate:	3 °C/min	10 °C/min
Atmosphere:	air, static	air, static
Reference material:	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Crucible:	platinum	platinum



G. Liptay (Ed.), Atlas of Thermoanalytical Curves, vol. 3, no.144,  
 Heyden & Sons/Akademiai Kiado, Budapest, 1974.

TG mint programozott fűtésű reaktor –

**minta sajátosságok** (összetétel, szerkezet, morfológia) +

**műveleti paraméterek** (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával érintkező gáz minősége, **parciális nyomása**, áramlási sebessége) együtthatása:

1. Kalcium-karbonát bomlása különböző parciális nyomású széndioxidban  
(= generálódó, nem öblített, álló, ill. betáplált **saját atmoszférában**)

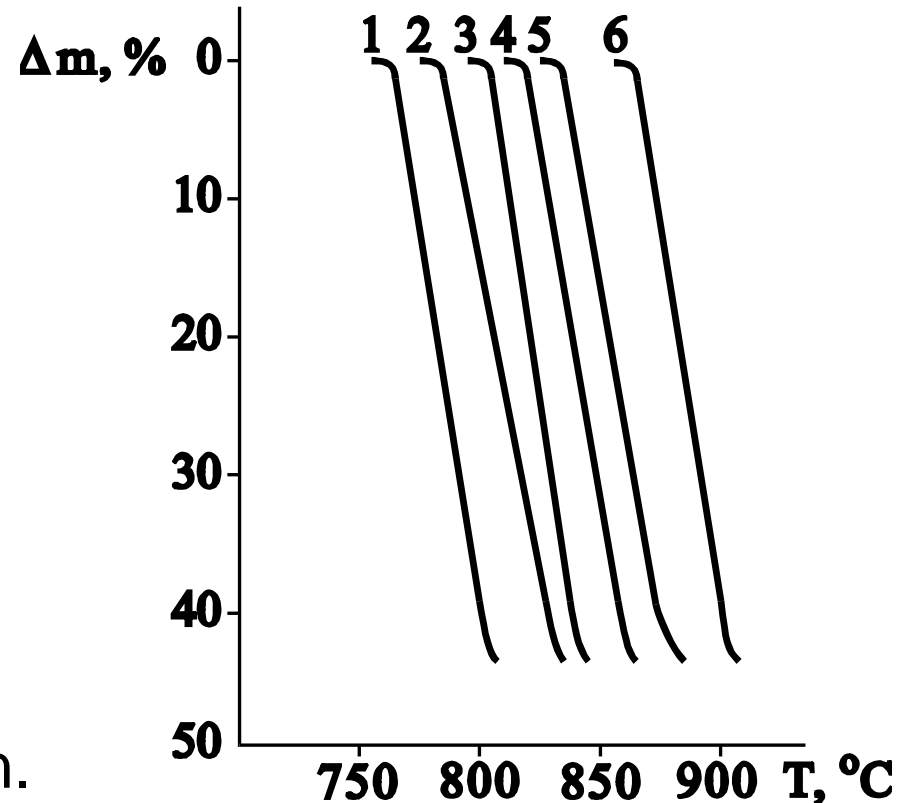


TG -----  $p(\text{CO}_2)$ =közel állandó

- 1 - 5,3 kPa,
- 2 - 11,7 kPa,
- 3 - 16,0 kPa,
- 4 - 24,5 kPa,
- 5 - 33,1 kPa,
- 6 - 64,0 kPa.

A minták tömege kb. 50 mg,

A hevítési sebesség 2,2 °C/min.

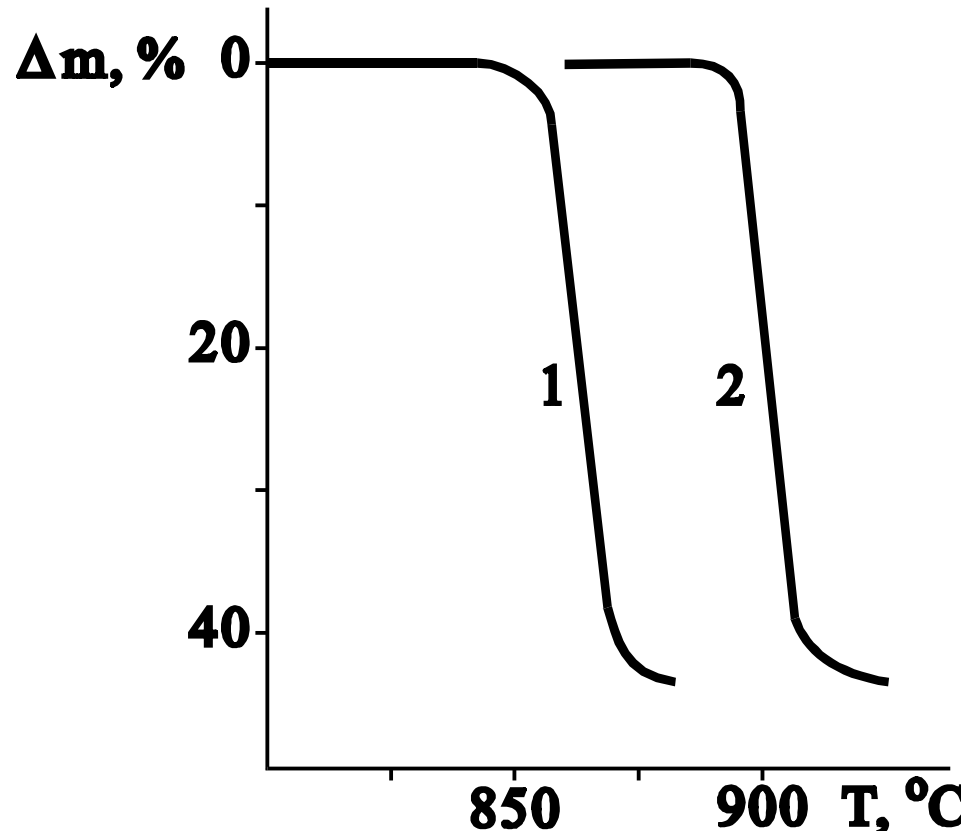


# Eltérő szemcseméretű kalcium-karbonát (kalcit) minták bomlása 64 kPa nyomású széndioxidban

(morfológia, szemcseméret, porítottság ill. hőátbocsátás,  
fajlagos felület hatása)



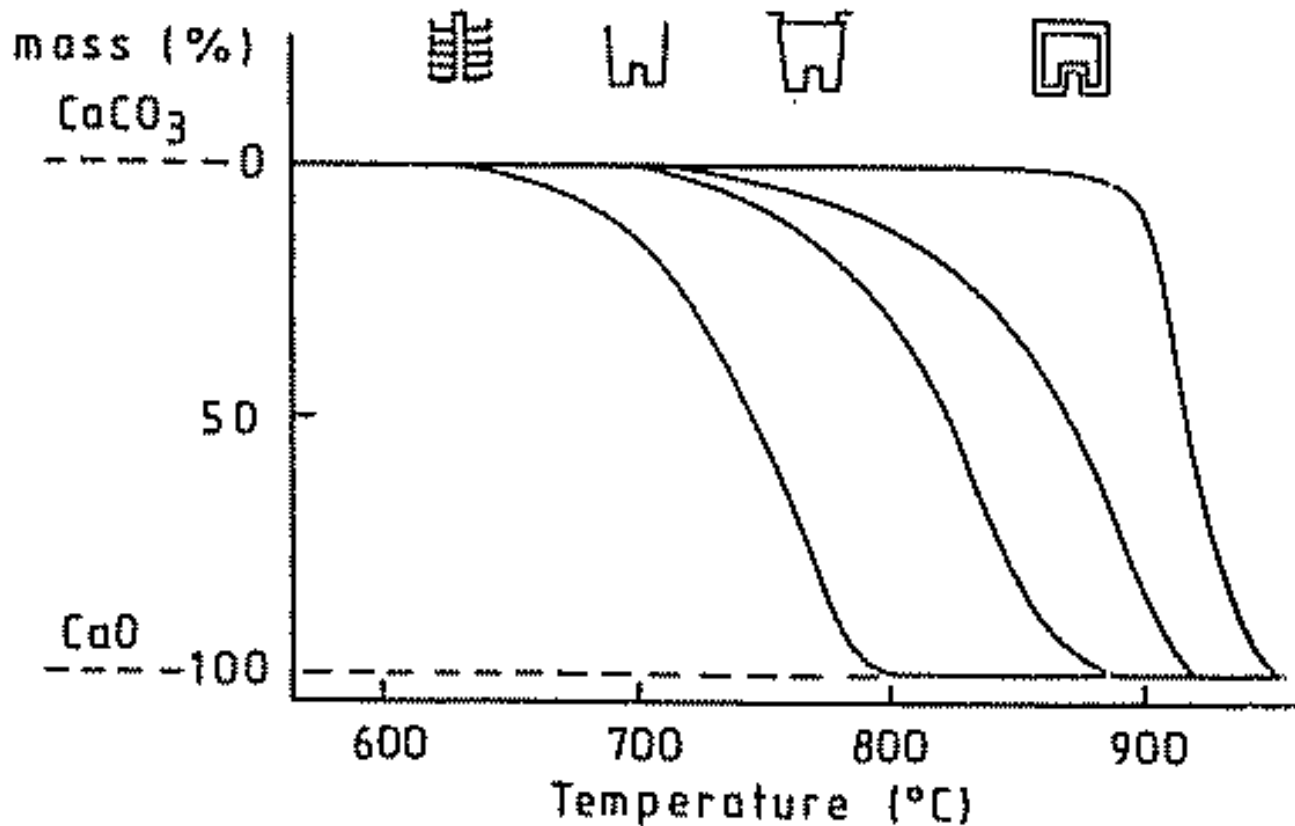
- A minták tömege kb. 50 mg,
- 1 - 0,45 mm alatti szemcseméretű por,
- 2 - kb. 2 mm-es kristályok





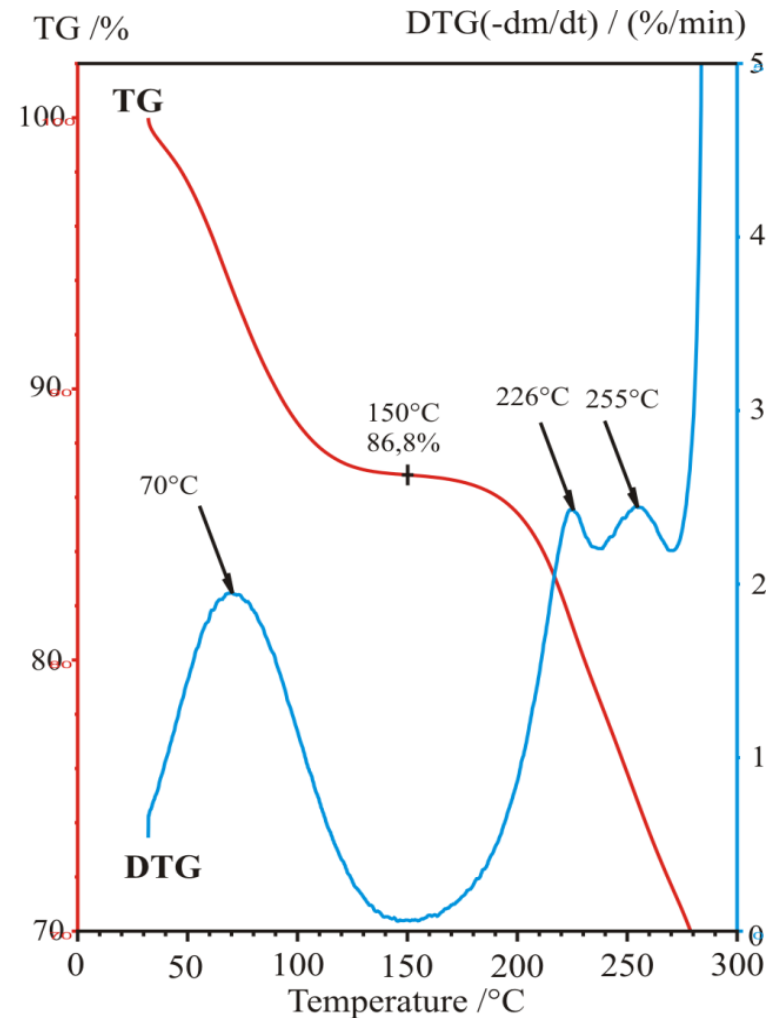
A mintatartó geometriájának (felületi nyitottságának, gáz eltávozási lehetőségeinek) hatása a kalcium-karbonát bomlására

nagyfelületű nyitott; nyitott; laza fedeles; hermetikusan zárt;



# A leggyakoribb termogravimetriás mérési feladat, nedvességtartalom mérése

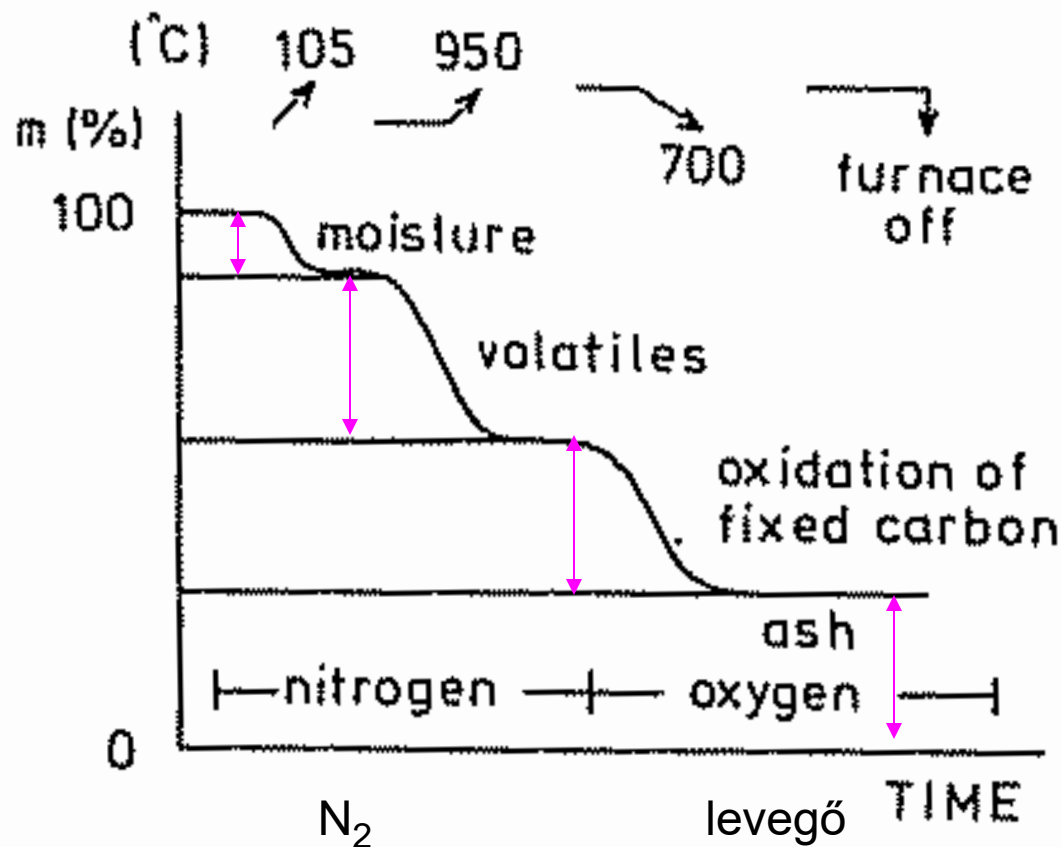
- Feltételei
  - csak nedvesség távozzon, ne más oldószer is vele együtt
  - legyen lépcsős a nedvesség elvesztése, különüljön el a rákövetkező lépésektől (kristályvíz elvesztése, bomlási folyamatok)
- Különböző kötöttségű vizek megkülönböztethetősége
  - nedvesség
  - rácsközi kristályvíz
  - belső koordinációs szférás kr.víz
  - szerkezeti víz (bomlásból)
- Sztöchiometriai számítások



# Ásványi szenek közelítő TG-analízise

Megfelelően változtatott hőmérsékleti programmal és atmoszféragáz-átváltással

## TEMPERATURE AND HEATING MODE



Nedvességtartalom 105°C

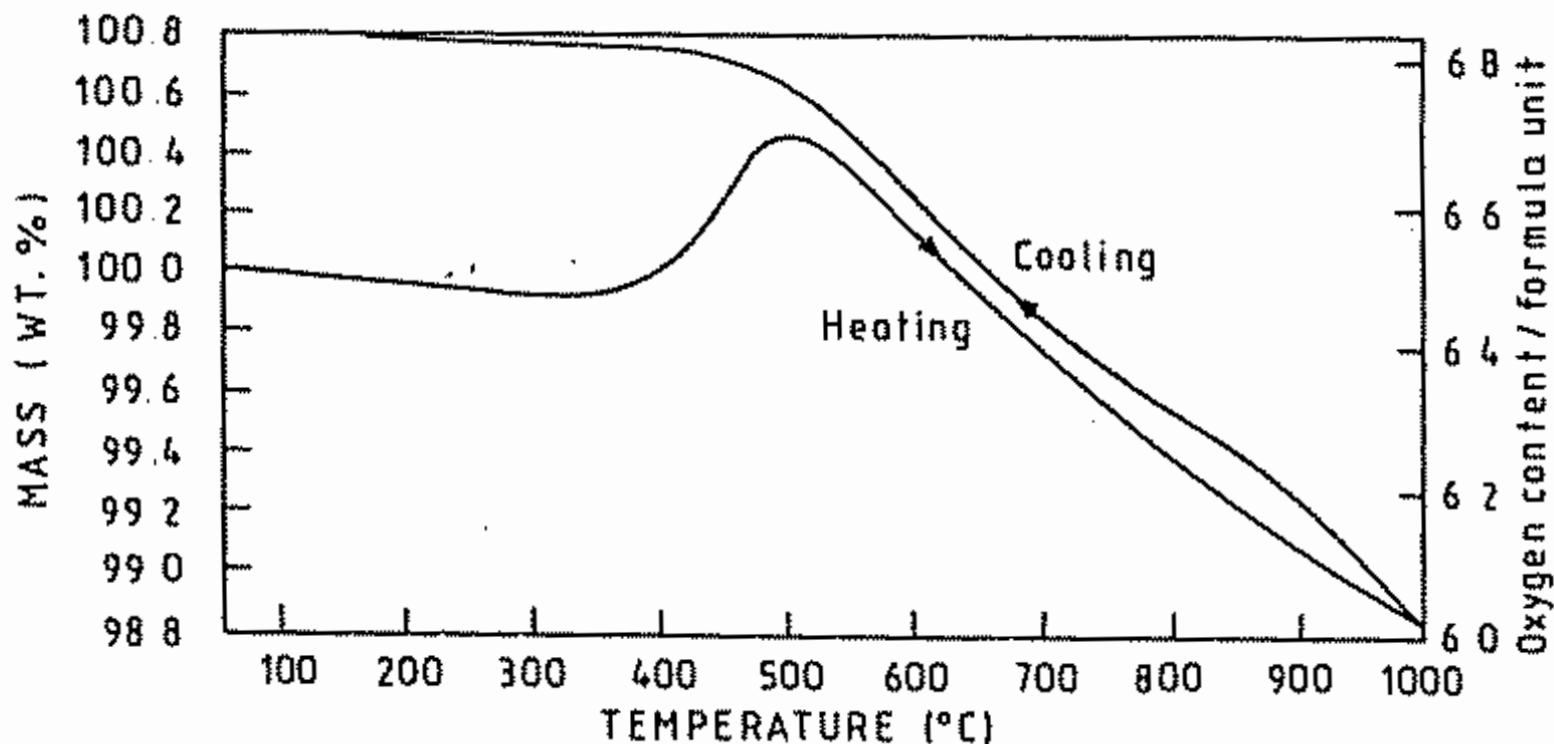
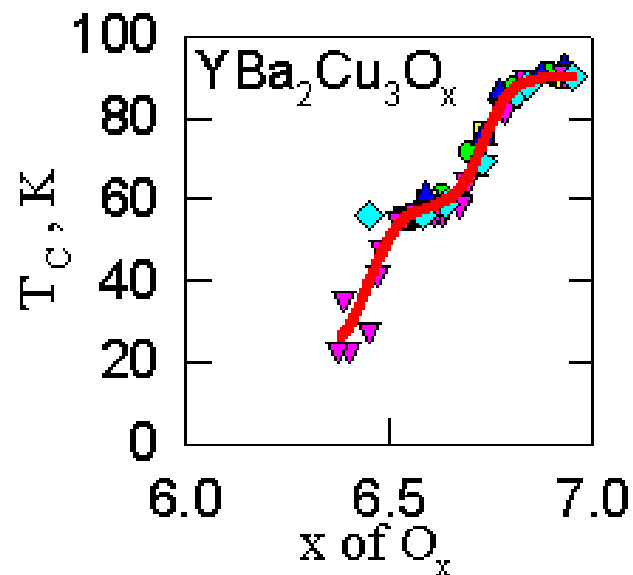
Szerves, illékony anyag-tartalom 950°C

Koksziégetése oxigénben 700°C

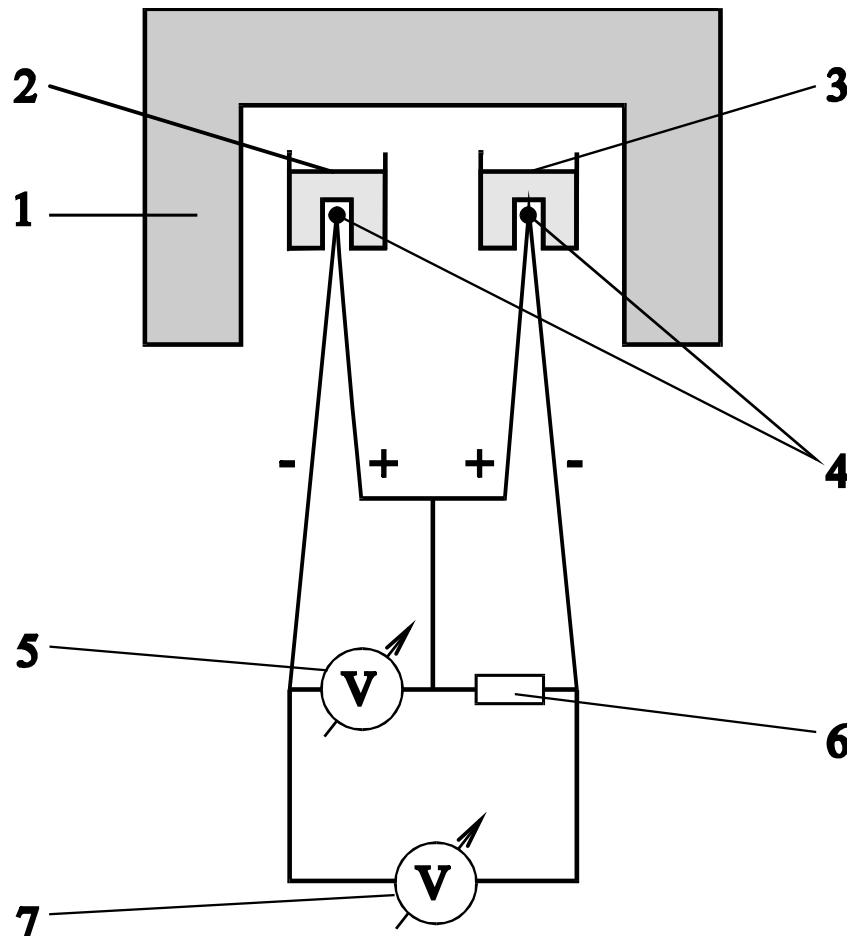
Maradék hamutartalom

TG adatok a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$   
( $x=6,5\pm\delta$ ) szupravezető  
kerámiáról, amint fűtéskor  
oxigént köt meg, majd veszít, ill.  
lehűléskor oxigént vesz fel.

(NIST)



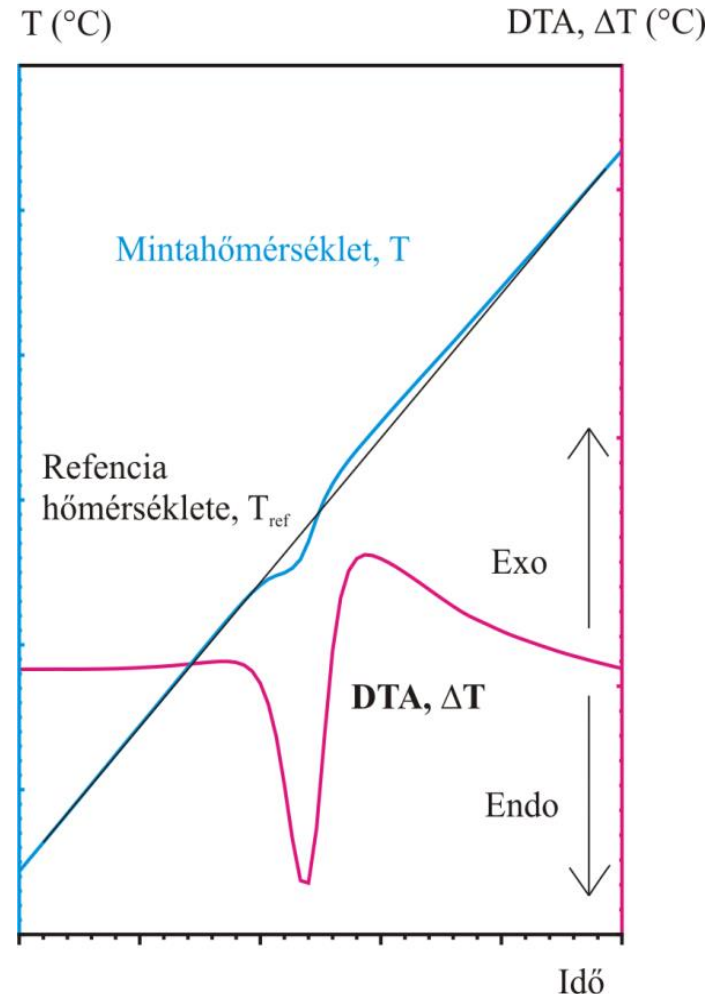
# Differenciális termoanalízis (DTA) – hőszínezet, entalpiamérés



- 1 - kemence,
- 2 - mintatartó a mintával,
- 3 - mintatartó a referencia anyaggal,
- 4 - termoelemek érintkezési pontjai,
- 5 - minta hőmérséklet mérése,
- 6 - kiegyenlítő ellenállás,
- 7 - a DTA jel mérése.

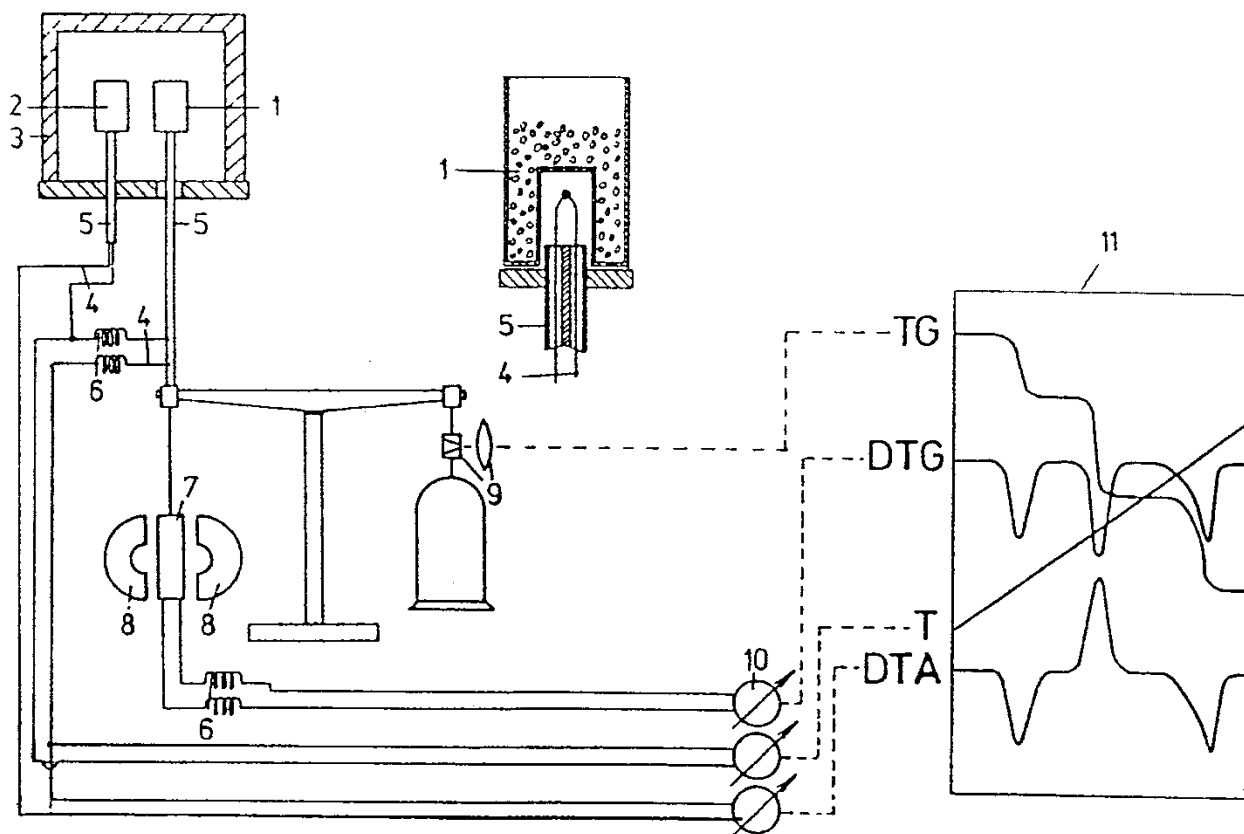
## A DTA-jel származtatása a minta- és a referenciaanyag hőmérsékletéből, állandó fűtési sebesség esetén.

- Megállapodás szerint a DTA-jel  $\Delta T = T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$ ,
- vagyis endoterm esetben az alapvonalról lefelé tér ki a jel.
- Összehasonlító (más szóval referencia vagy inert) anyagnak általában olyan anyagot választanak, amely a kérdéses hőmérséklet intervallumban semmiféle változást nem szenved, pl.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot.
- A példában a minta először megolvad, majd nyomban exoterm folyamatban bomlik.



Olvadás (endoterm hőszínezet) bomlással (dekarboxileződéssel, levegőben, exoterm)

# Szimultán TG/DTA: A Derivatográf

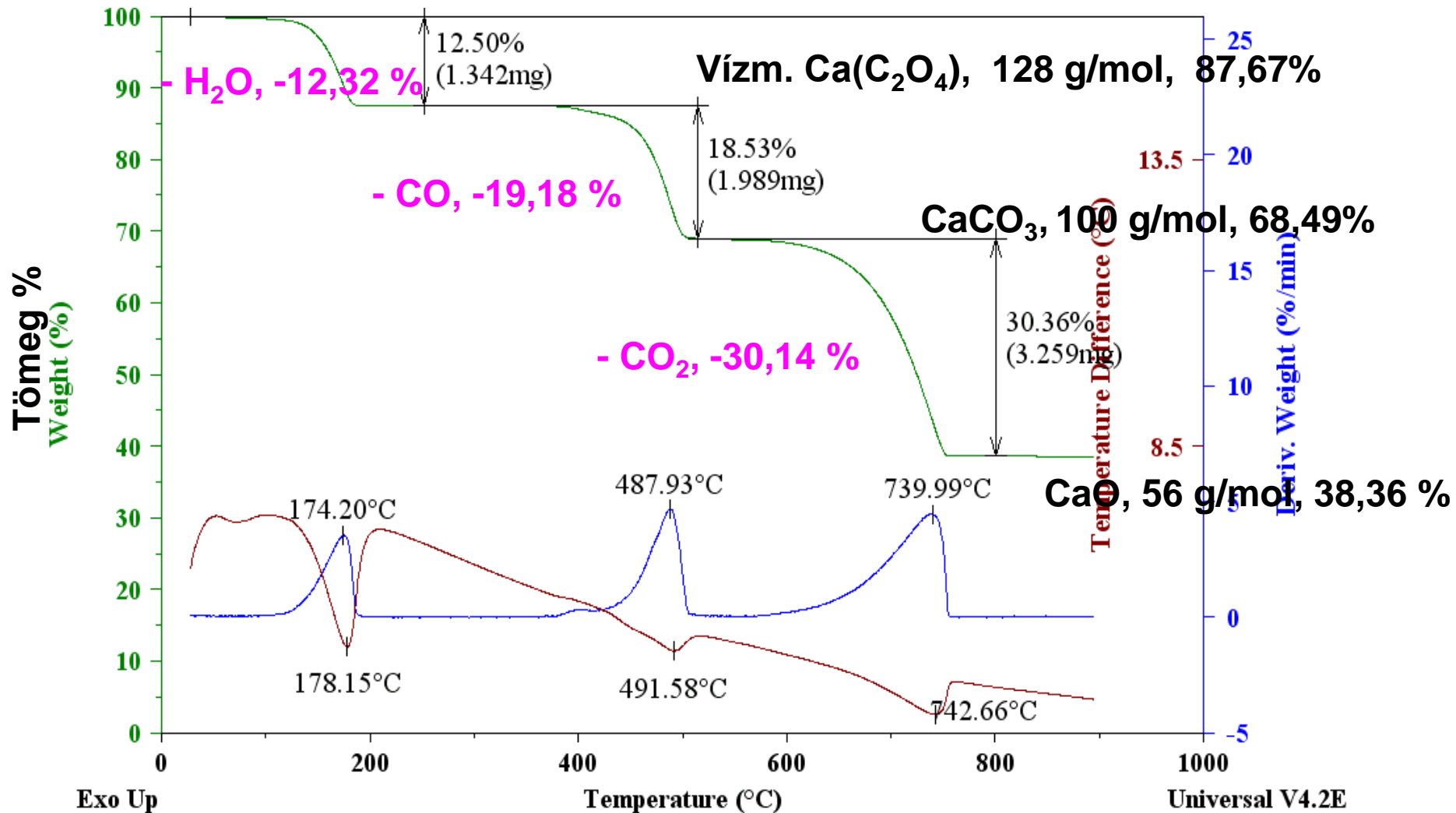


**Fig. 3.1.1** Derivatograph for simultaneous TG, DTG and DTA.

1) Sample; 2) reference material; 3) furnace; 4) thermocouples; 5) corundum tubes; 6) flexible junction; 7) coil; 8) magnet; 9) optical system; 10) galvanometers; 11) photographic paper

# Kálcium-oxalát monohidrát, $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sztöchiometrikus bomlása inert atmoszférában

**$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 146 g/mol, 100 %**



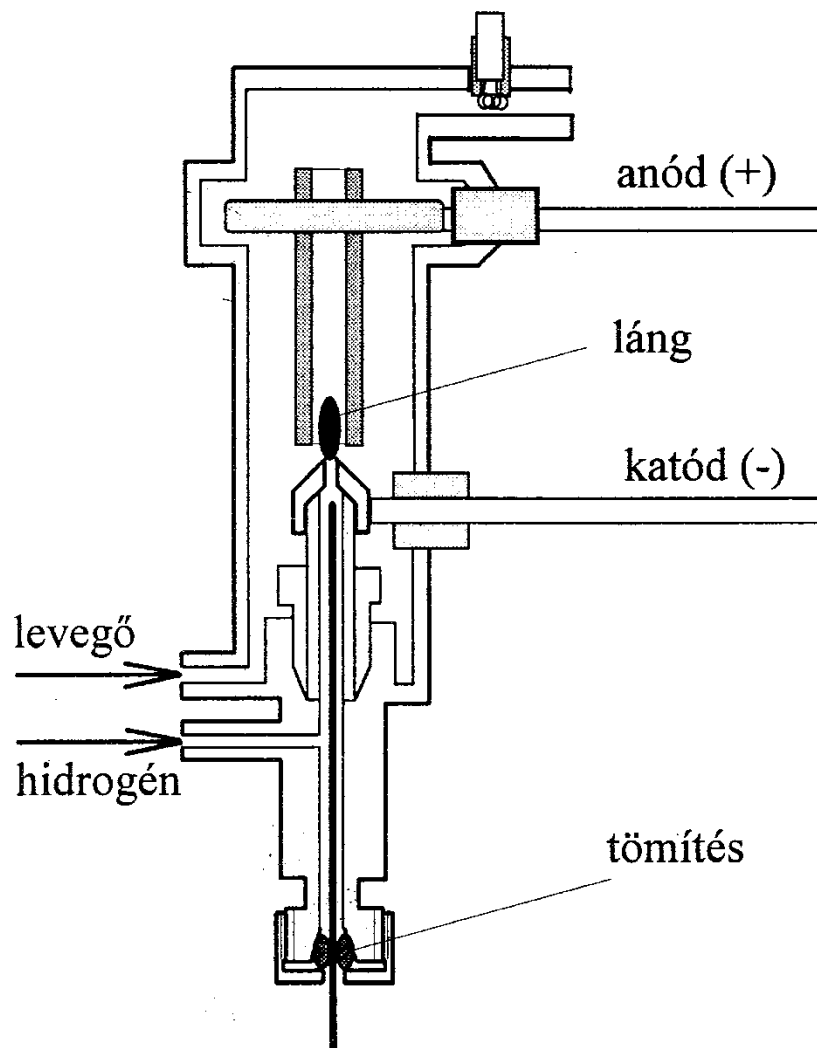


# Fejlődő gázok detektálása, azonosítása, nyomonkövetése

- Szerves gőzök detektálása lángionizációs detektorral (**EGD – FID**)
- Savas, bázikus gőzök elnyeletése és titrálása (termo-gáztitrimetria, **TGT**)
- Fejlődőgáz-elemzés (**EGA**)
  - FTIR-spektrometriás gázcellával (**EGA-FTIR**)
  - Tömegspektrométerrel (**EGA-MS**)
  - Pirolízis-gázkromatográfia (**Py-GC-MS**)

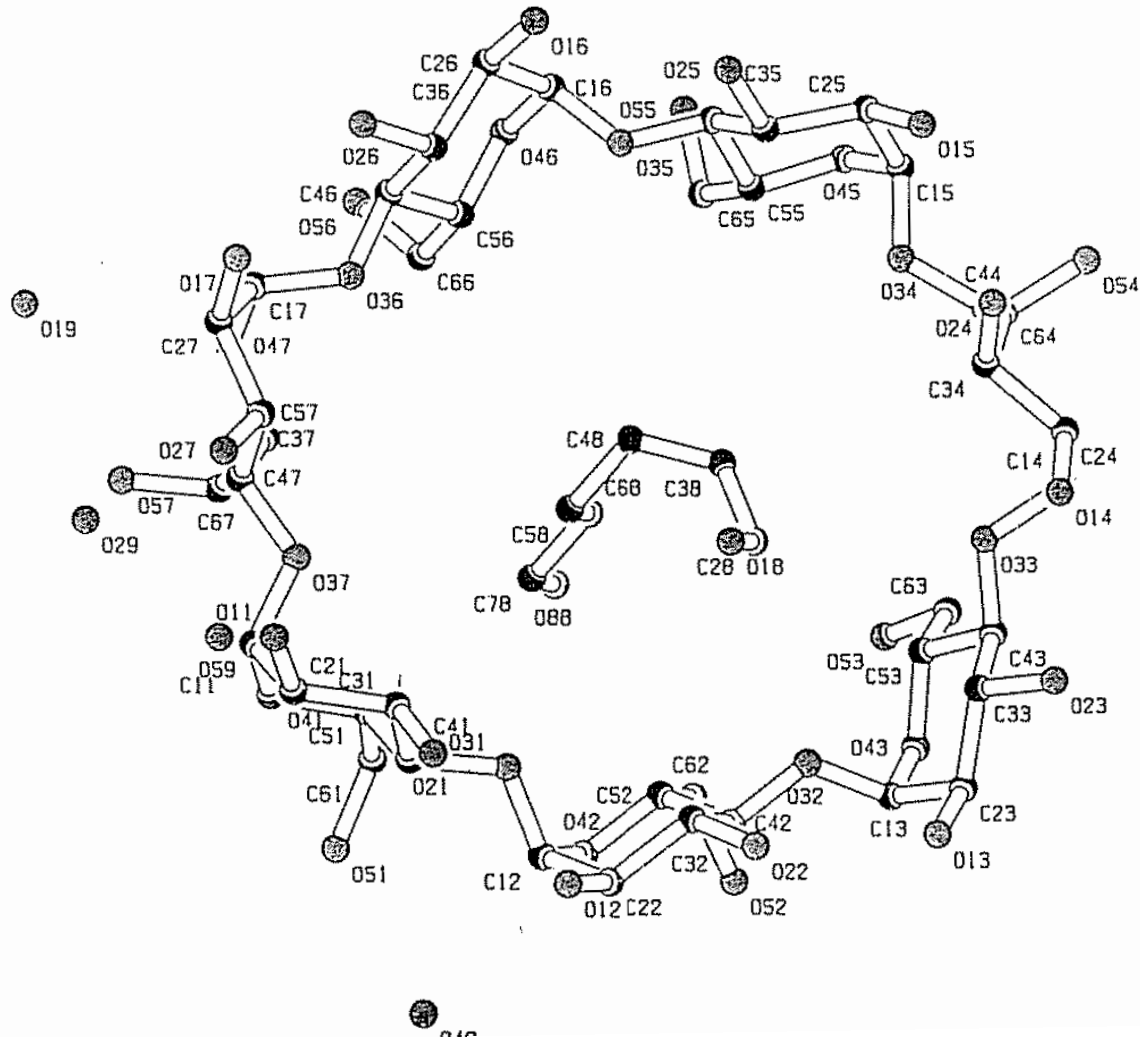
# Lángionizációs detektor (FID) - fejlődő illékony szerves gőzök kimutatása (EGD)

- Diffúziós levegő - H<sub>2</sub>-láng:
- H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> gyökös láncreakció
- Szerves anyagok égése → CHO<sup>•</sup>
- CHO<sup>•</sup> = CHO<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>
- Csak szerves anyagok adnak jelet



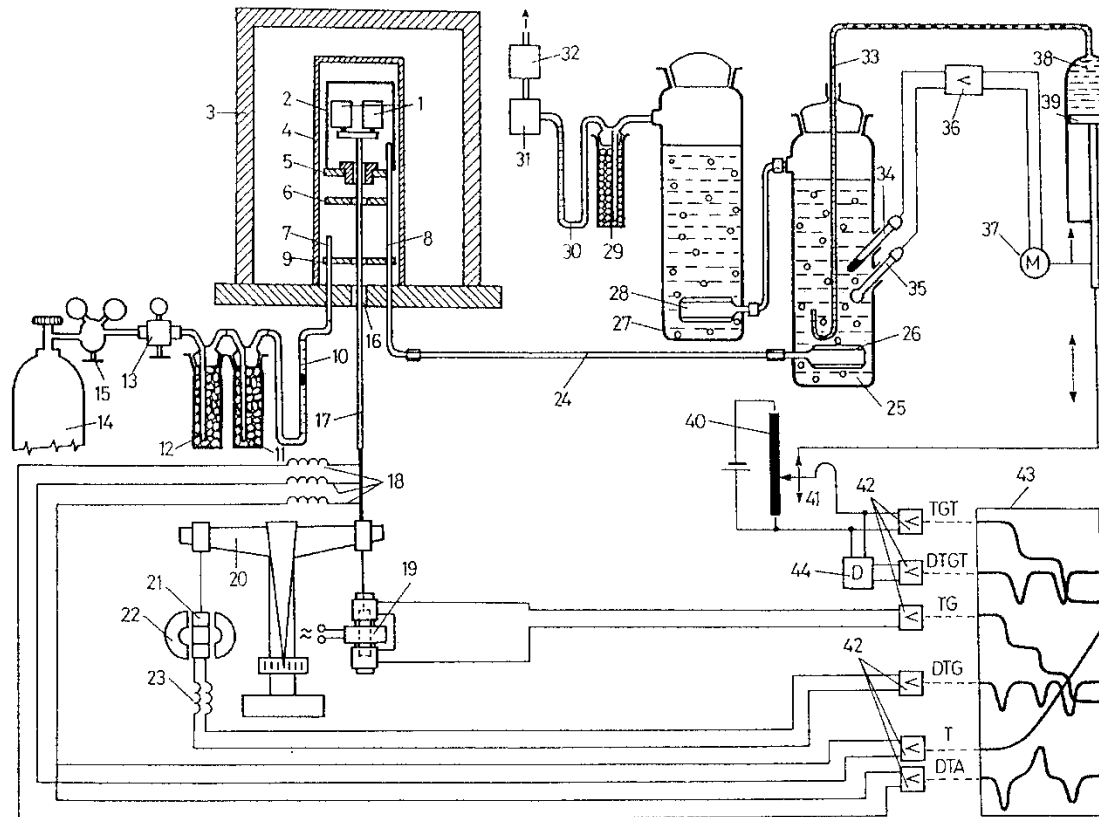
Gőzök a termikus kemencéből  
(N<sub>2</sub>-atmoszféra)

# Ciklodextrin-zárványkomplexek vizsgálata szervesgőz-detektálással (EGA-FID)



**$\beta$ -Ciklodextrin – 1,6-hexándiol – 4 H<sub>2</sub>O zárványkomplex**

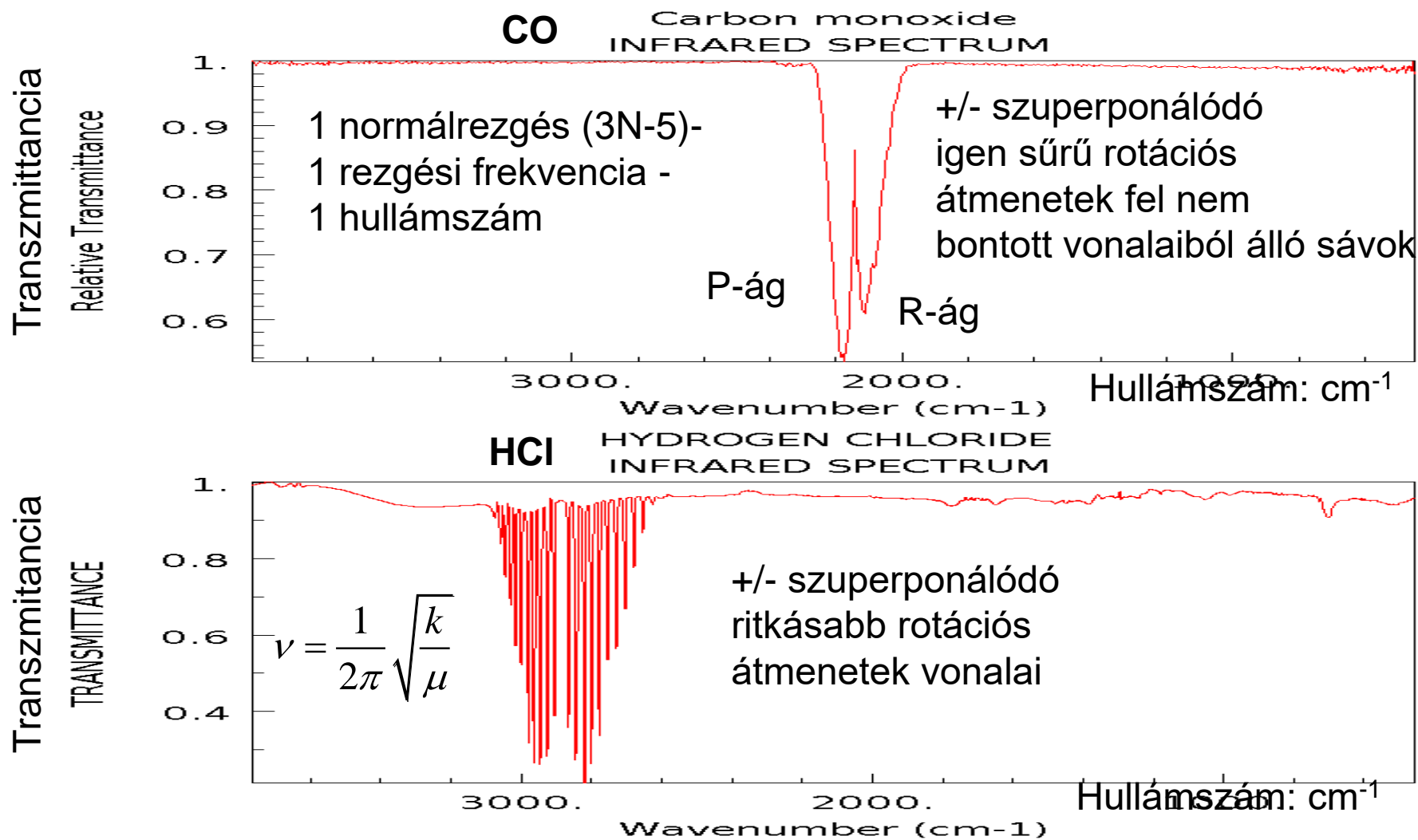
# Kapcsolt technikák: Termogáz-titrimetria (TGT)



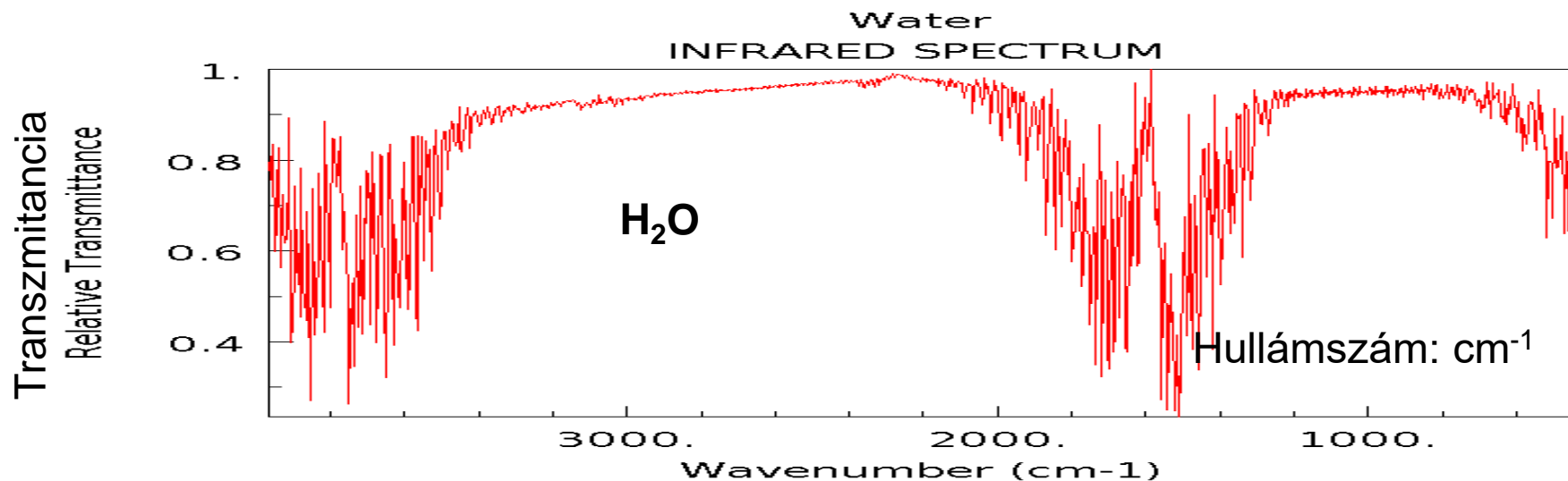
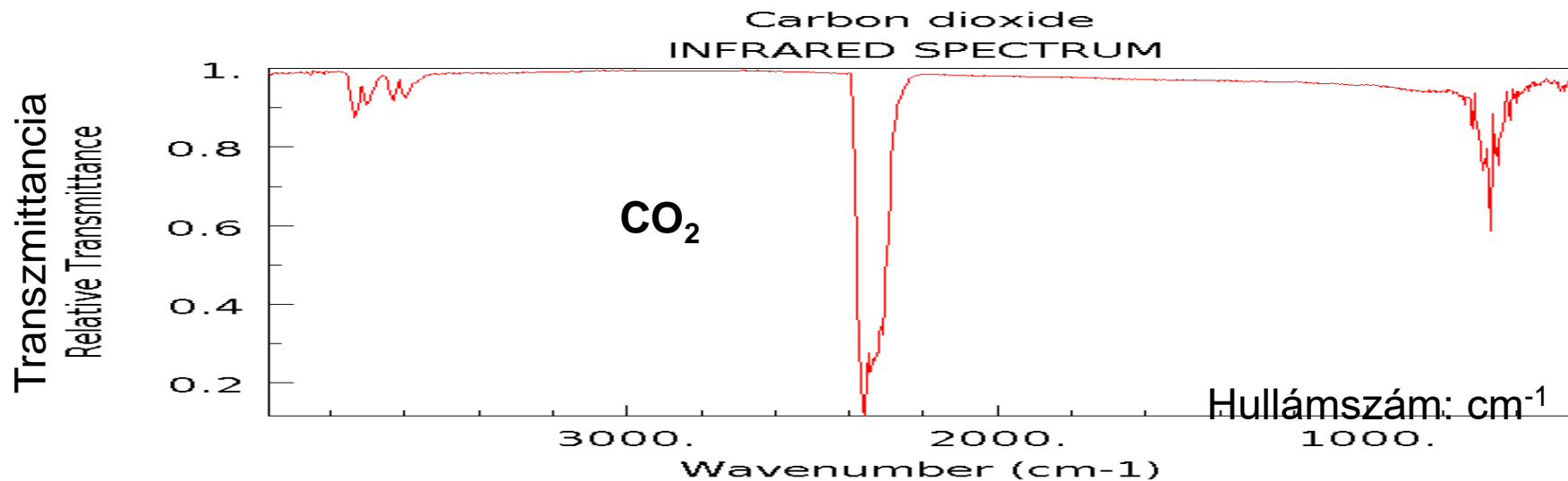
**Fig. 6.2.1** Derivatograph for recording TG, DTG, DTA, TGT and DTGT curves simultaneously.

1) Crucibles for sample and reference material; 2) corundum cup; 3) electric furnace; 4) corundum bell; 5, 6 and 9) diaphragm disks; 7) gas inlet tube; 8) gas outlet tube; 10 and 30) gas flowmeters; 11 and 29) bottles filled with silica gel; 12) bottle filled with natron asbestos; 13) valve for controlling carrier gas; 14) gas cylinder; 15) reducer valve of gas cylinder; 16) boring of furnace stand; 17) corundum tube to hold thermocouples; 18) thermocouples; 19) differential transformer; 20) balance arm; 21) coil; 22) magnet; 23) flexible conductor; 24) capillary tube; 25 and 27) absorption vessels; 26 and 28) glass filters; 31) control unit for gas flow; 32) vacuum pump; 33) inlet tube for titrant; 34) calomel reference electrode; 35) glass electrode; 36) pH-meter switch; 37) servomotor; 38) cylinder and 39) piston of automatic burette; 40) potentiometer; 41) slide of potentiometer; 42) recorder; 43) chart; 44) deriving device

# Kétatomos (lineáris) gázok rezgési (+forgási) Fourier-transzformációs (FT-) IR-referenciaspektrumai

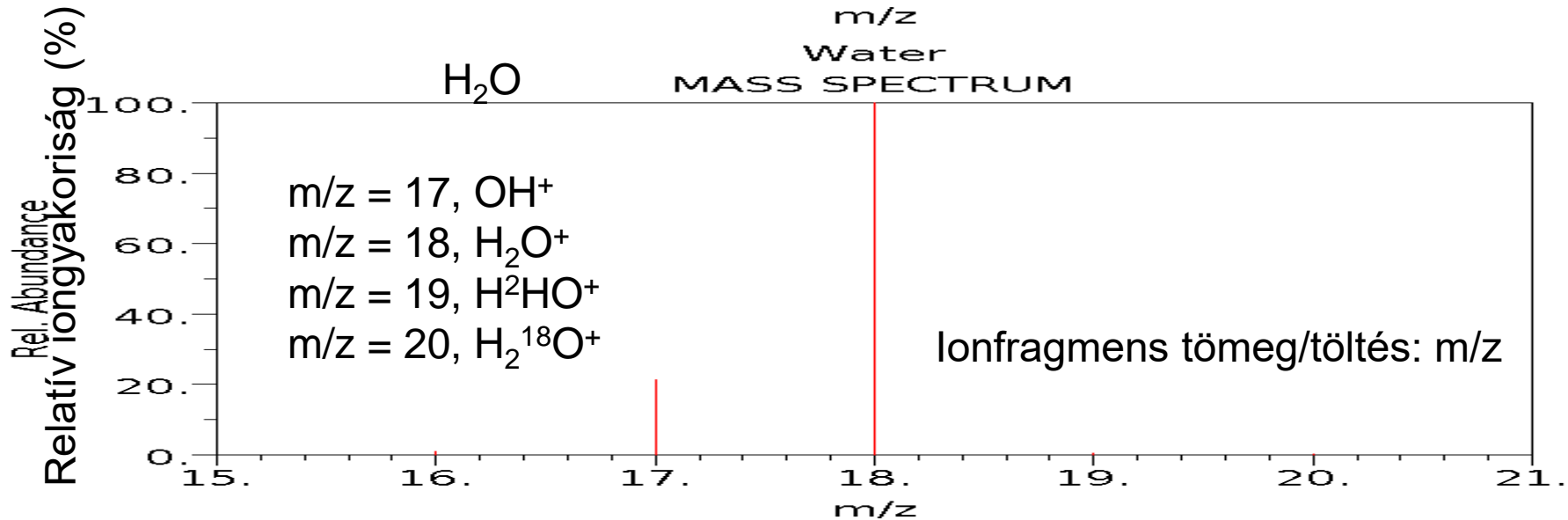
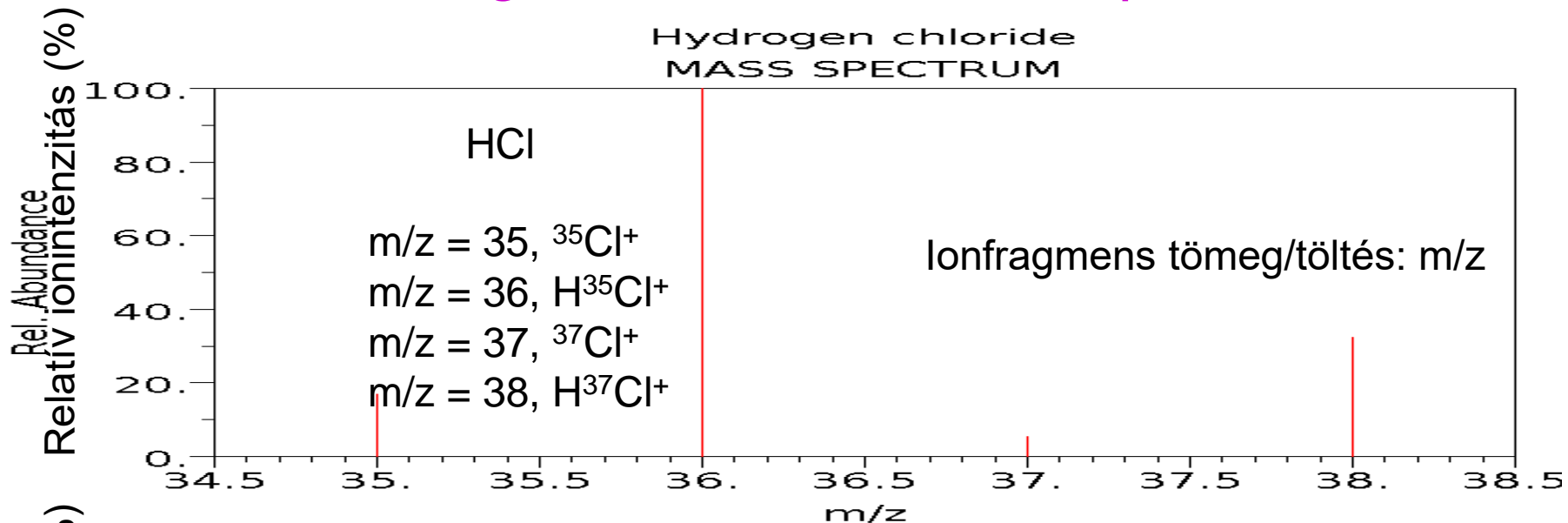


# Többatomos gázok kifelbontású FTIR-referenciaspektrumai

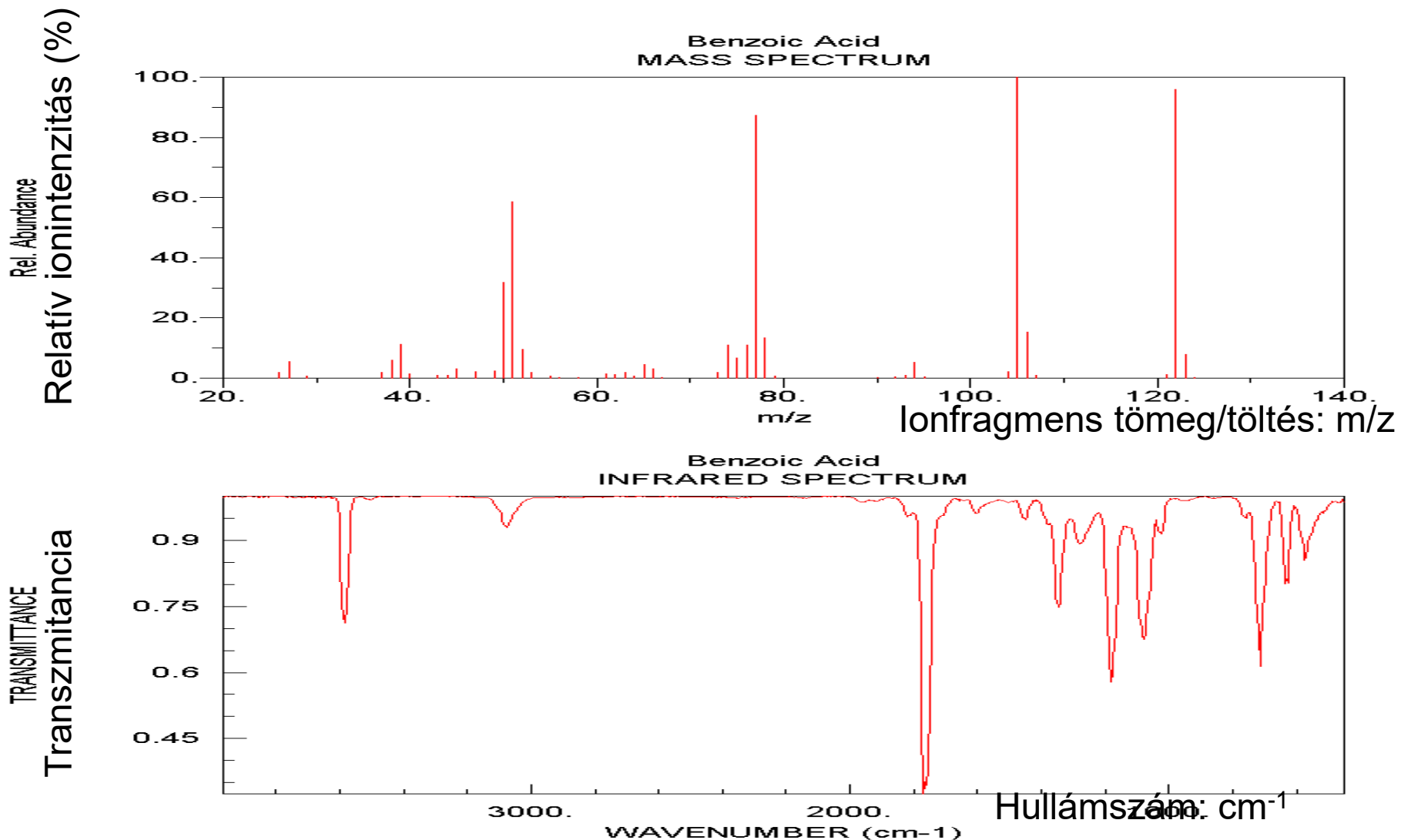


(NIST/EPA) <http://webbook.nist.gov/chemistry>

# Szervetlen gázok MS-referenciaspektrumai



# Szerves gőzök MS- és FTIR-referenciaspektrumai

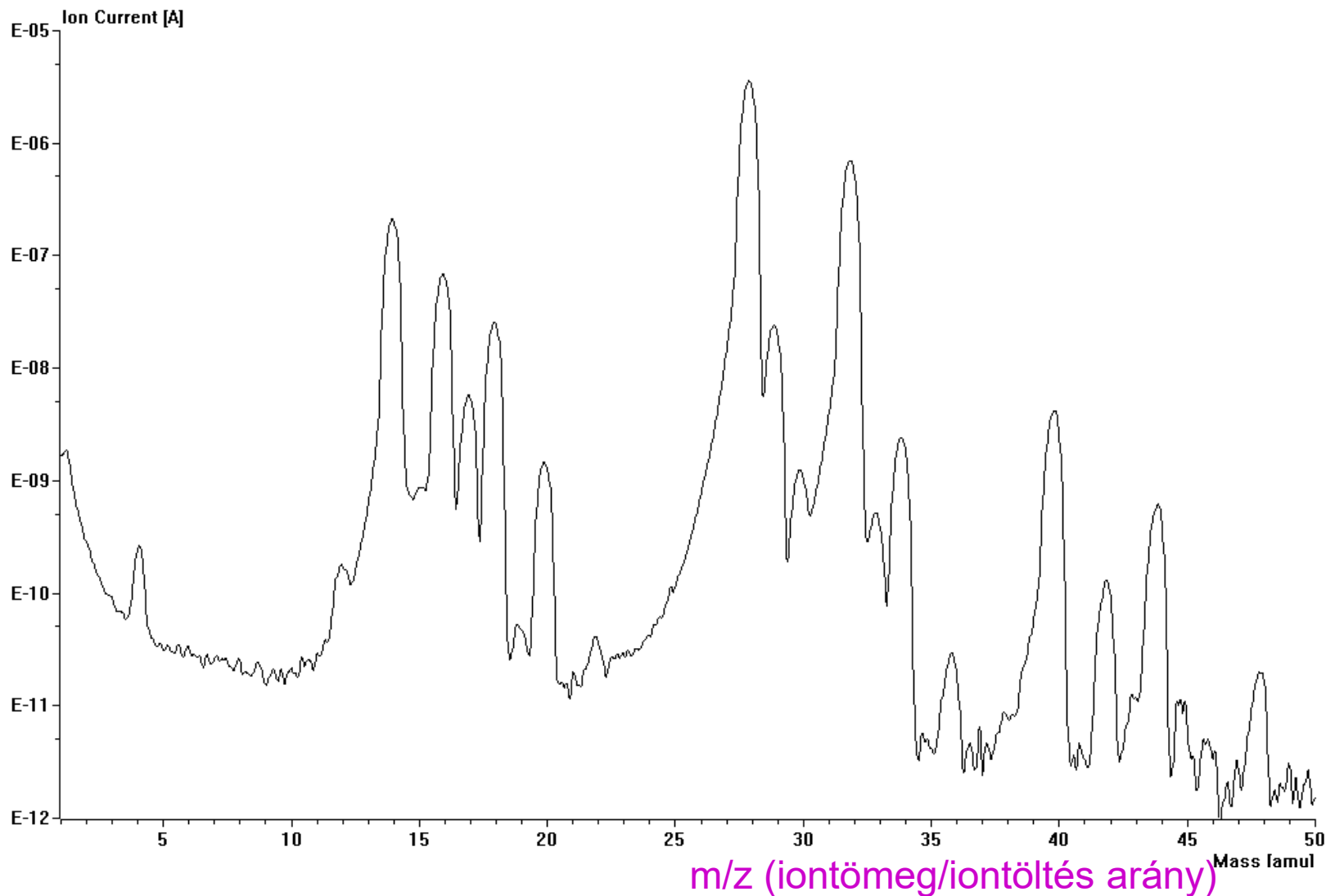


<http://webbook.nist.gov/chemistry>



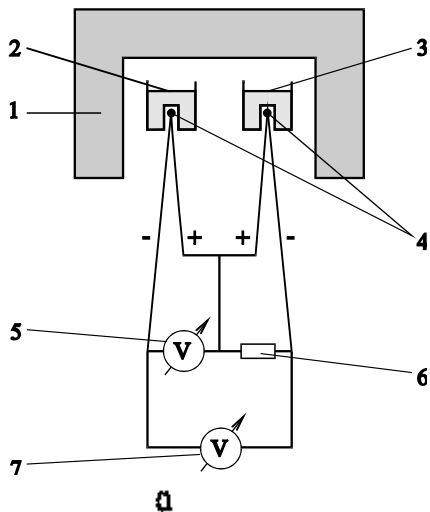
# Egy „levegős kemencelégtér” tömegspektruma kvadrupól MS-sel ( $N_2$ , $O_2$ , Ar, $H_2O$ , $CO_2$ )

Ionáram (A) logaritmikus léptékben

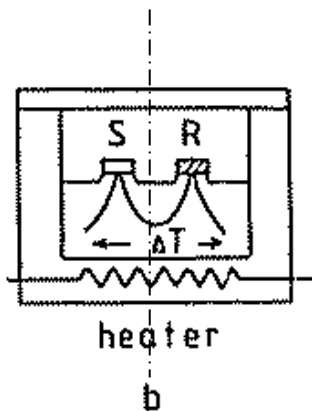


# Entalpiaváltozás pontosabb mérése

## Differenciális Pásztázó Kalorimetria, DSC

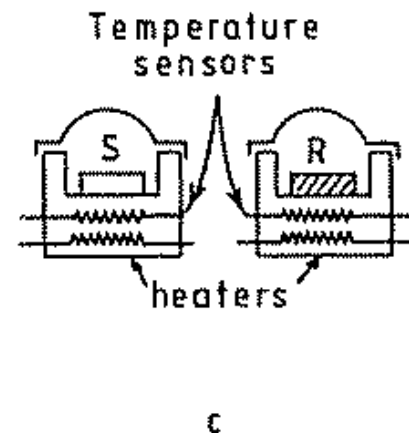


a  
DTA (< 1500°C)  
R =  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



b  
Hőáram DSC (< 350°C)  
dQ/dt ~ ΔT

dQ/dt (mW)



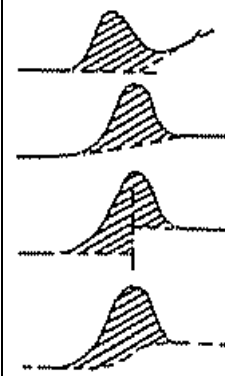
c  
Teljesítménykompenzációs  
DSC dQ/dt = P = UI (< 700°C)

Hőmérsékleti és entalpiakalibrációs anyagok:  
(standard reference materials, SRM, CRM)

Op.  $\alpha$ -kvarc →  $\beta$ -kvarc  
In, Sn, Pb, Zn, Al

Ag  
Au

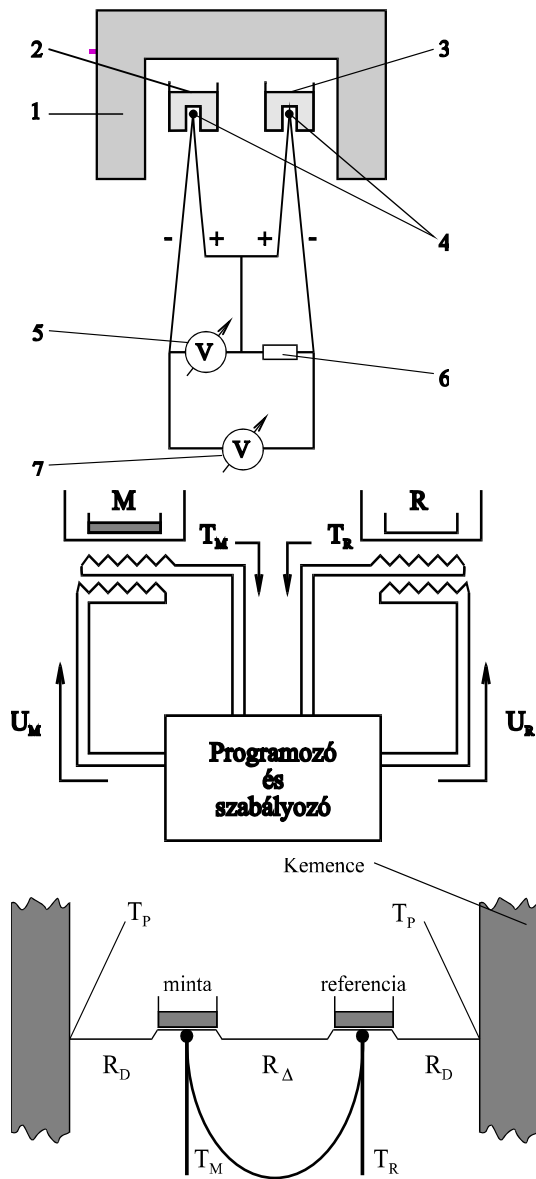
T = 573°C  
T = 156°C ----  
---- 660°C  
T = 961°C  
T = 1064°C



Entalpia-  
számítás:  
 $\Delta H = k A / m$ ,  
k cellaállandó  
A = integrált  
(dT/dt v. dQ/dt)  
terület

# Differenciális Pásztázó Kalorimetria

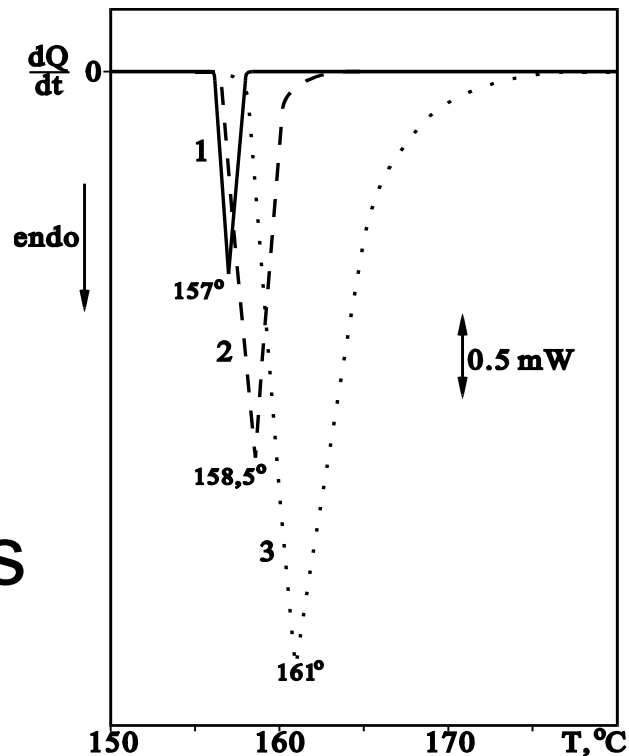
## (DSC entalpiakalibráció)



- DTA

- Teljesítmény-kompenzációs DSC ( $T_m = T_r$ )

- Hőáram-DSC  
 $Q_m = Q_r$



Fűtési sebesség

1 -  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,

2 -  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,

3 -  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Tiszta indium (4,38 mg)  
olvadási DSC görbéi

# Szemikristályos műanyagok DSC (olvadáspont) mérései

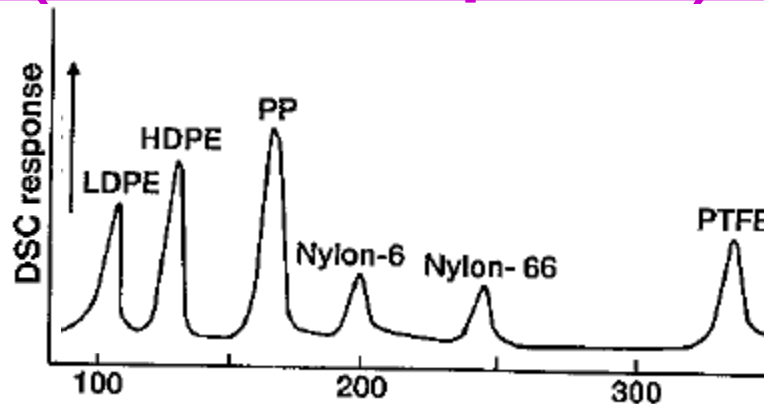


Figure 4.20 DSC of a sample of plastic waste (LDPE=low density polyethylene; HDPE=high density polyethylene; PP=polypropylene; PTFE=poly(tetrafluoroethylene), 'Teflon').

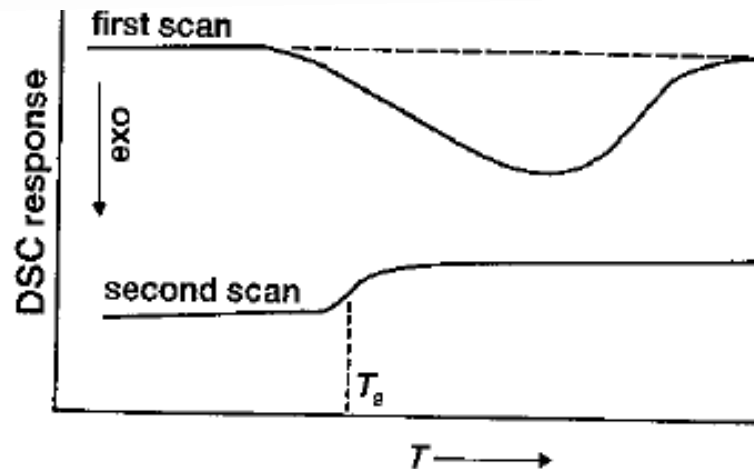
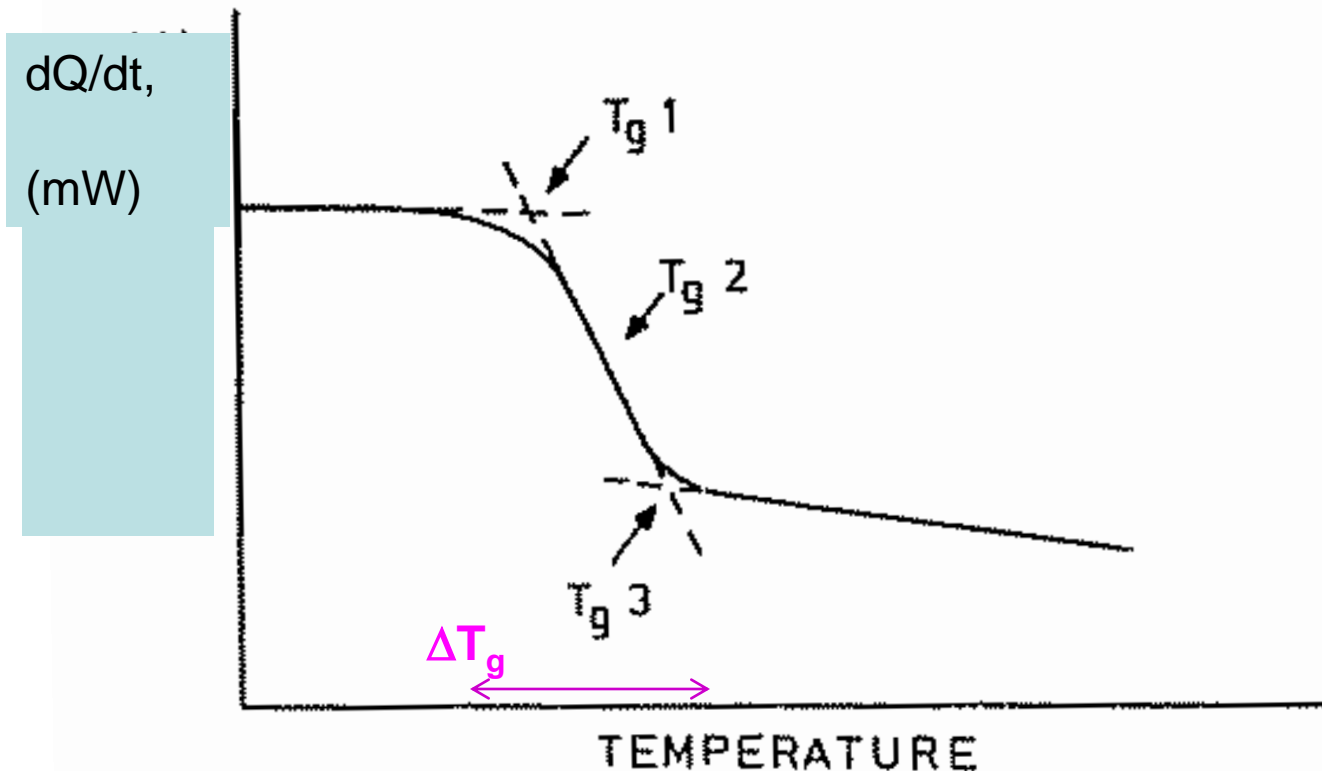


Figure 4.21 Curing of an epoxy resin.

# Üvegesedési átmenet (lágyulás) DSC-vel követve

- Polimerek **üvegesedési hőmérsékleti tartománya** (másodrendű átalakulás, nincs látenshő, csak a hőkapacitás [=alapvonal] változik a hőmérséklettel)



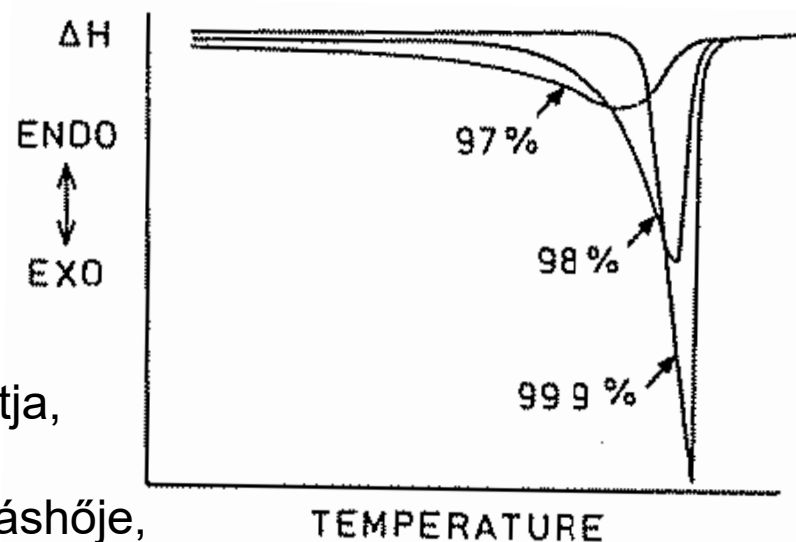
# Tisztaságvizsgálat DSC-vel: Olvadáspont-csökkenés a szennyezések hatására

Termodinamikai egyensúly és ideális viselkedés feltételezésével (és néhány további egyszerűsítő feltétellel) a vant' Hoff egyenlethez jutunk:

$$T_i = T_0 - \frac{RT_0^2}{\Delta H} \cdot x_2 \cdot \frac{1}{F_i}$$

ahol:

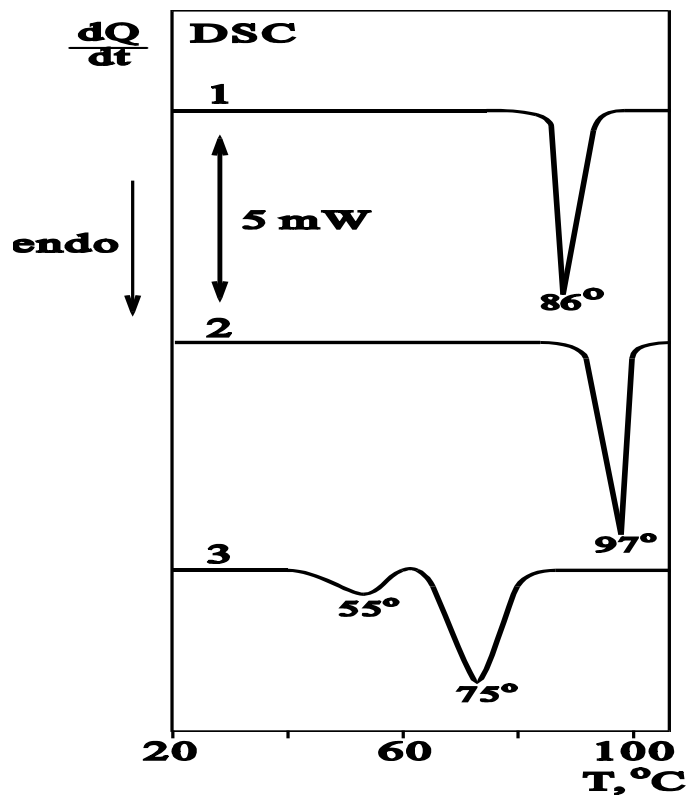
- $T_0$  a többségi komponens olvadáspontja,
- $x_2$  a szennyező anyag móltörtje,
- $\Delta H$  a többségi tiszta komponens olvadáshője,
- $F_i$  a  $T_i$  hőmérsékletig megolvadt hányad.



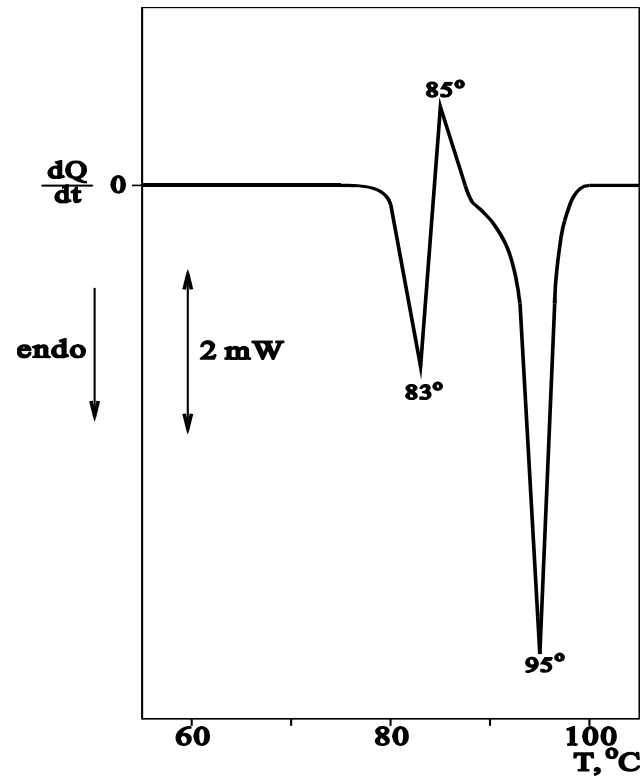
Az összefüggés szerint, ha  $T_i$ -t  $1/F_i$  függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, melynek paramétereiből kiszámíthatjuk a szennyező móltörtjét  $x_2$ -t és a tiszta anyag olvadáspontját  $T_0$ -t.

# Szerves, ill. gyógyszeripari anyagok polimorf módosulatainak megkülönböztetése DSC-vel.

## +Gyakorlati példa: Szorbitkristályosítás

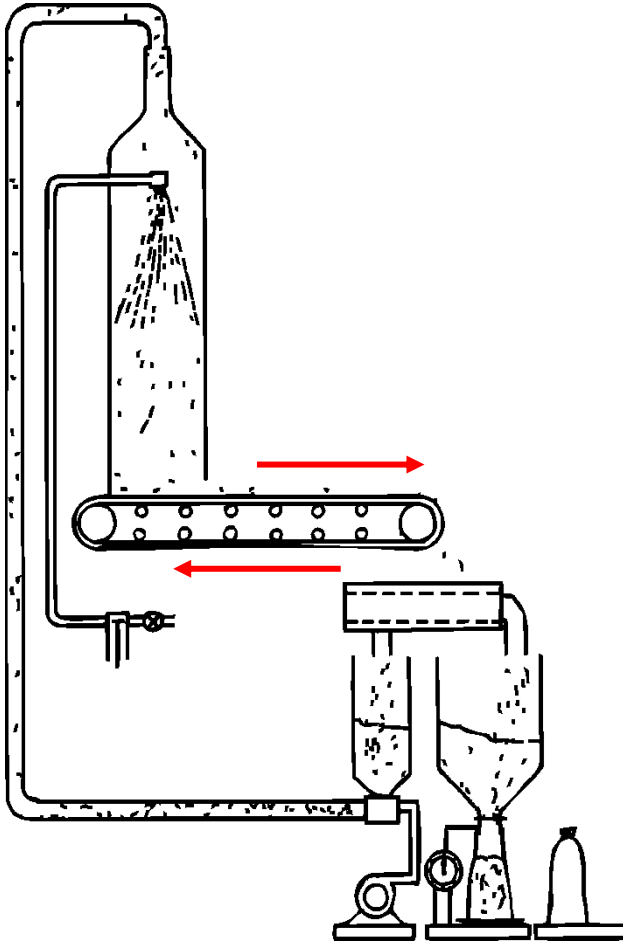


- 1 - A módosulat,
- 2 - B módosulat,
- 3 - megdermedt olvadék



**50% A + 50% B módosulatú szorbit keverékének**

## Szorbitolvadék ipari kristályosítása



- Az olvadékot levegővel porlasztjuk be a torony felső harmadánál
- A beoltó kristályokat pneumatikusan adagoljuk be, az olvadékcseppekkel egyenáramban találkoznak
- A kristályosodás hőjét nagyrészt az áramló levegő viszi el

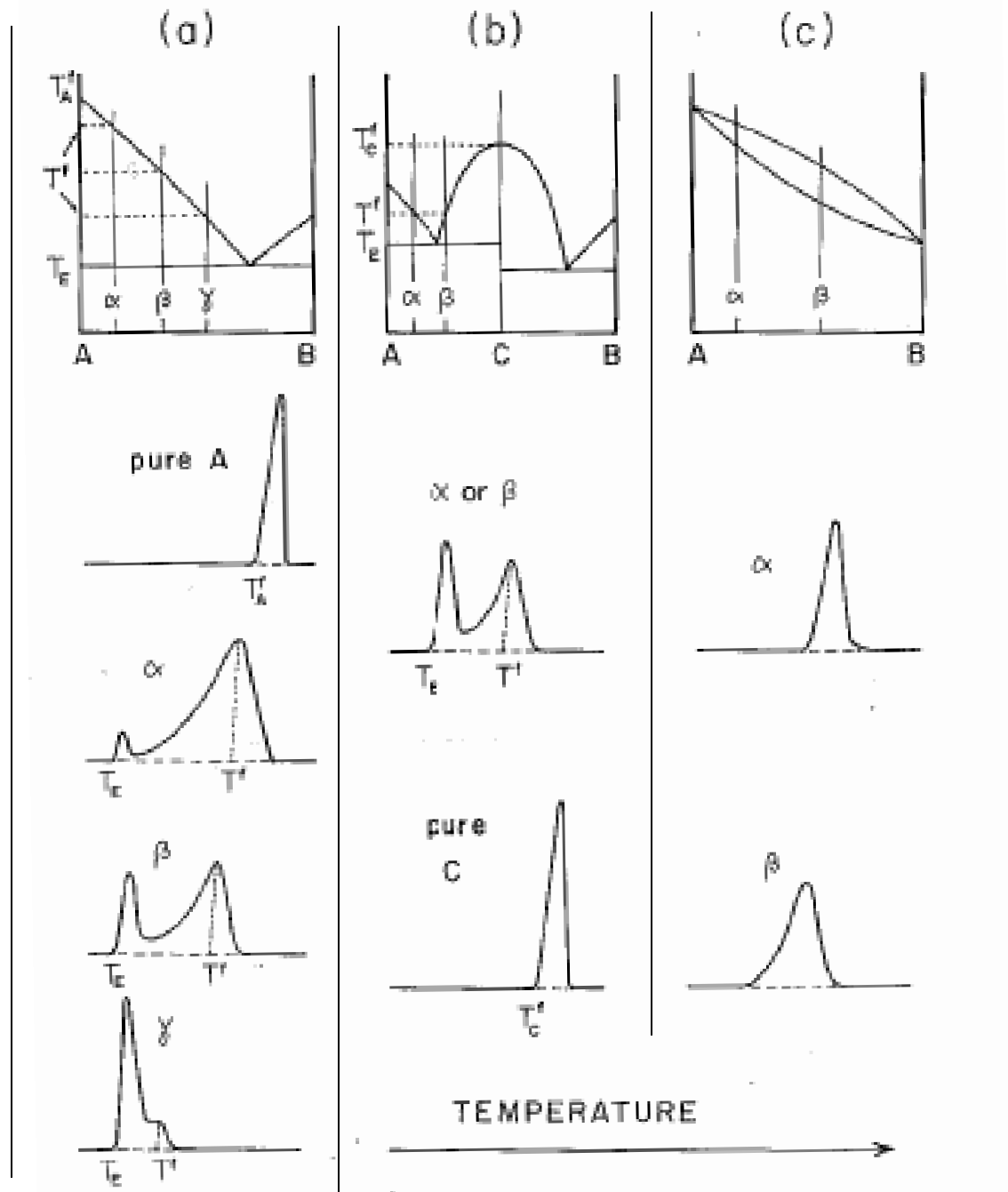


Kétkomponensű  
rendszerek szilárd-  
folyadék  
fázisdiagramjainak  
leggyakoribb típusai

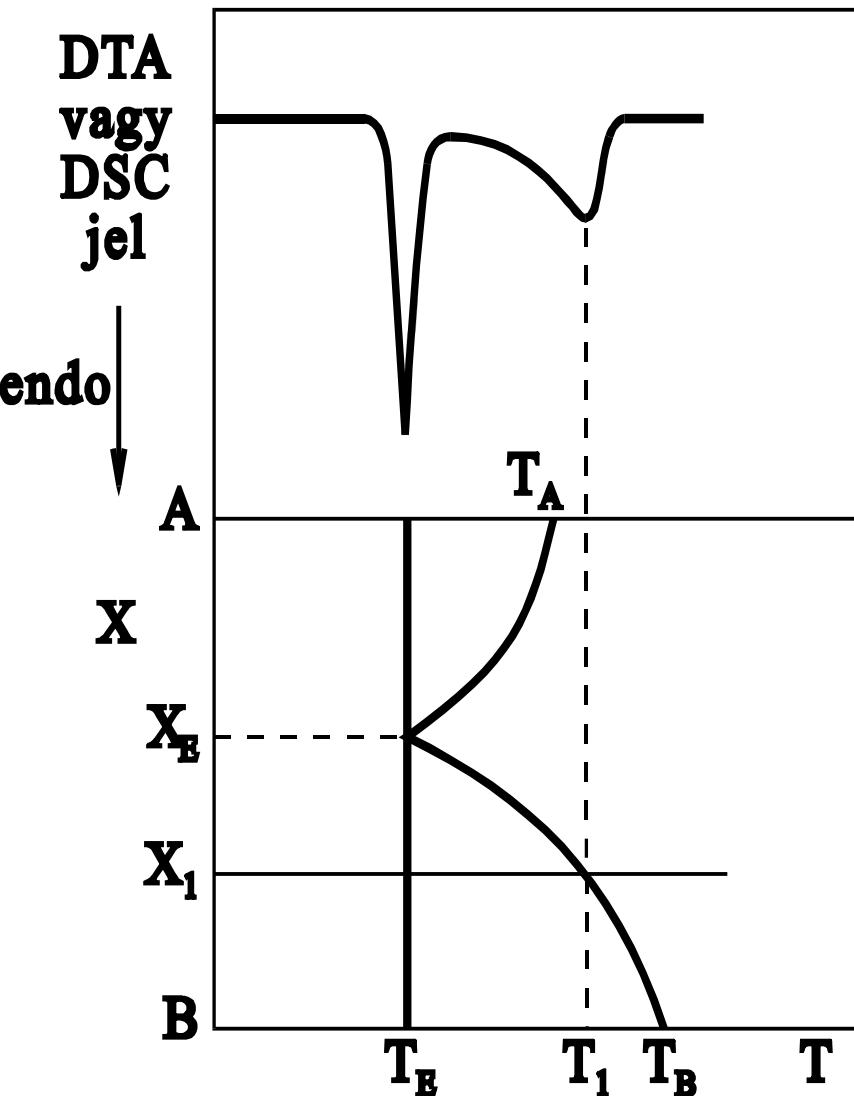
a) eutektikus kristály-  
keverék  
(konglomerátum)

b) szilárd  
sztöchiometrikus  
vegyület

c) szilárd oldat v. más  
néven elegykristály



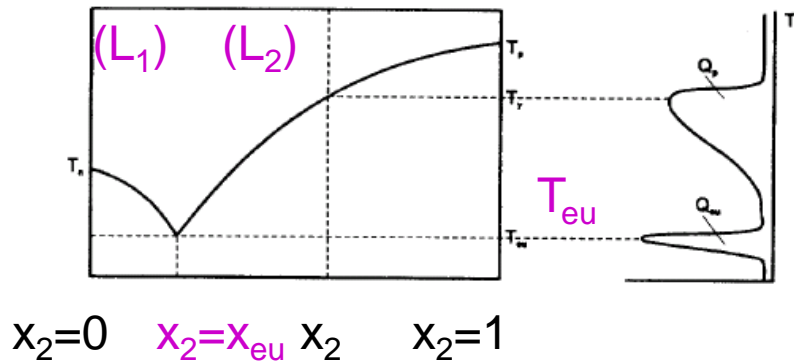
# Kétkomponensű eutektikus rendszerek szilárd-folyadék fázisdiagramja DSC (DTA)



- Az ábra alsó részén egy eutektikus típusú fázisdiagram, felső részén az  $x_1$  összetételnek megfelelő DTA/DSC görbe található, a két csúcs az eutektikum megolvadásához, illetve a visszamaradt szilárd **B** anyag feloldódásához tartozik.
- Az eutektikus fázisdiagram ismert összetételű mintákra mérve szerkeszthető, ill. számítható a  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $\Delta H_A$  és  $\Delta H_B$  adatokból, (egyszerűsített Schröder van Laar egyenlet szerint)
- A fázisdiagram ismeretében a DSC görbéből meghatározható a keverék összetétele is akár.
- Háromkomponensű eutektikus keverékek háromszög diagramja is szerkeszthető. Pl. lágyforraszkok, kerámiák, rezolválási fázisrelációk

# Likvidusz-görbék leíró egyenletek

Kristálykeverékre:



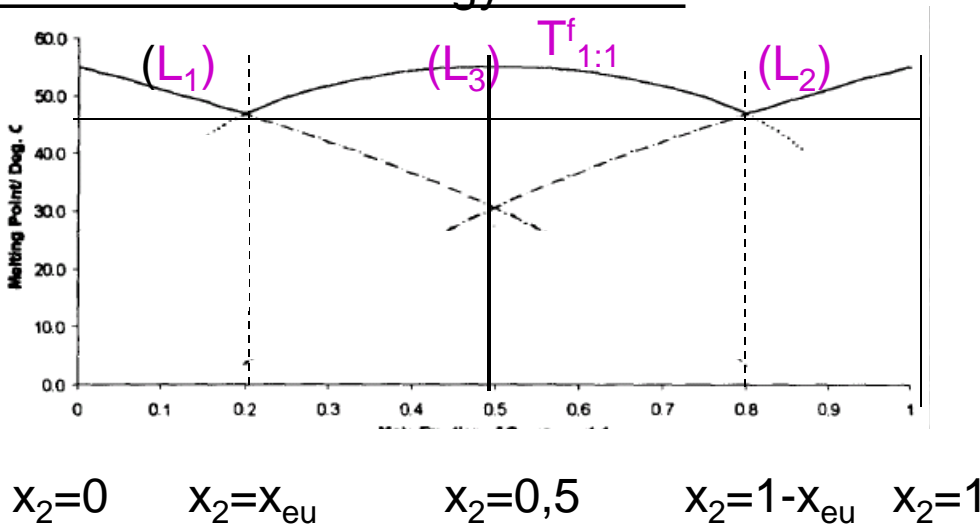
Egyszerűsített Schröder – van Laar - egyenlet

Ha  $x_2 < x_{eu}$ , akkor

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_1}{R} \left( \frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T^f} \right), \text{ ill. } (L_1)$$

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_2}{R} \left( \frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T^f} \right), \text{ ha } x_2 > x_{eu} \quad (L_2)$$

Racém 1:1 molekulavegyületekre:



+ Prigogine – Defay - egyenlet (L3)

$$\ln[4x_2(1 - x_2)] = \frac{\Delta H_{1:1}}{R} \left( \frac{1}{T_{1:1}^f} - \frac{1}{T^f} \right),$$

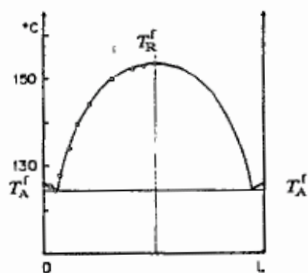
ha  $x_{eu} < x_2 < 1 - x_{eu}$ ,

$$\begin{aligned}
 & [\text{ahol } \Delta H_{1:1} = 2\Delta H_{1/2:1/2} = \\
 & = 2M_{1/2:1/2} (\text{g / mol}) * \Delta H^f (\text{J / g})]
 \end{aligned}$$

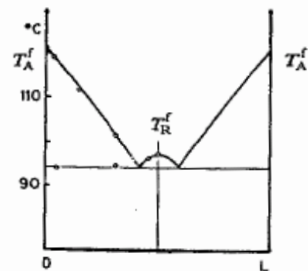
# Enantiomerek 1:1 (racém) összetételű lehetséges vegyületei, keveréke, vagy szilárdoldatai

## Racém rácsvegyületek

$$\Delta T = T_{(1:1)} - T_{\text{enant}} > -30^\circ\text{C}$$

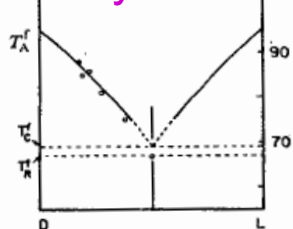


(a) Racemic compound with  $T_R^f > T_A^f$



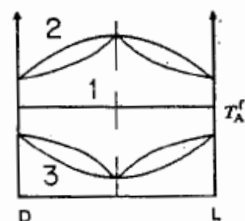
(b) Racemic compound with  $T_R^f < T_A^f$

## kristálykeverék



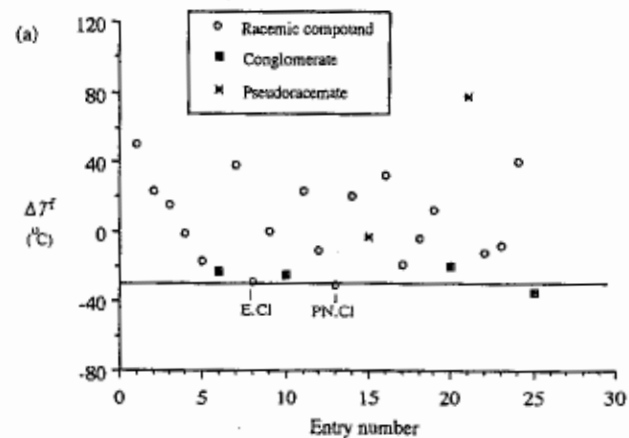
(c) Racemic conglomerate or a racemic compound  $T_R^f \approx T_C^f$

## szilárdoldatok



(d) Pseudoracemates, i.e. racemic solid solutions: 1 - ideal, 2 - nonideal with a maximum melting point, 3 - nonideal with a minimum melting point.

$T_A^f$  - m.p. of enantiomers;  $T_R^f$  - m.p. of racemic compound;  $T_C^f$  - m.p. of racemic conglomerate  
All of the phase diagrams are symmetric with respect to the center line



$$\Delta(\Delta H) = \Delta H_{(1:1)} - \Delta H_{\text{enant}} > 0$$

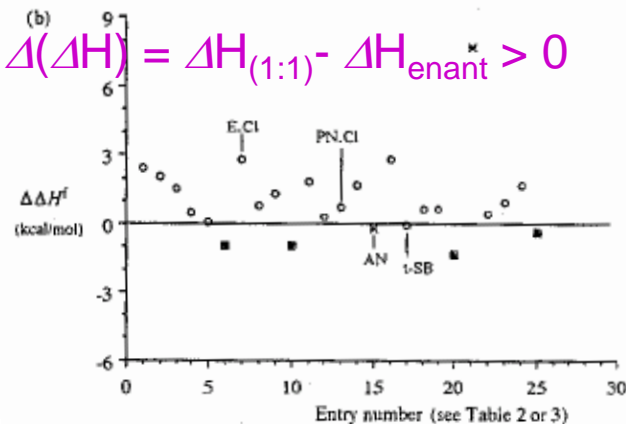
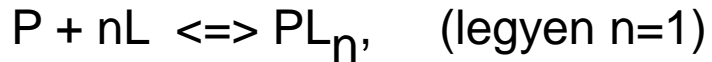


Figure 4—Differences between homochiral and racemic species in (a) the melting points,  $\Delta T^f$ , and (b) the enthalpies of fusion,  $\Delta\Delta H^f$

# Izoterm Titrációs Kalorimetria (Isothermal Titration Calorimetry ITC)

Protein-ligandum-kötési folyamat energetikájának és termodinamikájának felderítésére



$$K_a(\text{ffin}) = \frac{[PL]}{([P]/[L])}, \quad \Delta H_a, \Delta G_a, \Delta S_a$$

$$Q = \Delta H_a \cdot \Delta V \cdot [P]_0 \cdot K_a [L] / (1 + K_a [L]);$$

L: aktuális szabad ligandum koncentráció

$\Delta H_a$  számítható;  $K_a$  számítható;

$$\Delta G_a = -RT \ln K_a,$$

$\Delta G_a$  számítható;

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a =$$

$\Delta S_a$  számítható;

