

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет

**Методическая разработка
к лабораторному практикуму
Термические методы анализа**

Емелина А.Л.

Москва 2014

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
Общие рекомендации по пробоподготовке	6
Общие рекомендации по постановке эксперимента	6
Общие рекомендации по расчетам	7
Калибровка ДСК	7
Общие ошибки метода ДСК	8
Задача 1. Определение термохимических свойств металлов	9
Введение	9
Выполнение задачи	11
Представление результатов	12
Литература	12
Задача 2. Определение параметров плавления металлов	13
Введение	13
Выполнение задачи	15
Представление результатов	17
Литература	17
Задача 3. Определение температуры стеклования полимеров	18
Введение	18
Выполнение задачи	21
Представление результатов	21
Литература	21
Задача 4. Определение суммарного содержания примесей в образце по пику плавления на кривой ДСК	22
Введение	22
Выполнение задачи	24
Представление результатов	26
Литература	26
Задача 5. Расчет формальной математической модели процесса по данным ТГА	27
Введение	27

Выполнение задачи.....	29
Представление результатов	31
Литература	31

Список сокращений и условных обозначений

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТМА – термические методы анализа;

A, B, C, D, a, b, c, d – константы;

Area – площадь пика на кривой ДСК;

$C_{En} = 3R \frac{x^2 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2}$ – теплоемкость Эйнштейна;

C_p – изобарная теплоемкость;

CR – скорость охлаждения;

DSC – сигнал ДСК;

E – энергия активации;

f – число степеней свободы; функция;

$F_{\text{exp}}, F_{\text{crit}}$ – критерий Фишера;

H – энтальпия

HR – скорость нагревания;

k – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;

K_Q – калибровочный коэффициент по теплоте;

K_Φ – калибровочный коэффициент по тепловому потоку;

LSQ – сумма наименьших квадратов;

m – масса;

n – порядок реакции;

Q – теплота процесса;

R – универсальная газовая постоянная;

S – энтропия;

T – температура;

t – время;

x – мольная доля второго компонента в бинарной системе;

Y – координаты точек;

α – степень превращения;

β – скорость изменения температуры;

Δ – разность;

τ – константа времени калориметра;

Φ – тепловой поток;

v – число молей;

Нижний индекс

O – начальный момент времени;

ap – отжиг;

Bl – базовая линия;

$corr$ – коррекция;

f – фиктивная величина;

G – газовая фаза;

g – стеклообразное состояние;

i, j, k – фиксированные значения переменных;

$infl$ – перегиб;

L – жидкая фаза;

m – плавление;

ms – экспериментально измеренная величина;

mid – среднее значение;

min – наименьшее значение;

mix – смесь;

$onset$ – точка, соответствующая пересечению двух линий на графике зависимости сигнала ДСК от температуры/времени: одна линия является результатом экстраполяции примыкающего к пику участка кривой ДСК в область аномалии; вторая линия является касательной к точке перегиба на соответствующем плече пика;

PT – фазовый переход;

R – эталон;

r – реакция;

S – твердая фаза;

Sm – образец;

St – стандарт;

T – фиксированная температура;

t – фиксированный момент времени;

Zl – нулевая линия;

Σ – суммарное значение величины;

∞ – время, при котором процесс завершен;

Верхний индекс

$регр$ – регрессия;

0 – стандартное состояние;

$*$ – индивидуальная фаза;

Введение

Термические методы анализа – группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется зависимость некоторого свойства образца от температуры. К термическим методам относятся термогравиметрия и калориметрия.

В ТГА измеряемым свойством является масса образца; в калориметрических методах измеряется теплота различных процессов. В частности, в ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени.

Дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую – эталонную ячейку – обычно помещают пустой тигель. Измеряемой величиной является разница температур между ячейками с образцом и эталоном в каждый момент времени. В хорошем приближении можно принять, что теплообмен между различными элементами измерительной системы осуществляется только по механизму теплопроводности. Согласно уравнению теплопроводности, разница температур, измеренная в двух точках в один момент времени пропорциональна величине теплового потока между ними:

$$DSC_{ms} \sim \Delta T_{SmR} \sim \Phi_{SmR}. \quad (1)$$

Эксперименты, как правило, проводят в динамическом режиме при программируемом линейном изменении температуры нагревателя, и экспериментальный сигнал получают в виде зависимости от времени или температуры. Для решения большинства стандартных задач удобной координатой является температура эталона (T_R), а не образца, поскольку линейность $T_R(t)$ сохраняется даже при протекании в образце экзо- или эндотермических процессов.

Общие рекомендации по пробоподготовке

1. Точность измерения массы образца не должна быть ниже 0.01 мг. Ввиду того, что величина навески тестируемого методом ДСК препарата очень мала (порядка нескольких мг), большая погрешность взвешивания приводит к весьма заметной относительной ошибке определения экстенсивных величин. Для получения хороших результатов, образцы следует взвешивать на аналитических весах по следующей схеме:
 - 1.1. взвесить пустой контейнер с крышкой с точностью 0.01 мг;
 - 1.2. в контейнер поместить образец, крышку завальцевать и взвесить тигель с образцом с точностью 0.01 мг.

Предварительно весы необходимо прогреть не менее 15 мин и убедиться в том, что уровень выставлен правильно.

2. Необходимо обеспечить хороший физический контакт образца с дном тигля и дна тигля с поверхностью сенсора. При несоблюдении этого требования значительная часть энергии, поступающей от нагревателя к образцу, рассеивается на межфазных границах, что приводит к искажению результатов измерения.
3. Толщина слоя образца должна быть небольшой. В ДСК энергия от нагревателя поступает к образцу/эталону через дно тиглей, что обуславливает наличие градиента температур в объеме препарата. В результате его средняя температура отличается от фактически измеряемой, причем разница температуры нижнего и верхнего слоя будет тем больше, чем ниже теплопроводность материала и больше толщина его слоя.

Общие рекомендации по постановке эксперимента

1. Категорически запрещается

- 1.1. Совершать действия, способные привести к появлению царапин и других дефектов на поверхности сенсора.
- 1.2. Нагревать или охлаждать измерительную систему в отсутствии потока защитного газа.
- 1.3. Открывать и закрывать газовый баллон при открытых газовых клапанах приборов.

- 1.4. Открывать измерительную систему при температуре выше 100°C и ниже комнатной (калориметр) и выше 200°C (термовесы). При измерениях от низких температур перед тем, как открыть измерительную систему, прибор необходимо прогреть при 50°C.
2. Скорость сбора данных на целевых температурных сегментах (участках экспериментальных кривых, которые планируется обрабатывать для получения количественных данных) должна составлять 300 точек/мин (в таблицах такие сегменты **выделены жирным шрифтом**). На остальных сегментах экспериментальной кривой достаточно установить 100 точек/мин.
3. Всегда проверять дно тиглей на наличие дефектов, потенциально способных ухудшить тепловой контакт между ним и сенсором.
4. ДСК-измерения проводить в потоке аргона 40 мл/мин. В качестве защитного газа использовать аргон при скорости потока 70 мл/мин.

Общие рекомендации по расчетам

1. Первичные данные обрабатывать в программе *NETZSCH Proteus Analysis 6.0*.
2. Для получения количественной информации экспериментальные кривые предварительно сглаживать. Максимальную степень сглаживания определять визуально по началу заметного отклонения рассчитанной кривой от исходной.

Калибровка ДСК

Для количественной интерпретации результатов измерений ДСК необходимо провести деконволюцию экспериментальных данных. Одной из важнейших процедур деконволюции является коррекция сигнала с использованием калибровочных коэффициентов.

Калибровкой называют набор операций, проведенных в определенных условиях и устанавливающих связь между измеренным значением некоторой величины и соответствующим значением данной величины, точно известным для стандартов. В приведенных ниже задачах измеряемыми величинами являются тепловой поток, теплота и температура.

Величина калибровочных коэффициентов определяется следующими факторами:

1. конструкцией прибора,
2. материалом и геометрией тиглей,
3. природой газовой атмосферы и скоростью потока газа через измерительную систему,
4. скоростью и направлением изменения температуры измерительной системы,
5. температурой,
6. природой образца.

В этой связи калибровку калориметра следует проводить в тех же условиях, что и измерения образца, отдельно в режимах нагревания и охлаждения. Корректная калибровочная кривая охватывает весь интересующий температурный диапазон без учета интерполяционных участков.

К используемым для калибровки приборов **стандартам** предъявляются следующие **требования**.

1. Высокая степень чистоты (не менее 99.999%).
2. Достоверно известные характеристики фазовых переходов (для калибровки по теплоте и температуре) или величина теплоемкости в широком диапазоне температур (для калибровки по тепловому потоку).
3. Химическая стабильность, в том числе устойчивость на воздухе, к воздействию излучения, инертность по отношению к материалу тигля.
4. Низкое давление насыщенного пара в условиях измерения.

Ниже перечислены *дополнительные требования к стандартам для калибровки по теплоте*.

5. Не рекомендуется использовать стандарты с большой площадью поверхности (поликристаллические препараты, стружка).
6. Сила адгезии стандарта к материалу тигля не должна существенно изменяться в результате фазового перехода.

Ограничения в пунктах 5 и 6 связаны с потенциальным вкладом немеханических видов работ в изменение энергии системы, что приведет к некорректному определению энтальпии процесса.

Общие ошибки метода ДСК

1. Погрешность измерения массы образца.
2. Различие в теплофизических и физических характеристиках образца и стандарта. Величины всех калибровочных и других определяемых по стандарту коэффициентов (слабо) зависят и от природы материала. В идеале стандарты следует выбирать с максимально близкими к образцу свойствами. Однако на практике подобрать такие вещества, инертные во всем диапазоне измерений и отвечающие всем предъявляемым к стандартам требованиям, крайне затруднительно. Как правило, калибровку по температуре и теплоте независимо от природы образца проводят по параметрам фазовых переходов металлов, а по тепловому потоку – с использованием синтетического сапфира. Обусловленную этим фактором ошибку количественной интерпретации данных *ДСК* принимают как неизбежную погрешность метода. Ее вклад обычно незначителен и зависит от природы образца, стандартов и условий эксперимента.
3. Наличие градиента температур в объеме образца. Вклад этой ошибки в большинстве случаев не выходит за пределы погрешности измерения температуры и тем меньше, чем ниже скорость изменения температуры измерительной системы и толщина слоя тестируемого препарата.
4. Некомпенсированные энергетические потери в результате рассеивания на межфазных границах при плохом тепловом контакте образца с дном тигля и дна тигля с поверхностью сенсора.

При обсуждении статистической оценки результатов в тексте подразумевается 95%-ый уровень значимости.

Задача 1. Определение термодинамических свойств металлов

Цель работы: откалибровать калориметр по тепловому потоку и определить теплоемкость индия (*вариант 1*) и олова (*вариант 2*) по данным ДСК в диапазоне температур 173 – 373 К. Рассчитать температурные вклады в стандартные величины энтальпии и энтропии тестируемых материалов; оценить величину их стандартной энтропии при 298 К.

Введение

При отсутствии в образце экзо- или эндотермических процессов, в первом приближении сигнал ДСК пропорционален теплоемкости образца:

$$DSC_{ms} - DSC_{zl} = K_{\Phi} \Delta C_{p,SmR} \quad (2)$$

где $\Delta C_{p,SmR}$ – разность между теплоемкостью образца и эталона. Как правило, тигель сравнения оставляют пустым. Тогда теплоемкость эталона равна 0, и $\Delta C_{p,SmR} = C_{p,Sm}$.

Сигнал **нулевой линии** DSC_{zl} соответствует сигналу, полученному от двух пустых тиглей. Экспериментально наблюдаемое отклонение нулевой линии от горизонтали $DSC = 0$ обусловлено неполной идентичностью измерительных ячеек образца и эталона, т.е. 1) технологическими допусками в конструкции прибора, 2) различием массы контейнеров образца и сравнения.

Поскольку DSC_{zl} не содержит информации об исследуемом образце, его следует вычесть из измеряемого сигнала ДСК:

$$DSC_{Sm} = DSC_{ms} - DSC_{zl}. \quad (3)$$

Эта процедура называется **коррекцией** относительно **ассиметрии измерительной системы**. Очевидно, что **нулевая линия должна быть получена на том же приборе, в тех же условиях и с теми же тиглями, что и тестирование образца**.

Коэффициент пропорциональности K_{Φ} определяют путем калибровки прибора по стандарту:

$$K_{\Phi} = \frac{DSC_{ms} - DSC_{zl}}{m_{St} C_{p,St}}. \quad (4)$$

Статистический разброс рассчитанных величин K_{Φ} не превышает 0.94% (внутрилабораторный тест) и 2.0% (межлабораторный тест). **Систематическая ошибка** измерения теплового потока (определена по теплоте плавления индивидуальных фаз) составляет 4 – 7%.

Комбинируя (3) и (4), получаем формулу для расчета теплоемкости образца:

$$C_{p,Sm} = \frac{m_{St}}{m_{Sm}} \frac{DSC_{ms,Sm} - DSC_{zl}}{DSC_{ms,St} - DSC_{zl}} C_{p,St}. \quad (5)$$

Ниже перечислены основные **источники ошибок**, характерных для процедуры определения теплоемкости веществ методом ДСК. Вклад некоторых из них можно значительно снизить, строго соблюдая правильную технику эксперимента.

1. Изменение положения тигля в ячейке при измерении нулевой линии, образца и стандарта. Сигнал нулевой линии зависит, в том числе, от теплового контакта между дном тигля и сенсором, который может измениться при изменении положения тигля в ячейке, тогда как соотношение (5) строго соблюдается только при постоянстве $DSC_{zl}(T)$ для всех измерений. Для того чтобы минимизировать рассматриваемую погрешность, необходимо каким-либо образом зафиксировать положение контейнера и крышки относительно сенсора при измерении нулевой линии и располагать их аналогичным образом после загрузки стандарта и образца.

2. Дрейф нулевой линии. DSC_{ZL} в некоторой степени зависит от внешних условий – в первую очередь, от температуры окружающей среды. В случае, когда измерение занимает продолжительное время, эти условия могут измениться, что приводит к непредсказуемому и невоспроизводимому дрейфу, учесть который можно по изотермическим сегментам на экспериментальной кривой в начале и в конце измерения (рис. 1). В изотермическом режиме вся измерительная система находится при постоянной температуре, и тепловой поток (а, следовательно, и сигнал DCK) равен 0. Обусловленные дрейфом отклонения сигнала от нулевого значения по ходу эксперимента можно скорректировать путем вычитания прямой:

$$DSC(t_i) + \frac{DSC(t_j) - DSC(t_i)}{t_j - t_i} (t - t_i) \quad (6)$$

(в данном случае индексы i и j относятся к концу и началу изотермических сегментов соответственно). Также влияние внешних условий на величину калибровочного коэффициента можно существенно снизить, проводя измерения нулевой линии, стандарта и образца в один день и, желательно, в термостатируемом помещении.

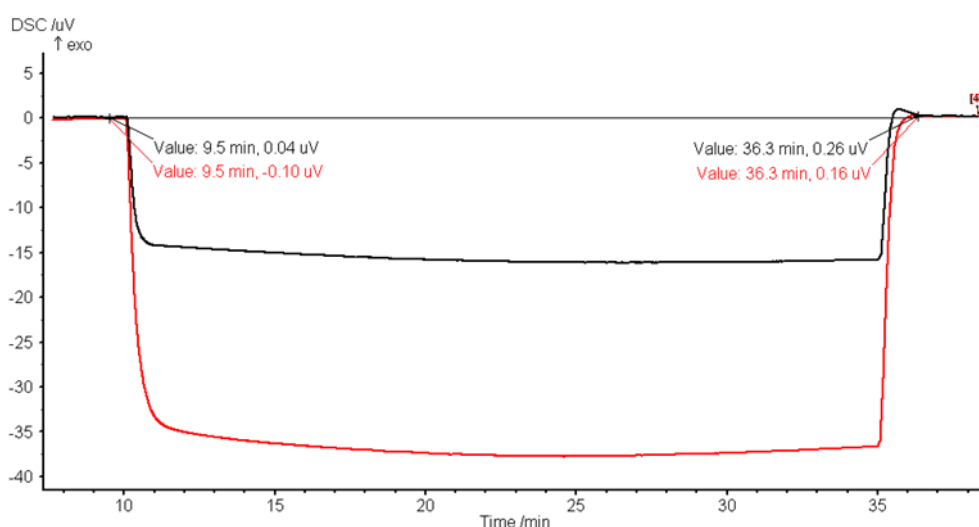


Рисунок 1. Экспериментальные сигналы DCK стандарта (синтетический сапфир, жирная черная линия) и образца ($LiCoO_2$, красная линия); рассчитанная по (6) прямая (тонкая черная линия); $t_i = 9.5$ мин, $t_j = 36.3$ мин

Статистический разброс результатов определили при температуре 340 К: 2.10% (внутрилабораторный тест), 2.99% (межлабораторный тест). Данные по **точности** измерения в нормативных документах отсутствуют. Ориентируясь на опыт нашей работы с объектами разной природы можно утверждать, что при корректной постановке эксперимента, в диапазоне $T \approx 170 - 470$ К усредненные данные DCK и адиабатической калориметрии различаются не более чем на 1 – 2%; иногда расхождение составляет менее 0.5%. Следует учитывать, что разброс и систематическая ошибка метода существенно зависят от температуры.

Измеренную температурную зависимость теплоемкости можно использовать для расчета ряда термодинамических функций. Интегрирование кривой $C_p(T)$ позволяет определить температурные вклады в энтальпию и энтропию тестируемого материала:

$$H_{T_j} - H_{T_i} = \int_{T_i}^{T_j} C_p(T) dT, \quad (7)$$

$$S_{T_j} - S_{T_i} = \int_{T_i}^{T_j} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (8)$$

(здесь индексы i и j фиксируют произвольно выбранные значения температуры и не имеют отношения к началу и концу динамического сегмента).

Аппроксимация экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$ полиномом, и экстраполяция полинома в область низких температур позволяет оценить абсолютное значение энтропии при заданной температуре

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (9)$$

Хорошие результаты удается получить с использованием комбинированной функции Эйнштейна¹

$$C_p(T) = \sum_i a_i C_{En}. \quad (10)$$

Для веществ различной природы оптимизация коэффициентов (10) по данным ДСК в диапазоне 173 – 298 К позволяет корректно экстраполировать температурную зависимость теплоемкости в область низких температур и оценить значения абсолютной стандартной энтропии с точностью порядка 10 – 15%.

Выполнение задачи

Эксперимент

Измерения нулевой линии, стандарта и образца провести в один день в специальных алюминиевых тиглях, предназначенных для измерения теплоемкости по указанной температурной программе (табл. 1). Результаты получить с учетом калибровки калориметра по температуре. Перед экспериментами необходимо убедиться, что крышечки плотно лежат на контейнерах, и во всей серии измерений (нулевая линия, стандарт, образец) положение контейнеров относительно измерительной системы одинаково.

1. Подготовить тигли. В крышках проделать небольшие одинаковые отверстия. На тигель для образца и его крышку нанести риски. Контейнеры отжечь на воздухе при температуре 500°C.
2. Измерить нулевую линию.
3. Провести как минимум одно дополнительное статистически независимое измерение нулевой линии для проверки ее воспроизводимости. С этой целью после завершения этапа 2 прибор охладить до 40 – 50°C, открыть измерительную систему, подвигать тигель на сенсоре; далее повторить пункт 2.
4. Не вынимая тигля из измерительной системы, поместить в него предварительно взвешенный стандарт. Получить кривую ДСК сапфира.
5. Вынуть тигель образца, взвесить без крышки.
6. Образец поместить в тигель и взвесить.
7. Получить кривую ДСК образца.

Таблица 1. Температурная программа измерений (задача 1)

$T, ^\circ\text{C}$	$HR/CR, ^\circ/\text{мин}$	$t, \text{мин}$
25 – –150	10	–
–150	–	10
–150 – 100	10	–
100	–	10

Расчет

Экспериментальные кривые открыть в координатах $DSC(\mu\text{V}) - T(\text{K})$. Выбрать гладкий участок динамического сегмента. Аномалии на фрагментах кривых в начале и конце этапа

¹ Voronin G.F., Kutsenok I.B.. *Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids*. J. Chem. Eng. Data, 2013, **58**, 2083 – 2094

нагревания являются артефактами. Они обусловлены временным нарушением условия стационарности в измерительной системе при изменении температурного режима измерений (в данном случае, с изотермического на динамический и обратно). Экспортировать выбранный участок в любую удобную программу для проведения последующих расчетов от целочисленного значения температуры с шагом в 1°.

Рассчитать теплоемкость образца с шагом в 1° по соотношению (5) с учетом ($C_p(6)$) и без учета ($C_p()$) поправки (6). По откорректированным по (6) данным определить величину температурных вкладов в стандартные энтальпию и энтропию путем интегрирования экспериментальной кривой (7, 8) с шагом в 10°.

Экспериментальные точки ($C_p(6)$) аппроксимировать функцией (10). Адекватность модели и число статистически значимых параметров проверять по критерию Фишера. Полученную функцию экстраполировать к 0 К. Оценить величину стандартной энтропии при 298К.

Представление результатов

1. Три экспериментальные кривые ДСК: нулевая линия, стандарт, образец (*график*).
2. Кривые ($C_p()$), ($C_p(6)$) (*график*).
3. Таблица с шагом 10°:

$C_p(6)$, Дж/мольК	$H_{Ti} - H_{Tmin}$, кДж/моль	$S_{Ti} - S_{Tmin}$, Дж/мольК
---------------------	--------------------------------	--------------------------------

4. Экспериментальная зависимость теплоемкости ($C_p(6)$) и аппроксимирующая функция, экстраполированная к 0 К (*график*).
5. Оптимизированные параметры (10) и статистическая оценка качества корреляции (коэффициент корреляции, критерий Фишера для модели в целом и ее параметров) (*таблица*).
6. Таблица:

S_{298}^0 , экспериментальная, Дж/мольК	S_{298}^0 , литературная, Дж/мольК	Расхождение экспериментального и литературного значений, %
--	---	--

Литература

1. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003
2. ASTM E 968
3. ASTM E 1269
4. <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/expmethods/dsc-metod.pdf>

Задача 2. Определение параметров плавления металлов

Цель работы: откалибровать калориметр по температуре и теплоте и определить температуру и теплоту плавления индия (*вариант 1*) и олова (*вариант 2*) методом ДСК.

Введение

Процессы, сопровождающиеся тепловыделением или теплопоглощением, визуализируются в виде пиков на экспериментальной кривой зависимости сигнала ДСК от времени/температуры. Параметры этих пиков пропорциональны параметрам обусловивших их процессов.

Ввиду наличия гистерезиса количественные данные по фазовым переходам первого рода получают в режиме нагревания.

Температуру фазовых переходов первого рода определяют по T_{onset} – температуре, соответствующей точке пересечения экстраполированной в область пика базовой линии и касательной к точке перегиба на левом плече пика на кривой ДСК (рис. 2). Следует обратить внимание на то, что температуру фазового перехода первого рода *некорректно относить к координатам экстремума* на кривой ДСК, которые существенно зависят от конструкции прибора и условий эксперимента.

Если в образце протекает эндо- или экзотермический процесс (в частности, фазовый переход первого рода), соотношение (2) дополняется членами, учитывающими 1) тепловой поток, генерируемый образцом за счет энергии реакции (Φ_r) и 2) термическую инерционность измерительной системы ($\tau_i \frac{d\Delta T_{SmR}}{dt}$):

$$(DSC_{ms} - DSC_{Zl}) = K_Q(\Phi_r - \Delta C_{p,SmR}) - \sum_i \tau_i \frac{d\Delta T_{SmR}}{dt}. \quad (11)$$

При соблюдении ряда условий все кроме первого слагаемые в (11) обнуляются. В этом случае **теплоту** можно рассчитать по площади пика на кривой ДСК, ограниченной экспериментальной кривой с одной стороны и базовой линией с другой (рис. 2):

$$Q = \int K_Q \{ (DSC - DSC_{Zl}) - (DSC_{Bl} - DSC_{Zl}) \} dt = K_Q Area. \quad (12).$$

Коэффициент пропорциональности K_Q определяют путем калибровки прибора.

Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю (рис. 2). При стандартной методике базовая линия во время реакции экспериментально не измеряется; исходя из природы процесса, ее моделируют следующим образом.

1. Базовая линия представляет собой прямую, если теплоемкость образца до и после реакции почти не меняется (величина сигнала ДСК до и после пика одинакова) и слабо зависит от температуры (кривая ДСК вне пика параллельна оси абсцисс).

Если эти условия существенно не соблюдаются, сигнал базовой линии в интервале аномалии моделируют в предположении, что теплоемкость реакционной смеси изменяется пропорционально содержанию исходных веществ и продуктов реакции в образце и, следовательно, пропорционально парциальной площади пика.

2. Сигмоидальная базовая линия строится в том случае, когда теплоемкость образца до и после фазового перехода существенно различается, но слабо зависит от температуры.
3. Другие варианты формы кривой температурной зависимости теплоемкости в хорошем приближении моделируются тангенциальным типом базовой линии.

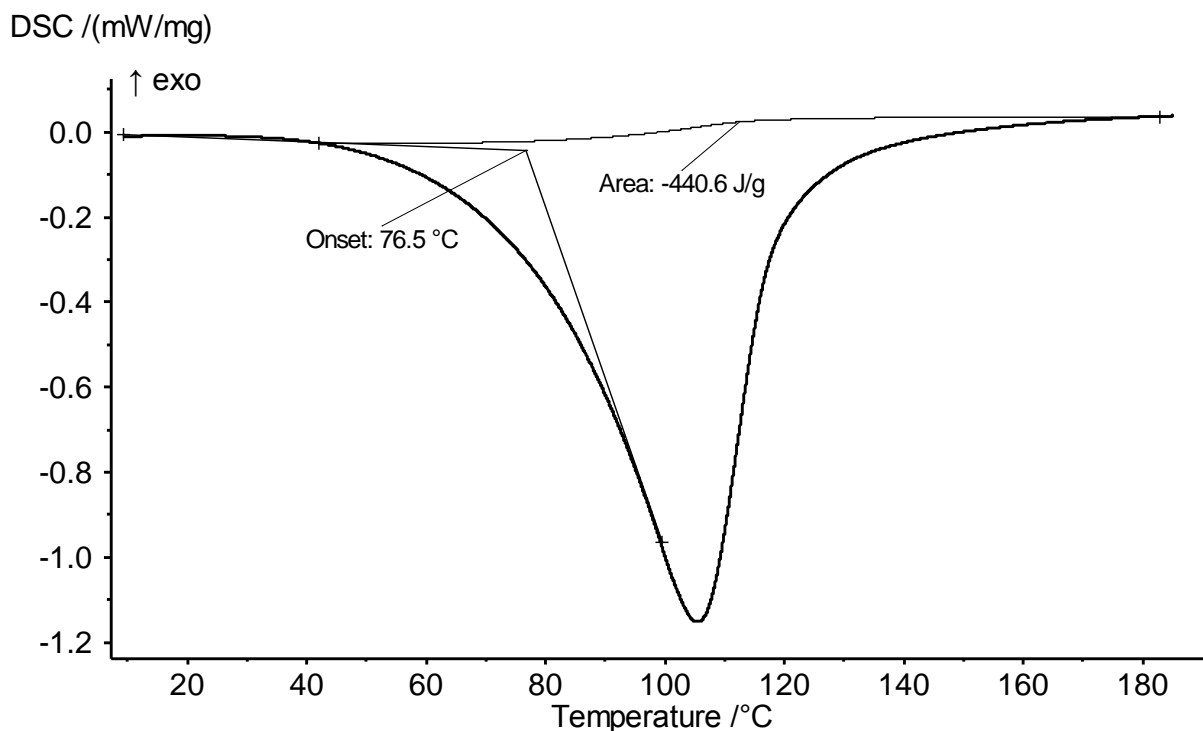


Рисунок 2. Параметры пиков на кривой ДСК; экспериментальная кривая (жирная линия), базовая линия (тонкая линия)

Калибровка по температуре В калориметрах теплового потока датчик термопары расположен на некотором расстоянии от образца/эталона и отделен от последнего несколькими межфазными границами. В этой связи фактически измеряемая температура (экспериментальная температура эталона, $T_{ms,R}$) неизбежно отличается от его истинной температуры (T_R). Калибровка по температуре позволяет сопоставить эти величины:

$$T_R = T_{ms,R} + \Delta T_{corr} \quad (13)$$

По результатам внутри- и межлабораторных тестов **статистический разброс** калибровочных коэффициентов не превышает 0.41% и 0.48% соответственно.

Калибровка по теплоте Коэффициент K_Q определяют по величинам энтальпий фазовых переходов (плавление, полиморфизм) стандартов:

$$K_Q = \frac{\Delta_{PT} H_{T_{PT}, St}^0}{Area} \quad (14)$$

Результаты статистической оценки результатов в литературе найти не удалось.

Специфические **ошибки** определения параметров фазовых переходов веществ в большинстве случаев обусловлены следующими факторами.

1. В процессе фазового перехода в измерительной системе потенциально могут совершаться немеханические виды работ (например, работа образования поверхности при плавлении поликристаллического препарата, работа адгезии при существенно разной смачиваемости материала тигля образцом в разных фазовых состояниях). Затрачиваемую на эту работу энергию невозможно учесть, что вносит погрешность в расчеты энтальпии процесса.
2. Для пиков сложной формы тип базовой линии и установленные пределы интегрирования существенно влияют на измеренную величину площади пика (рис. 3). Универсальные строгие критерии, позволяющие однозначно определить параметры интегрирования в каждом

конкретном случае, не существуют, что часто приводит к существенным (в отдельных случаях более 10%) ошибкам и несогласованности результатов, полученных разными авторами.

Разброс результатов внутрилабораторных тестов **воспроизводимости** измеренной величины энтальпии фазовых переходов первого рода обычно не превышает 2.8%; в межлабораторных тестах для индивидуальных фаз этот показатель возрастает до 3%. **Точность** измерения энтальпии плавления чистых веществ обычно не ниже 96%.

Для температуры фазовых переходов соответствующие значения составляют 1.1° , 2.1° и $\pm 0.3^\circ$.

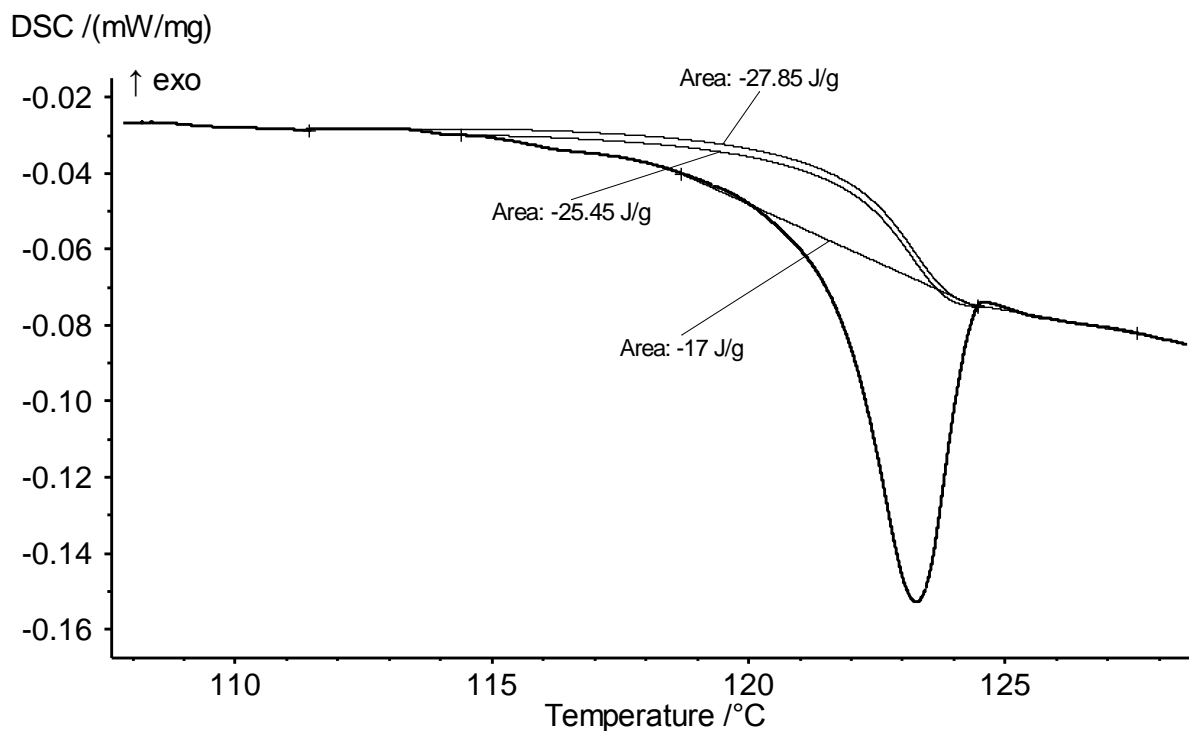


Рисунок 3. Зависимость рассчитанной по площади пика величины энтальпии плавления от параметров интегрирования пика на кривой ДСК

Выполнение задачи

Эксперимент

1. Получить экспериментальные данные для готовых стандартов Ga, Sn, Bi (*вариант 1*) и In, Bi, Zn (*вариант 2*) по указанной в таблице 2 температурной программе; циклы целевое нагревание/охлаждение повторить трижды.

Прежде чем тестировать образцы необходимо построить калибровочную кривую по данным, полученным для стандартов.

2. Подготовить стандартный тигель для образца: пробить отверстие в крышке, контейнер с крышкой взвесить.
3. Образцы In (*вариант 1*) и Sn (*вариант 1*) поместить в заготовленный контейнер, крышку завальцевать, образцы взвесить.
4. Получить экспериментальные данные для образцов In (*вариант 1*) и Sn (*вариант 1*) в условиях, идентичных условиям калибровки прибора (табл. 2) с учетом коррекции по температуре и теплоте. Циклы целевое нагревание/охлаждение также воспроизвести трижды.

Таблица 2. Температурная программа измерений (задача 2)

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$HR/CR, ^\circ/\text{мин}$	Охлаждение жидким азотом
Ga	25 – 0	10	+
	0 – 60	10	–
	60 – 0	10	+
In	25 – 120	20	–
	120 – 180	10	–
	180 – 120	5	–
Sn	25 – 170	20	–
	170 – 250	10	–
	250 – 170	5	–
Bi	25 – 220	20	–
	220 – 300	10	–
	300 – 220	5	–
Zn	25 – 390	30	–
	390 – 440	10	–
	440 – 390	5	–

Расчет

Численные данные определить по второму и третьему целевым сегментам нагревания, результаты усреднить. Исключение начального сегмента обусловлено тем, что при первичном плавлении образца, как правило, вклад в энергетику процесса немеханических видов работ больше.

Для **построения калибровочных кривых** результаты измерений стандартов открыть в координатах $DSC(\mu\text{V}) - T(\text{K})$. Рассчитать измеренную температуру и теплоту фазового перехода. С использованием полученных значений с помощью соответствующих утилит программы анализа построить калибровочные кривые по температуре (в координатах $\Delta T_{\text{corr}} = f(T_{\text{ms},R})$) и теплоте ($\frac{\text{Area}}{\Delta_m H_{T_{\text{pt}}}^0} = f(T)$).

Экспериментальную кривую ДСК образца открыть в координатах $DSC(\text{mW}) - T(\text{K})$, измерить температуру и теплоту его плавления.

Представление результатов

1. Экспериментальные кривые ДСК стандартов и образца с обозначенными измеренными значениями T_{onset} и $Area$ (график).
2. Калибровочные кривые по температуре и теплоте (график).
3. Таблица:

$\Delta_m H_{T_{pt}}^0$, экспериментальная, кДж/моль	$\Delta_m H_{T_{pt}}^0$, литературная, кДж/моль	Расхождение экспериментального и литературного значений, %
--	---	--

Литература

1. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003
2. ASTM E 793
3. ASTM E 794
4. ASTM E 967
5. ISO 11357-1
6. <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/expmethods/dsc-metod.pdf>

Задача 3. Определение температуры стеклования полимеров

Цель работы: определить экспериментальную и фиктивную температуру стеклования полистирола методом ДСК.

Введение

Стеклообразное состояние – состояние разупорядоченной системы с замороженными степенями свободы. Стеклообразное состояние существенно неравновесно даже относительно метастабильной переохлажденной высокотемпературной разупорядоченной фазы.

Структуру стекол в первом приближении можно представить как статический слепок структуры разупорядоченной фазы, реализующейся вблизи температуры стеклования. В действительности в стеклообразных системах непрерывно протекает структурная релаксация, и их квазистатичность определяется только соотношением временных шкал релаксации и наблюдения (числом Дебори).

Стеклование – неравновесный процесс перехода разупорядоченной фазы в стеклообразное состояние за счет резкого понижения энергии системы и, как следствие, ограничения различных видов движения составляющих частиц: поступательного (силикатные и другие неорганические стекла), сегментальной подвижности макромолекул полимеров, вращения фрагментов молекул относительно друг друга (конформационные стекла), вращения целых молекул в узлах кристаллической решетки (ориентационные стекла) и др..

Процесс стеклования/расстекловывания протекает в интервале температур и сопровождается резким изменением ряда физических свойств материала (теплоемкость, теплопроводность, вязкость, сжимаемость и др..). Понятие «температура стеклования» является в значительной степени формальным, введенным для удобства сравнения свойств стекол. В различных методах физико-химического анализа используют разные несогласованные друг с другом критерии для определения температуры стеклования. Например, при измерениях реологических свойств материалов за T_g принимается величина, при которой вязкость материала достигает 10^{12} Па·с. В диэлектрической спектроскопии и некоторых других динамических методах анализа за точку стеклования принимают температуру, при которой время релаксации системы становится равным 100 с.

Происходящие в стеклообразующей системе изменения можно наглядно представить в форме энтальпийной диаграммы (рис. 5).

При охлаждении в равновесных условиях высокотемпературная разупорядоченная фаза трансформируется в низкотемпературную упорядоченную фазу при $T = T_{рт}$ (например, расплав кристаллизуется), что сопровождается скачком энтальпии системы. В некоторых случаях равновесный фазовый переход не осуществляется ввиду кинетических затруднений (например, низкой скорости зародышеобразования). Тогда, при $T < T_{рт}$, высокотемпературная фаза переходит в переохлажденное метастабильное состояние. При дальнейшем охлаждении системы, в зависимости от соотношения времени релаксации и скорости охлаждения, может реализоваться две возможности: 1) метастабильная фаза релаксирует до равновесного состояния, 2) метастабильная фаза трансформируется в еще более неравновесное стеклообразное состояние.

На диаграмме хорошо прослеживаются специфические особенности стеклования/расстекловывания.

1. Переход материала в стеклообразное состояние и обратно является кинетически контролируемым процессом, о чем свидетельствует существенная зависимость температуры стеклования от скорости изменения температуры в измерительной системе.
2. Для стеклообразующих систем характерен гистерезис при нагревании/охлаждении, обусловленный неравновесным состоянием стекла. В процессе нагревания стеклообразные материалы релаксируют, и при одной и той же температуре свойства стекла различны (на рисунке 5 красные кривые расположены ниже, чем соответствующие им синие). Скорость

- релаксации прямо пропорциональна температуре, а степень релаксации напрямую зависит от времени (скорости нагревания системы) (кривые 3, 4, рис. 5).
3. Стеклообразные материалы склонны к кинетически контролируемому перегреву. Фактическая температура расстекловывания (T_g) в подавляющем большинстве случаев превышает температуру, при которой свойства стеклообразной и переохлажденной разупорядоченной фазы идентичны (так называемой фиктивной температуры стеклования, T_f). Степень перегрева тем выше, чем ближе структура стекла к равновесной. Соответственно измеряемая температура расстекловывания будет тем выше, чем 1) ниже скорость охлаждения при получении стекла, 2) больше время старения стекла, 3) ниже скорость его нагревания.
 4. Структура и свойства стекол зависят от условий их получения. Это утверждение является прямым следствием пункта 1, поскольку структура стеклообразного материала определяется структурой переохлажденной высокотемпературной фазы вблизи стеклования.
 5. Структура и свойства стеклообразных материалов также зависят от условий их хранения и эксплуатации. Например, свежеполученный образец 1 (рис. 5) отличается от образца 2, образовавшегося при меньшей скорости охлаждения системы. Однако при выдерживании при некоторой температуре ($T_{ан}$) происходит структурная релаксация 1, и его свойства выравниваются со свойствами свежего 2 и, в конечном счете, стремятся к свойствам переохлажденной высокотемпературной фазы. В то же время структура 2 меняется в том же направлении, но с другой скоростью.

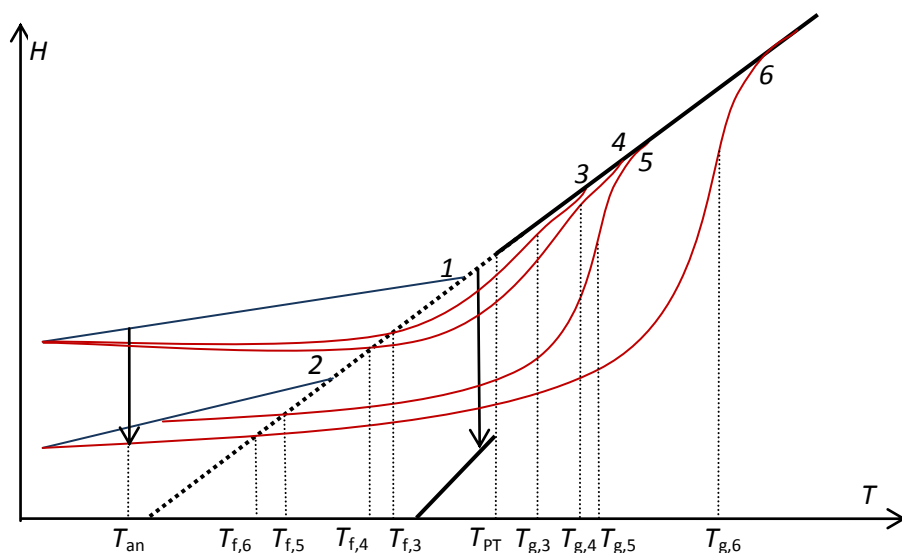


Рисунок 4. Схематичная энтальпийная диаграмма стеклообразующего материала; равновесные фазы (жирные линии), переохлажденная (метастабильная) фаза (жирный пунктир), стеклообразный материал (тонкие линии): нагревание (красная), охлаждение (синяя); $CR_1 > CR_2$, $HR_3 > HR_4 = HR_5 = HR_6$; стрелками обозначены пути релаксации

В методе дифференциальной сканирующей калориметрии стеклование изучают по данным о температурной зависимости теплоемкости, вид которой легко реконструировать из приведенной энтальпийной диаграммы. В области расстекловывания/стеклования теплоемкость системы резко растет/падает, что на кривой ДСК проявляется в виде S-образного перегиба. При нагревании стекол на перегиб, как правило, накладывается так называемый пик релаксации, связанный с перегревом стеклообразных материалов. Следует обратить внимание на то, что *стеклование не сопровождается тепловыделением/теплопоглощением*, и наличие пика на кривой теплоемкости обусловлено исключительно формой кривой $H(T)$, а его площадь не пропорциональна тепловому эффекту.

Экспериментальную температуру стеклования по данным ДСК определяют либо как температуру в точке перегиба на кривой $C_p(T)$ ($T_{g,inf}$), либо по пересечению $C_p(T)$ и виртуальной

прямой, равноудаленной от экстраполированных в область стеклования участков кривой DSC до и после перегиба ($T_{g,mid}$) (рис. 6). Величину скачка теплоемкости стеклования относят к $T = T_{g,mid}$.

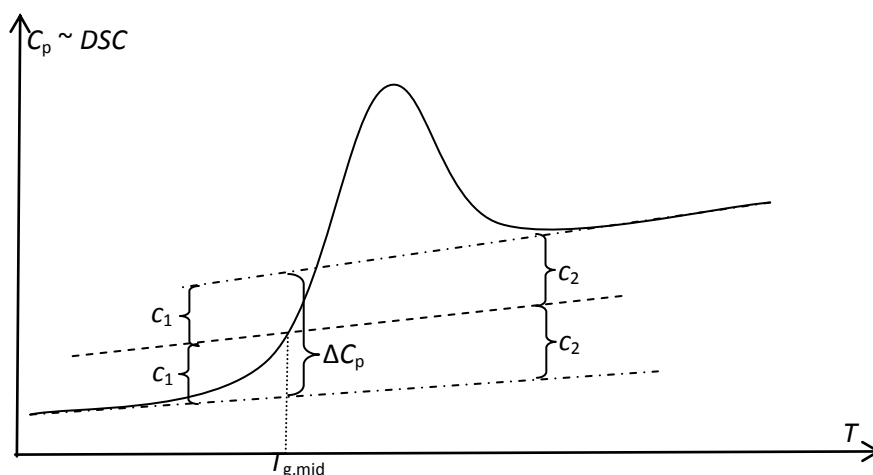


Рисунок 5. Пояснение к определению параметров стеклования по данным DSC

Фиктивную температуру стеклования рассчитывают, исходя из ее определения: $H_g(T_f) = H_L(T_f)$ по (17, 18). В узком температурном интервале температурная зависимость теплоемкости в хорошем приближении аппроксимируется прямой:

$$C_L = A + BT \quad H_L = AT + \frac{1}{2}BT^2 + C, \quad (15)$$

$$C_g = a + bT \quad H_g = aT + \frac{1}{2}bT^2 + c, \quad (16)$$

где C, c – константы интегрирования.

$$H_L(T_f) - H_g(T_f) = (A - a)T_f + \frac{1}{2}(B - b)T_f^2 + (C - c) = 0. \quad (17)$$

$$(C - c) = H_L(T_2) - H_g(T_1) - (AT_2 - aT_1) - \frac{1}{2}(BT_2^2 - bT_1^2). \quad (18)$$

Поскольку структура стекол существенно зависит от условий образования и хранения, для корректного сопоставления свойств стеклообразных материалов необходимо унифицировать их «термическую историю». С этой целью параметры стеклования измеряют по стандартизированной методике, включающей несколько этапов.

1. Нагревание образца до температуры, превышающей температуру стеклования на 20 – 30°C (на этом этапе образуется разупорядоченная высокотемпературная фаза).
2. Отжиг при этой температуре в течение 10 – 15 мин (при отжиге «структурная память» материала полностью стирается).
3. Охлаждение в фиксированных условиях (скорость и конечная температура охлаждения одинакова для всех тестируемых образцов).
4. Нагревание в фиксированных для всех образцов условиях.

Параметры стеклования рассчитывают по полученным на четвертом этапе данным.

В отношении стеклования специфические **ошибки метода** отсутствуют, и при анализе результатов следует учитывать только потенциальный вклад перечисленных во введении характерных для DSC в целом ошибок.

Статистический разброс результатов варьируется в зависимости от природы материала в пределах 2 – 5% (внутрилабораторный тест) и 2 – 7% (межлабораторный тест).

Выполнение задачи

Эксперимент

1. Подготовить стандартный тигель для образца: пробить отверстие в крышке, контейнер с крышкой взвесить.
2. Монолитный фрагмент образца полистирола (диаметр порядка 5 мм) плотно разместить на дне тигля в один слой, завальцевать и взвесить.
3. Получить экспериментальные данные *ДСК* по температурной программе (табл. 3) с учетом коррекции по температуре и теплоте.

Таблица 3. Температурная программа измерений (задача 3)

$T, ^\circ\text{C}$	$HR/CR, ^\circ/\text{мин}$	$t_{\text{ann}}, \text{мин}$	Метод охлаждения
25 – 150	10	–	–
150	–	10	–
150 – 50	10	–	GN2 (1.0)
50 – 150	10	–	–

Расчет

Результаты измерений открыть в координатах $DSC(\text{mW}) - T(\text{K})$. Определить экспериментальную ($T_{g,\text{mid}}$) и фиктивную температуру стеклования, скачок теплоемкости при стекловании материала.

Представление результатов

Кривая *ДСК* с обозначенными измеренными значениями $T_{g,\text{mid}}$, T_f , ΔC_p (*график*).

Литература

1. Черноуцан А.И.. *Физические свойства процесса стеклования*. Сорос. обр. журн., 2001, **7**, 3, 103 – 109
2. Gugov I.B.. *The Glass, the Glassy State and the Alice Number*. Thermochim. Acta, 1996, **280 – 281**, 15 – 23
3. Hodge I.M.. *Enthalpy Relaxation and Recovery in Amorphous Materials*. J. Non-Cryst. Solids, 1994, **169**, 211 – 266
4. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003
5. *ASTM E 1356*
6. *ISO 11357-2*

Задача 4. Определение суммарного содержание примесей в образце по пику плавления на кривой ДСК

Цель работы: провести коррекцию экспериментального сигнала по тепловому сопротивлению и определить суммарное содержание примесей в неочищенной (*вариант 1*) и очищенный с помощью бытового фильтра (*вариант 2*) водопроводной воде по данным ДСК.

Введение

Вещество, содержащее примесь, можно рассматривать как бинарную систему (бинарный разрез), где индексом 1 обозначен основной компонент, 2 – компонент (компоненты), содержащийся в незначительном количестве (примесь).

Координаты ликвидуса в бинарной системе (x_L , $T_m(x_L)$) описываются уравнением Шредера-Ле-Шателье (19), которое справедливо в приближениях идеального раствора и независимости энтальпии от температуры. Эти приближения удовлетворительно работают в случае разбавленных растворов, для которых $T_m(x_L) \approx T_{m,1}^*$, а отклонением от идеальности можно пренебречь.

$$\ln(1 - x_L) = \frac{\Delta_m H_1^*(T_m(x_L) - T_{m,1}^*)}{R(T_{m,1}^*)^2}. \quad (19)$$

Уравнение (19) можно преобразовать в удобную для расчета количества примеси форму.

1. Параметры плавления чистого основного компонента являются константами.
2. Температура $T_m(x_L)$ измеряется экспериментально. Для гетерогенных систем температура начала пика на кривой ДСК соответствует температуре, при которой появляется жидкая фаза (температура солидуса); экстремум пика соответствует температуре, при которой процесс плавления полностью завершается (температуре ликвидуса). Таким образом, каждой i -ой точке на левом плече пика плавления можно сопоставить температуру, отвечающую координатам ликвидуса данной системы при некотором соотношении компонентов $x_{L,i}$: $T_i = T_m(x_{L,i})$.
3. Переменную x_L в можно выразить через брутто-состав исходной смеси (мольное содержание примеси x_Σ) с использованием данных ДСК. Отношение взятой в i -ой точке парциальной площади пика плавления к его общей площади равно отношению количества жидкой фазы к общему количеству вещества. Учитывая, что при температуре, выше эвтектической, второй компонент системы полностью находится в расплаве, получаем соотношения:

$$\frac{Q(T_i)}{Q} = \frac{v_L(T_i)}{v_S + v_L} = \frac{v_{1,L_i}(T_i) + v_{2,\Sigma}}{v_{1,S}(T_i) + v_{1,L}(T_i) + v_{2,\Sigma}} = \frac{v_{1,L}(T_i) + v_{2,\Sigma}}{v_{1,\Sigma} + v_{2,\Sigma}}$$
$$x_{L,T_i} = \frac{v_{2,\Sigma}}{v_{1,L}(T_i) + v_{2,\Sigma}}, \quad (20)$$

$$x_\Sigma = \frac{v_{2,\Sigma}}{v_{1,\Sigma} + v_{2,\Sigma}}$$
$$\frac{x_L(T_i)}{x_\Sigma} = \frac{v_{1,\Sigma} + v_{2,\Sigma}}{v_{1,L}(T_i) + v_{2,\Sigma}} = \frac{Q}{Q(T_i)}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (19), получаем соотношение, связывающее две измеряемые величины – температуру и отношение парциальной и общей площади пика в i -ой точке на кривой ДСК:

$$T_m(x_{L,i}) = T_{m,1}^* + \frac{R(T_{m,1}^*)^2}{\Delta_m H_1^*} \ln \left(1 - x_\Sigma \frac{Q}{Q(T_i)} \right). \quad (22)$$

Разложение подлогарифмического выражения в ряд позволяет линеаризовать функцию (22). Если количество примеси в образце невелико ($x_\Sigma \leq 0.05$) и парциальная площадь не слишком мала, можно ограничиться первым членом ряда:

$$T_m(x_{L,i}) = T_{m,1}^* - \frac{R(T_{m,1}^*)^2}{\Delta_m H_1^*} x_\Sigma \frac{Q}{Q(T_i)}. \quad (23)$$

Содержание примеси в образце x_Σ рассчитывают **по** тангенсу угла наклона прямой (23). Температуру плавления чистого компонента 1 определяют по пересечению (23) с осью ординат, а энтальпию плавления основного компонента полагают равной экспериментально полученной величине теплоты. Поскольку содержание примеси априори невелико, такое допущение лежит в пределах погрешности эксперимента.

Поскольку T_i – измеряемая температура образца ($T_i = T_{Sm,i}$), перед расчетами необходимо провести **коррекцию** экспериментальной кривой **по тепловому сопротивлению**: привести измеряемую зависимость сигнала ДСК от времени (температуры эталона) к зависимости от истинной температуры образца.

Процедура коррекции поясняется на рисунке 6 на примере плавления индивидуальной фазы. Сплошной линией обозначен экспериментальный сигнал, который измеряется относительно температуры эталона. Штрих-пунктир – базовая линия, экспериментально не измеряется. Пунктир – смоделированный сигнал ДСК, отображающий его зависимость от температуры образца, которая для чистого вещества не изменяется до завершения процесса плавления.

Коэффициент теплового сопротивления ($tg\alpha$) слабо зависит от природы образца. В хорошем приближении его можно считать постоянной величиной для заданных экспериментальных условий (скорость нагревания, скорость потока газа и др.). $tg\alpha$ определяют из экспериментальных данных, полученных для стандарта по (24):

$$tg\alpha = \frac{\Delta DSK}{\Delta T} \quad (24)$$

и в дальнейшем используют для расчета истинной температуры образца в каждой точке экспериментальной кривой ДСК:

$$T_{Sm,i} = T_{R,i} - \frac{\Delta DSC_i}{tg\alpha}. \quad (25)$$

Поскольку расчет содержания примесей включает этап парциального интегрирования пика плавления, его *результат существенно зависит от формы экспериментальной кривой* в отличие от предыдущих задач. Потенциальное (на практике весьма вероятное) искажение формы пика этом случае вносит основной вклад в **погрешность расчета**. В этой связи при постановке эксперимента по определению чистоты препарата *критически важно соблюдать условия*, способствующие уменьшению градиента температур в объеме образца и доли рассеянной на межфазных границах энергии.

1. Образец распределять по дну ячейки настолько тонким и ровным слоем.
2. Образцы тестировать при низкой скорости нагревания (0.3 – 0.7 °/мин).

В литературе не удалось найти данных относительно величины систематической ошибки рассматриваемого метода расчета чистоты препаратов. Очевидно, она может варьироваться в

широких пределах в зависимости от природы образца и стандарта и техники выполнения эксперимента. Вклад в ошибку вносит и погрешность процедуры калибровки калориметра. Нормативный **статистический разброс** результатов составляет 0.075 мол.% (внутрилабораторный тест) и 0.21 мол.% (межлабораторный тест).

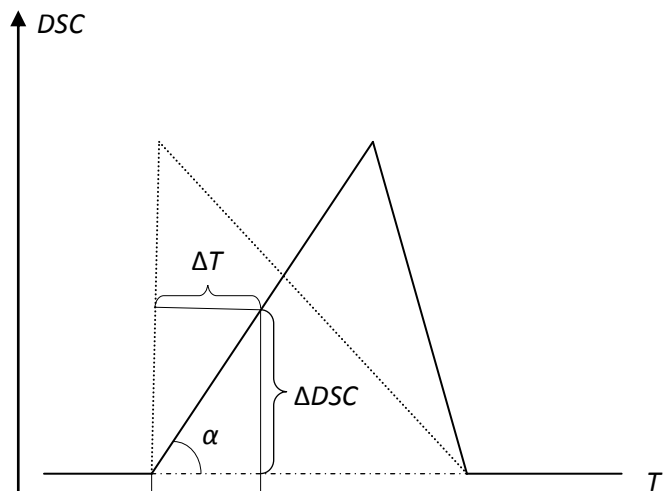


Рисунок 6. Схема пика плавления индивидуальной фазы на кривой ДСК (пояснения в тексте)

Выполнение задачи

Эксперимент

1. Получить данные для готового стандарта (*In*, 99.999%) по температурной программе (табл. 4) с учетом базовой коррекции сигнала по температуре и теплоте.
2. Взвесить контейнер с крышкой.
3. Материал тигля (Al) плохо смачивается водой, поэтому следует придерживаться следующей схемы пробоподготовки. Все манипуляции проводить с помощью микрошприца. 2 – 3 капли образца поместить в контейнер так, чтобы дно тигля было полностью покрыто водой. После этого часть жидкости удалить из контейнера, оставив по возможности более тонкий, но целиком закрывающий дно тигля слой.
4. Контейнер завальцевать и взвесить.
5. Получить экспериментальные кривые ДСК образца по температурной программе (табл. 4) с учетом базовой коррекции сигнала по температуре и теплоте.

Таблица 4. Температурная программа измерений (задача 4)

Образец	Температурный интервал, °C	HR, °/мин
In	25 – 150	10
	150 – 160	0.5
	160 – 120	5
	120 – 150	10
	150 – 160	0.5
Вода	25 – – 25	2
	–25 – –7	10
	–7 – 7	0.5
	7 – –25	2
	–25 – –7	10
	–7 – 7	0.5
	7 – 50	10

Расчет

Расчет величины теплового сопротивления Результаты измерений открыть в координатах $DSC(\mu V) - T(K)$. Из двух пиков плавления стандарта выбрать более гладкий. На левом плече пика найти точки, ограничивающие линейный участок кривой. Определить величину сигнала DSC и температуру в этих точках. Коэффициент теплового сопротивления рассчитать по соотношению:

$$tg\alpha = \frac{|DSC_i - DSC_j|}{|T_i - T_j|}. \quad (26)$$

Определение содержания примесей в воде Результаты измерений открыть в координатах $DSC(mW/g) - T(K)$. По площади двух пиков рассчитать среднюю величину теплоты плавления (Дж/моль).

При последующих расчетах использовать только те экспериментальные точки, которые лежат на линейном участке левого плеча пика и не выходят за пределы диапазона 10 – 50% от его общей площади.

Перейти к координатам $DSC(\mu V) - T(K)$. Из двух пиков плавления образца выбрать более гладкий. Построить зависимость $T_{Sm,i} = f\left(\frac{Q}{Q(T_i)}\right)$ не менее чем по 10 точкам. Значения температуры образца оценить с использованием (26):

$$T_{Sm,i} = T_{R,i} - \frac{|DSC_i - DSC_{BL,i}|}{tg\alpha}. \quad (27)$$

По (23) рассчитать температуру плавления чистой воды и суммарное содержание примесей в образце.

Представление результатов

1. Пик плавления стандарта с обозначенными измеренными значениями $T_{i,j}$, $DSC_{i,j}$ (график).
2. Рассчитанная величина теплового сопротивления.
3. Пики плавления образца с измеренной площадью ($DSC(mW/g) - T(K)$) (график).
4. Пик плавления образца с измеренными значениями $T_{R,i}$, DSC_i , $Area_{Ti}$ (график).
5. Таблица:

$Area_{Ti}$	$Area_z/Area_{Ti}$	$T_{R,i}$	DSC_i	$DSC_{Bl,i}$	ΔDSC_i	$T_{Sm,i}$
-------------	--------------------	-----------	---------	--------------	----------------	------------

6. Теплота плавления образца (Дж/моль), содержание примесей в образце (мольн. доли), рассчитанная температура плавления чистой воды.

Литература

1. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003
2. <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/expmethods/dsc-metod.pdf>
3. ASTM E-928

Задача 5. Расчет формальной математической модели процесса по данным ТГА

Цель работы: построить формальную кинетическую модель дегидратации моногидрата оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (вариант 1) и разложения искусственного малахита $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (вариант 2) путем нелинейной регрессии неизотермических кривых ТГА.

Введение

Изучение механизма процессов, протекающих в гетерогенной среде, является сложной задачей и требует применения комплекса методов физико-химического анализа, в который входят и термические методы. На базе данных ТМА можно построить **формальную кинетическую модель процесса**, которая представляет собой набор математических функций с известными значениями параметров. По форме эти функции идентичны выражениям, описывающим температурную и временную зависимость скорости реакции, а их параметры принято сопоставлять с известными кинетическими константами (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, порядок реакции, константа автокатализа и т.д.). Очевидно, что такое сопоставление в отношении твердофазных реакций является чисто условным, однако в тексте данного методического пособия будет использоваться устоявшаяся терминология. Также модель определяет количество и взаимосвязь заданных функций, что в рамках представлений кинетики формально интерпретируется через число и последовательность стадий процесса.

Следует подчеркнуть, что *результат моделирования по данным ТМА нельзя отождествлять с действительным механизмом реакции* без согласованности с результатами независимых методов физико-химического анализа. В первую очередь рассматриваемые модели служат удобным инструментом для прикладных расчетов, и достаточными критериями их адекватности являются

1. достоверный результат прогнозирования поведения системы в заданных условиях,
2. возможность оптимизации условий процесса в соответствии с поставленной задачей.

Входными данными для кинетического анализа служит набор экспериментальных кривых ТМА, полученных в изотермических условиях (при различных значениях температуры реактора) и/или в неизотермических условиях (при различных значениях линейной скорости нагревания образца).

При моделировании априори принимают, что зависимость скорости реакции от условий описывается соотношением (28), по форме совпадающим с уравнением формальной кинетики гомогенных сред:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (28)$$

Экспериментально измеряемыми величинами в (28) являются температура и степень превращения. В частности, для реакций, протекающих с образованием газообразных продуктов (например, $A_S \rightarrow bB_S + cC_G$), степень превращения в момент времени t определяют из кривых ТГА по соотношению:

$$\alpha_t = \frac{m_t(C)}{m_\infty(C)} = \frac{v_t(C)}{v_\infty(C)} = \frac{(v_0(A) - v_t(A))}{v_0(A)}. \quad (29)$$

Методы кинетического анализа данных ТМА можно разделить на две группы: **безаприорные** (модельнезависимые) и **модельобусловленные**.

Безаприорные методы анализа позволяют оценить значение энергии активации реакции по тангенсу угла наклона изоконверсионных линий. Изоконверсионные линии соединяют точки с

равной степени превращения α на экспериментальных кривых, полученных при разных скоростях нагревания образцов.

В расчетах по методу *Фридмана* (Friedman) непосредственно используется выражение (28):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_j} = \ln f(\alpha_j) + \ln k - \frac{E}{RT_{\alpha=\alpha_j}}. \quad (30)$$

Стандартные алгебраические преобразования (28) позволяют получить уравнение, применяемое в методе *Озава-Флинн-Уолла* (Ozawa-Flynn-Wall):

$$\ln \beta = -\ln g(\alpha) + \ln\left(\frac{kE}{R}\right) - 5.3305 + 1.052 \frac{E}{RT_{\alpha=\alpha_j}}, \quad (31)$$

где $g(\alpha) = \int_0^{\alpha_j} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, а численные константы получены путем аппроксимации Дойля (Doyle) интеграла $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$.

Основное *преимущество* *изоконверсионных методов* анализа заключается в том, что результат расчета не зависит от вида кинетического уравнения $f(\alpha)$. Полученные с помощью различных изоконверсионных методов значения параметров кинетической модели являются вполне достоверными, поскольку хорошо согласуются как между собой, так и с результатами других физико-химических методов анализа.

Недостатки изоконверсионных методов перечислены ниже.

1. Невозможно однозначно определить тип кинетических уравнений элементарных стадий.
2. Из всех параметров элементарных стадий с $n \neq 1$ однозначно определяется только энергия активации.
3. Если стадии процесса протекают в один промежуток времени (конкурирующие или независимые реакции), с помощью изоконверсионных методов можно определить только эффективные величины кинетических параметров.

В модельобусловленных методах необходимо изначально задать число и последовательность стадий процесса и тип описывающих их кинетических уравнений. Априори принимают принцип независимости реакций. На базе выбранной кинетической модели строят систему дифференциальных уравнений, описывающих скорость реакции на всех ее стадиях. Для каждой стадии реакции параметры кинетических уравнений (порядок реакции, коэффициент диффузии и др.), частотный фактор и энергию активации определяют путем оптимизации коэффициентов уравнения регрессии.

Преимущество данной группы методов перед безаприорными состоит в том, что они

1. позволяют определять тип и параметры уравнения $f(\alpha)$,
2. могут использоваться для анализа сложных реакций, включающих конкурирующие и независимые стадии.

Однако к результатам модельобусловленного кинетического анализа следует относиться критически на основании нижеизложенных соображений.

1. Рассчитанные значения параметров k и E существенно зависят от типа выбранного кинетического уравнения.

2. Даже в том случае, когда тип кинетического уравнения однозначно определен, рассчитанные значения k и E могут варьироваться в широких пределах в зависимости от используемой итерационной процедуры и заданных начальных приближений параметров уравнения регрессии. Причина такого явления заключается в существовании линейной корреляции между их значениями.

Выполнение задачи

Эксперимент

Эксперименты проводить в потоке искусственного воздуха (20 мл/мин) с учетом коррекции экспериментального сигнала по температуре и выталкивающей силе по приведенной в таблице 5 программе. Время первичной стабилизации установить равным 15 мин.

1. Измерить нулевую линию для последующей коррекции экспериментального сигнала относительно выталкивающей силы.
2. Провести как минимум одно дополнительное статистически независимое измерение нулевой линии для проверки ее воспроизводимости. С этой целью после завершения первой нулевой линии прибор охладить до 150 – 170°C, открыть измерительную систему, подвигать тигель на сенсоре, охладить до 40 – 50°C (*вариант 1*) или 110 – 120°C (*вариант 2*); далее повторить пункт 1.
3. Пустой тигель охладить до комнатной температуры и взвесить.
4. Поместить в него небольшой ($m = 1 - 2$ мг) объем образца. Кристаллики раздробить с помощью шпателя и равномерно распределить по дну контейнера.
5. Взвесить образец с тиглем.
6. Получить 3 неизотермические кривые ТГА.

Таблица 5. Температурная программа измерений (задача 5)

Образец	Температурный интервал, °C	HR, °/мин
Вариант 1: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60 – 160	2
	60 – 180	5
	60 – 190	10
Вариант 2: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	140 – 370	5
	140 – 380	10
	140 – 400	20

Расчет

Первичные экспериментальные данные экспортировать в виде текстовых файлов. Экспортированные файлы загрузить в программу *NETZSCH Thermokinetics 3*, кривые сгладить.

Провести изоконверсионный анализ экспериментальных данных по методам Фридмана и Озава-Флинн-Уолла. По рассчитанной зависимости $E(\alpha)$ оценить число стадий реакции и величины энергии активации каждой из стадий.

Примечания

1. Рассчитанные величины энергии активации при малых и больших степенях превращения могут оказаться физически незначимыми, а обусловленными погрешностями эксперимента.
2. Если при малых степенях превращения на рассчитанной зависимости $\lg \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ угол наклона изоконверсионных линий меньше угла наклона экспериментальных кривых, первая стадия процесса протекает с автокатализом.
3. Если начальный участок рассчитанной кривой $E(\alpha)$ имеет выпуклую вниз форму, а значения энергии активации резко падают, вероятным является следующее модельное допущение. Процесс можно условно разделить на две последовательные стадии, первая из которых (протекающая при меньшей температуре и, следовательно, с небольшой скоростью диффузии

газообразных продуктов из реакционной системы) является обратимой. В этом случае величину энтальпии этой стадии можно оценить по разнице значений энергии активации $E(\alpha \rightarrow 0) - E(t)$.

Провести модельобусловленный анализ путем нелинейной регрессии экспериментальных точек.

Примечания

1. В качестве начальных приближений использовать результаты изоконверсионного анализа.
2. Избегать необоснованного усложнения модели за счет введения дополнительных стадий реакции (например, обратимый процесс, как правило, статистически удовлетворительно описывается необратимой стадией реакции с эффективными параметрами).

Рассчитанную модель считать адекватной при соблюдении критерия Фишера:

$$F_{\text{exp}} \leq F_{\text{crit}}(\alpha, f_1, f_2), \quad (32)$$

где индексы 1 и 2 относятся к тестируемой и эталонной моделям соответственно,

$$F_{\text{exp}}(f_1, f_2) = \frac{LSQ_1 / f_1}{LSQ_2 / f_2}, \quad (33)$$

$$LSQ = \sum_j \sum_k (Y_{j,k} - Y_{j,k}^{\text{регр}})^2, \quad (34)$$

$Y_{j,k}$ – экспериментальные точки, $Y_{j,k}^{\text{регр}}$ – точки, полученные из уравнения регрессии, f_i – число степеней свободы i -ой модели, F_{crit} – статистический квантиль, рассчитанный для заданного уровня значимости (0.95) и числа степеней свободы обеих моделей.

Введение дополнительных стадий считать статистически оправданным шагом при соблюдении условия:

$$F_{\text{exp}} \geq F_{\text{crit}}(0.95, f_2 - f_1, f_1), \quad (35)$$

где

$$F_{\text{exp}}(f_2 - f_1, f) = \frac{\{LSQ_2 - LSQ_1\} / (f_2 - f_1)}{LSQ_1 / f_1}, \quad (36)$$

$$LSQ = \sum_{j=1} \sum_{k=1} (Y_{j,k} - Y_{j,k}^{\text{регр}})^2, \quad (37)$$

индекс 1 относится к тестируемой модели, имеющей на одну стадию больше, чем эталонная модель 2.

Представление результатов

1. Зависимость $\lg \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ (график).
2. Зависимость $E = f(\alpha)$ (Фридман, Озава-Флинн-Уолл, график).
3. Результат нелинейной регрессии экспериментальных точек (график).
4. Результаты нелинейной регрессии и их статистическая оценка (схема реакции, тип кинетического уравнения каждой стадии, значения оптимизированных параметров, коэффициент корреляции, критерии Фишера адекватности модели и значимости стадий реакции).

Литература

1. Friedman H.L.. J. *Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic* Polymer Sci. C, 1964, **6**, 1, 183 – 195
2. Ozawa T.. *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, **38**, 11, 1881 – 1886
3. Opfermann J.. *Kinetic Analysis Using Multivariate Non-Linear Regression. I. Basic Concepts*. J. Therm. Anal. Cal., 2000, **60**, 641 – 658
4. Vyazovkin S.V., Lesnikovich A.I.. *An Approach to the Solution of the Inverse Kinetic Problem in the Case of Complex Processes. Part 1. Methods Employing a Series of Thermoanalytical Curves*. Thermochim. Acta, 1990, 165, 273 – 280