Термокинетика

Задача спецпрактикума «Термические методы анализа»

Задание

- По термогравиметрическим кривым провести изоконверсионный анализ экспериментальных данных (построить графики в соответствующих координатах для оценки энергии активации) по методам (1) Фридмана и (2) Озава-Флинн-Уолла
- Построить зависимость энергии активации от степени конверсии для обоих методов
- По рассчитанной зависимости E(α) оценить число стадий реакции и величины энергии активации каждой из стадий
- Ответить на вопросы из презентации при сдаче задачи. (*) – дополнительные вопросы

Литература

- http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/specprac-ta/metod_TA.pdf (см. главу 5)

Дополнительно:

- Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, S. Vyazovkin. Springer, 2015

Основное уравнение кинетики

- Известно, что температура меняется по закону:

$$T=\beta t+T_0 \qquad (1)$$

где T_0 – начальная температура, T – температура в момент времени t, β – скорость нагрева (сканирования)

- Основное уравнение кинетики:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0 exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f([A]) \qquad (2)$$

где [A] – концентрация реагента, E_A-энергия активации, k_0 – предэкспоненциальный множитель, T-температура в момент времени t, f([A]) – концентрационная зависимость скорости реакции (в случае одной стадии – закон действующих масс)

Основное уравнение кинетики

Какие допущения здесь задействованы?
Как проинтегрировать это выражение?

- В эксперименте мы получаем функцию [A](t), т.е. уже интегральную величину

Зачем нужна дифференциальная? Зачем её интегрировать?

Интегрировать неизвестную функцию

…и получить интегральную величину, совпадающую с экспериментальными значениями

- **Аналитический подход:** подбираем функцию, оптимизируем параметры функции (Модельобусловленный метод)
- **Численный подход:** пытаемся получить интеграл упомянутого выражения без представления, как выглядит f([A]) (Безаприорные методы анализа)

Модельобусловленный метод

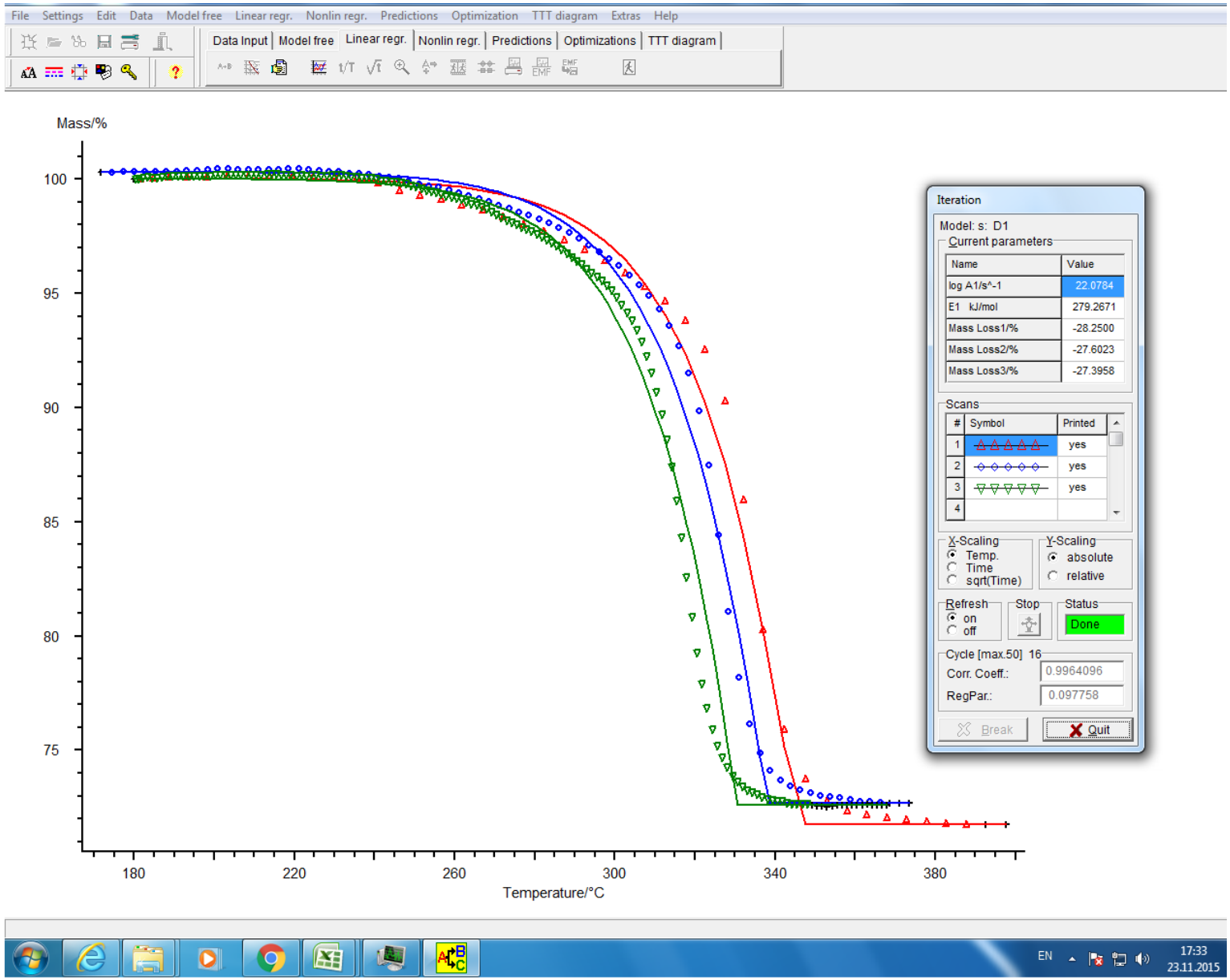
- Пытаемся составить **формальный** механизм сложной реакции

  Формальный – может существовать несколько моделей, хорошо описывающих результаты экспериментов, но они не обязаны отражать истинный механизм. Получившаяся модель не является доказательством механизма реакции

- Обязана ли получившаяся из ДСК/ТГ кривых модель хорошо предсказывать концентрации вещества в промышленном реакторе?

- Всегда ли у одной и той же реакции одинаковый механизм?

Модельобусловленный метод



Набор стадий в ПО «Термокинетика»

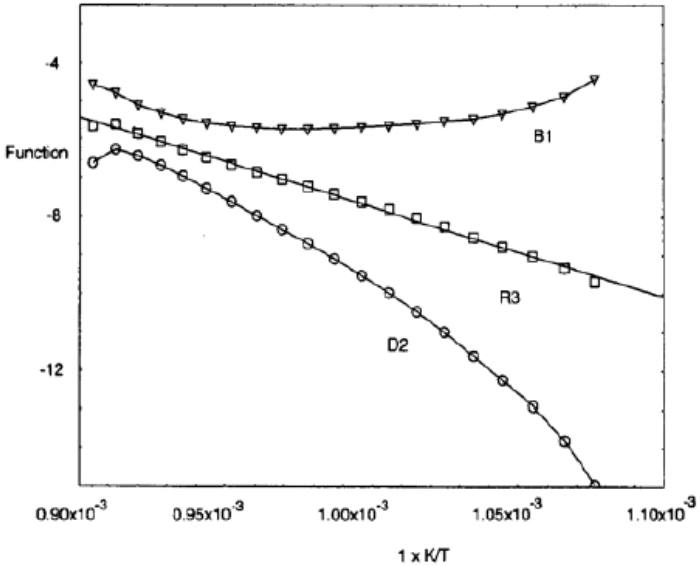


Table 2.2 Kinetic equations

Type	$f(\alpha)$ = Rate/k	$g(\alpha)=kt$
Order equations		
F1 First order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 Second order	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Geometric		
R2 Contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3 Contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Acceleratory		
P1 Power law (m>1)	$m(\alpha)^{(m-1)/m}$	$\alpha^{1/m}$
Sigmoid curves		
An Avrami–Erofe'ev (n=2, 3 or 4)	$n(1-\alpha).(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
B1 Prout–Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha/(1-\alpha)) + c$
Diffusion		
D1 1-D diffusion	$1/(2\alpha)$	α^2
D2 2-D diffusion	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
D3 3-D diffusion	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 Ginstling–Brounshtein	$(3/2[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[1-2\alpha/3]-(1-\alpha)^{2/3}$

ПО позволяет набирать до 19 стадий. Делается набор из процессов:

- Параллельных
- Последовательных

Модельобусловленный метод

- Достоинства
  - Можно полностью определить тип и параметры f([A])
  - Можно использовать при анализе сложных реакций (с конкурирующими и независимыми стадиями)
- Недостатки
  - Параметры A, E зависят от типа кинетического уравнения
  - Линейная корреляция между A, E
  - Модель неоднозначно определена

Безаприорные методы анализа

- Почему их называют изоконверсионными?
- Для обработки удобнее использовать степени превращения α, а не концентрации, тогда уравнение (2) переходит в:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(\alpha) \qquad (3)$$

подставим в уравнение (3) выражение (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 exp\left(-\frac{E_A}{R(\beta t + T_0)}\right) f(\alpha) \qquad (4)$$

- Работаем в предположении одной [формальной] стадии

Метод Фридмана

- Прологарифмируем

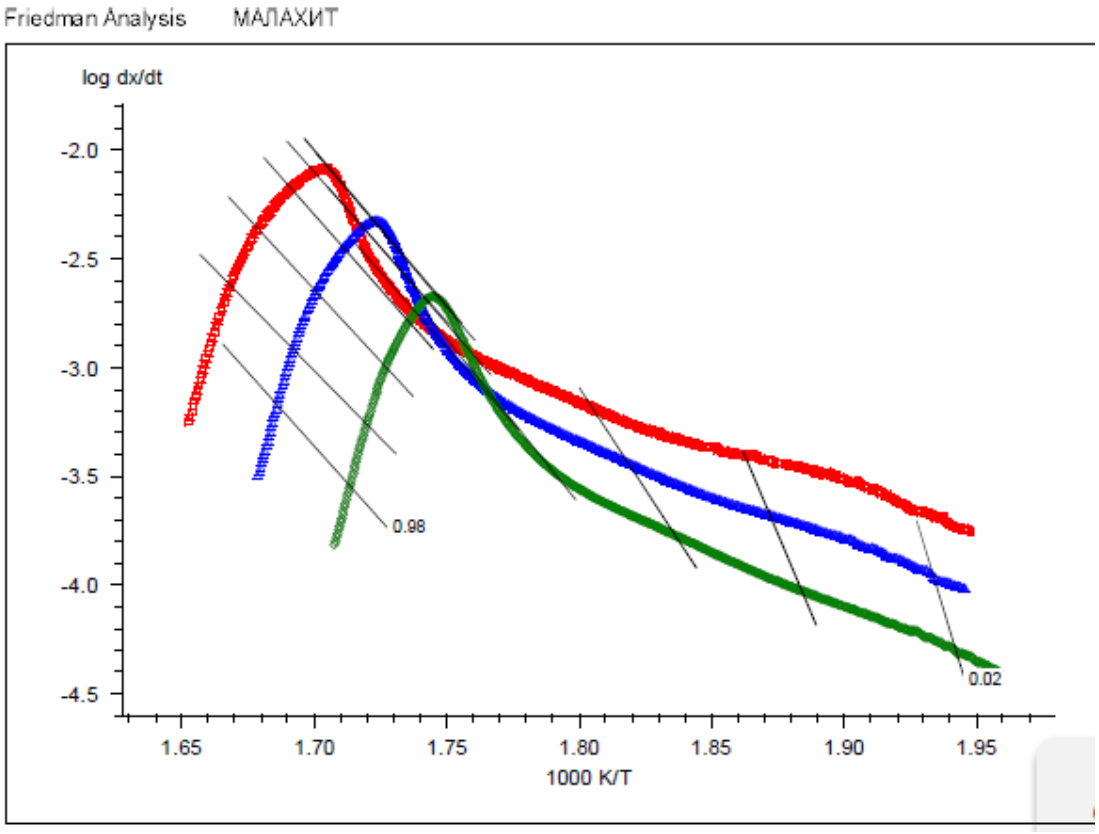
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R(\beta t + T_0)} - \ln(f(\alpha)) \quad (5)$$

- предположим, что у нас было N измерений со скоростями сканирования β_1, β_2… β_N
- Рассмотрим степень превращения α=A
- Пусть степень превращения A достигается при β_1 при температуре T_1, при β_2 при температуре T_2, и т.д.

Метод Фридмана

- Что нам известно?
  - $\ln(f(\alpha))|_{\alpha=A}$=const, $\ln k_0$=const при любом β
  - $\ln(d\alpha/dt)|_{\alpha=A}$ и T зависят от β и известны
  - $\ln(d\alpha/dt)|_{\alpha=A}$=const $-E_A/(RT)$
- Построим график в координатах $y=\ln(d\alpha/dt)|_{\alpha=A}$, $x=1/T$
- Таким образом следует построить графики для нескольких степеней превращения

Метод Фридмана



Тангенс угла наклона может меняться – тогда меняется E_A.

Чем объясняется смена эффективной энергии активации?

Метод Озава-Флинн-Уолла

- Большинство других безаприорных методов анализа интегрирует выражение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 exp\left(-\frac{E_A}{R(\beta t + T_0)}\right) f(\alpha) \qquad (6)$$

  – Разделяются переменные

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_0 exp\left(-\frac{E_A}{R(\beta t + T_0)}\right) dt \qquad (7)$$

  – Интеграл слева для одинаковых степеней превращения А будет один и тот же при любой скорости сканирования β,

$$g(A) = \int_0^A \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \qquad (8)$$

Метод Озава-Флинн-Уолла

- Интеграл справа неприводимый:

$$k_0 \int_0^{t \text{ при } A} \exp\left(-\frac{E_A}{R(\beta t + T_0)}\right) dt \qquad (9)$$

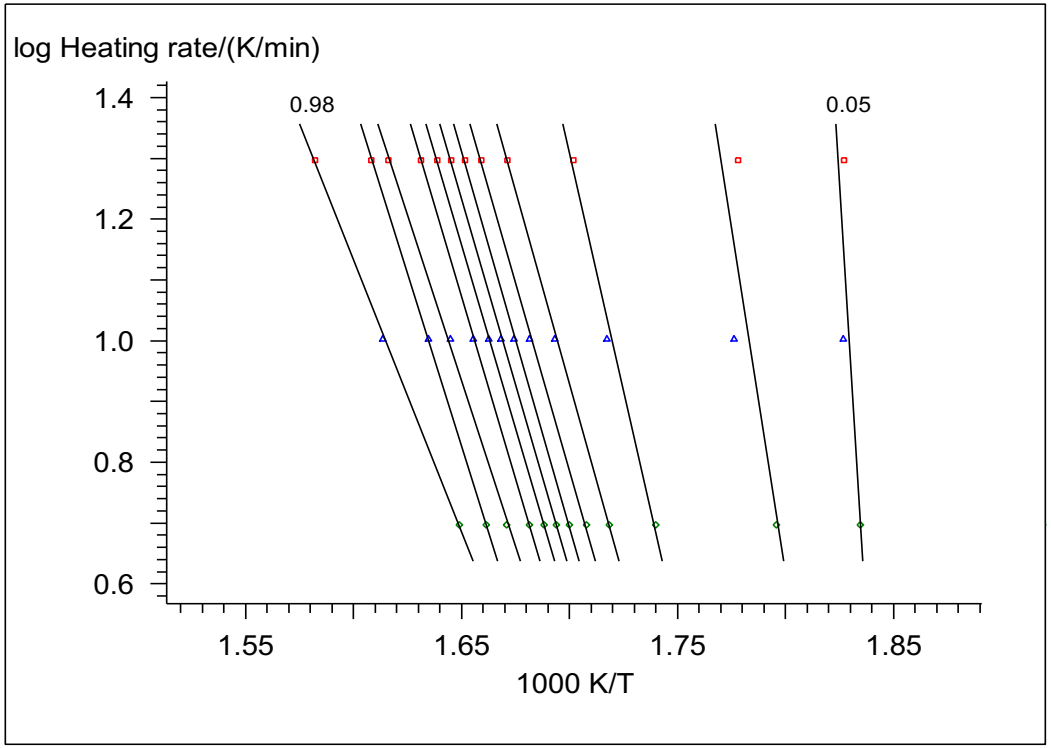
Существует аппроксимация такого интеграла несколькими функциями. Перед этим переходят к интегрированию по температуре вместо времени.

- В методе ОФУ используется аппроксимация Дойля и получается следующее выражение:

$$\ln \beta = -\ln g(\alpha) + \ln\left(\frac{kE}{R}\right) - 5.3305 + 1.052 \frac{E}{RT_{\alpha=\alpha_j}} \qquad (10)$$

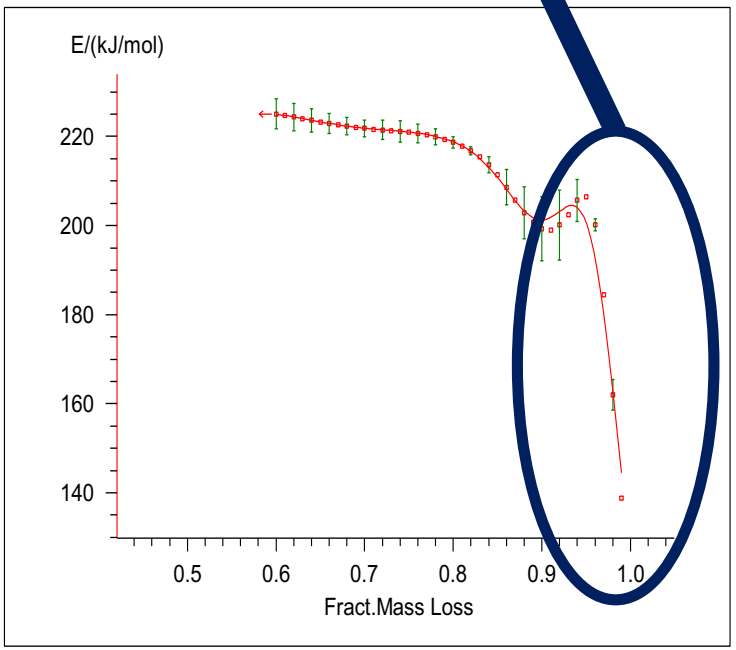
Метод Озава-Флинн-Уолла

OFW



(*) Почему возник этот хвост? Его следует учитывать при анализе результатов?

OFW

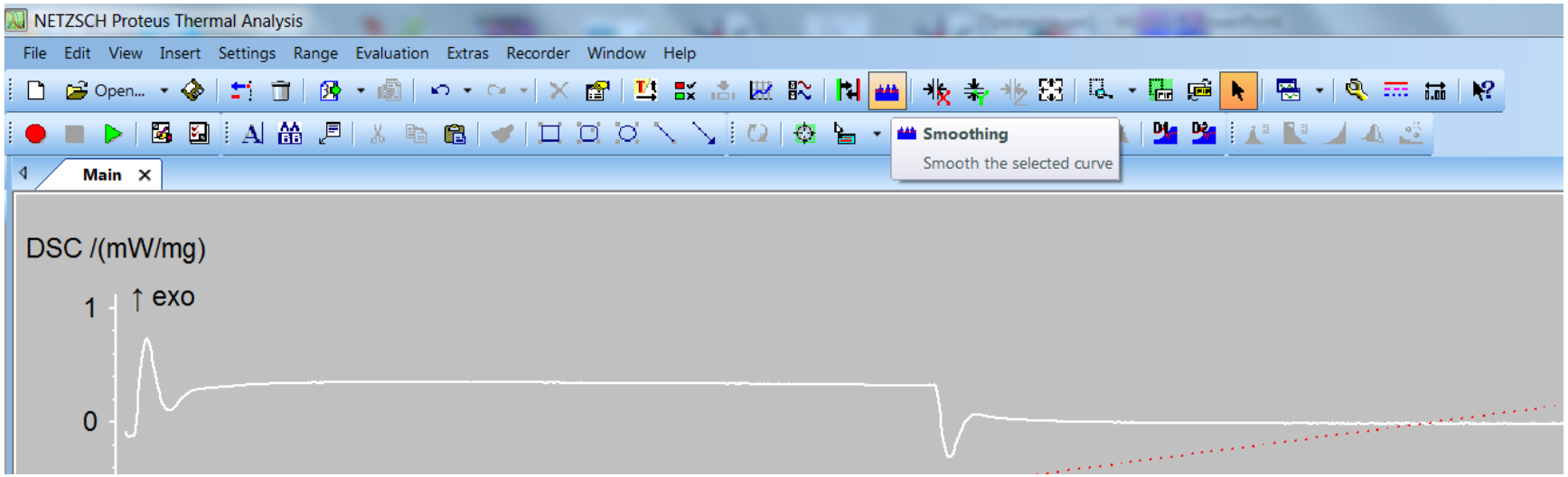


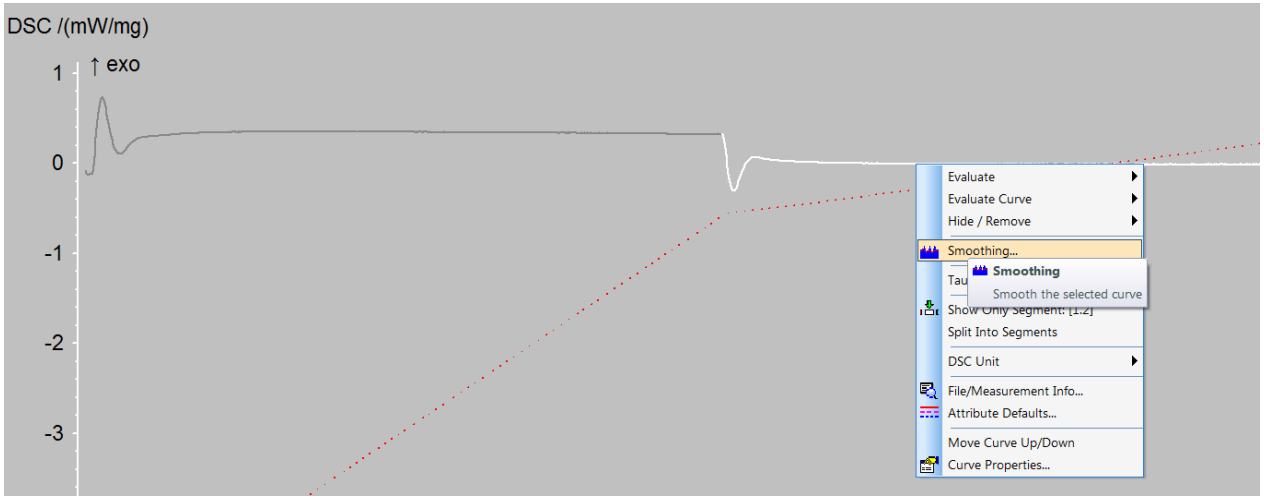
Технические детали

- Для чего нужно сглаживание?
- (*)Как сглаживают функции?

  Сгладьте файлы измерения при помощи программы термоанализа перед экспортом или попробуйте сгладить «сырые данные» сами
- Мы провели съемку N кривых. Как их обработать без программы «Термокинетика»?

Сглаживание кривых в ПО Proteus



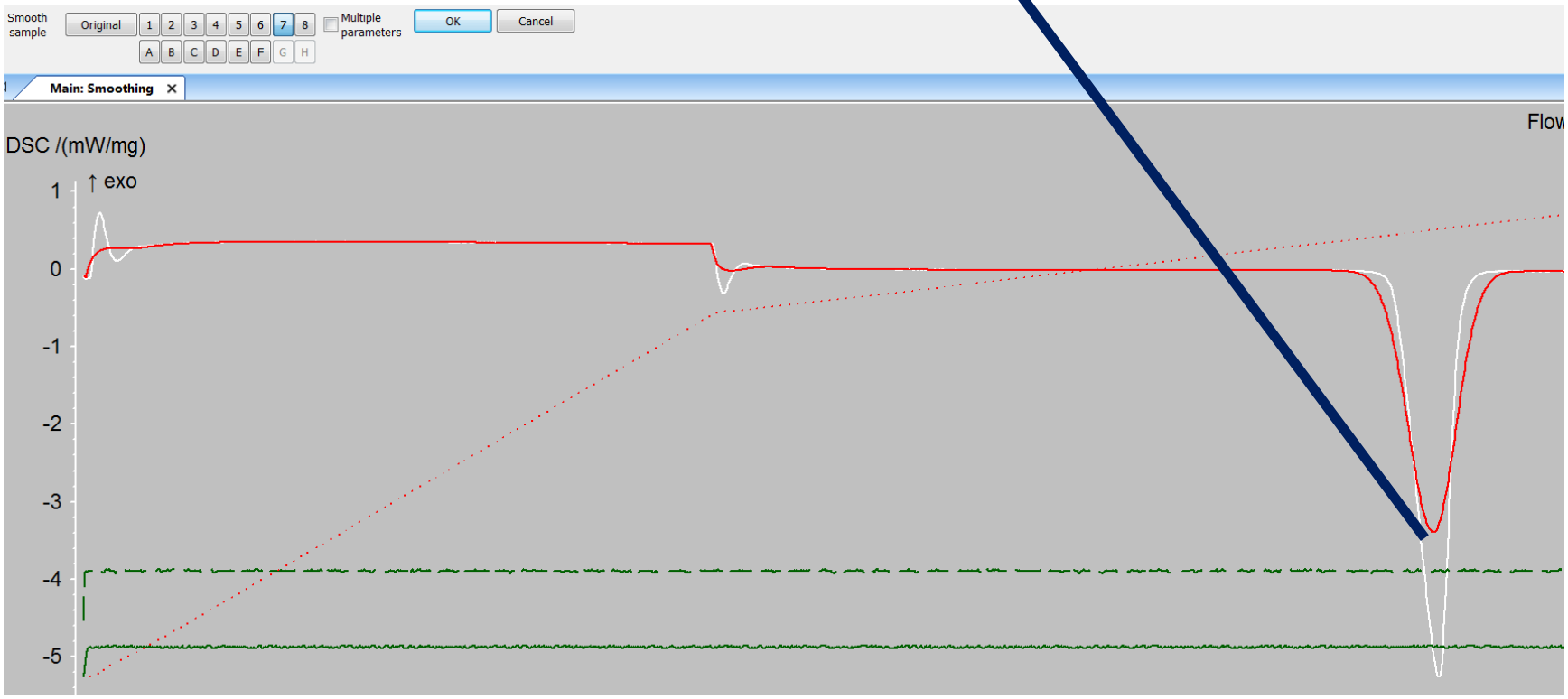


Меню, которое вылетает при правом щелчке мышкой

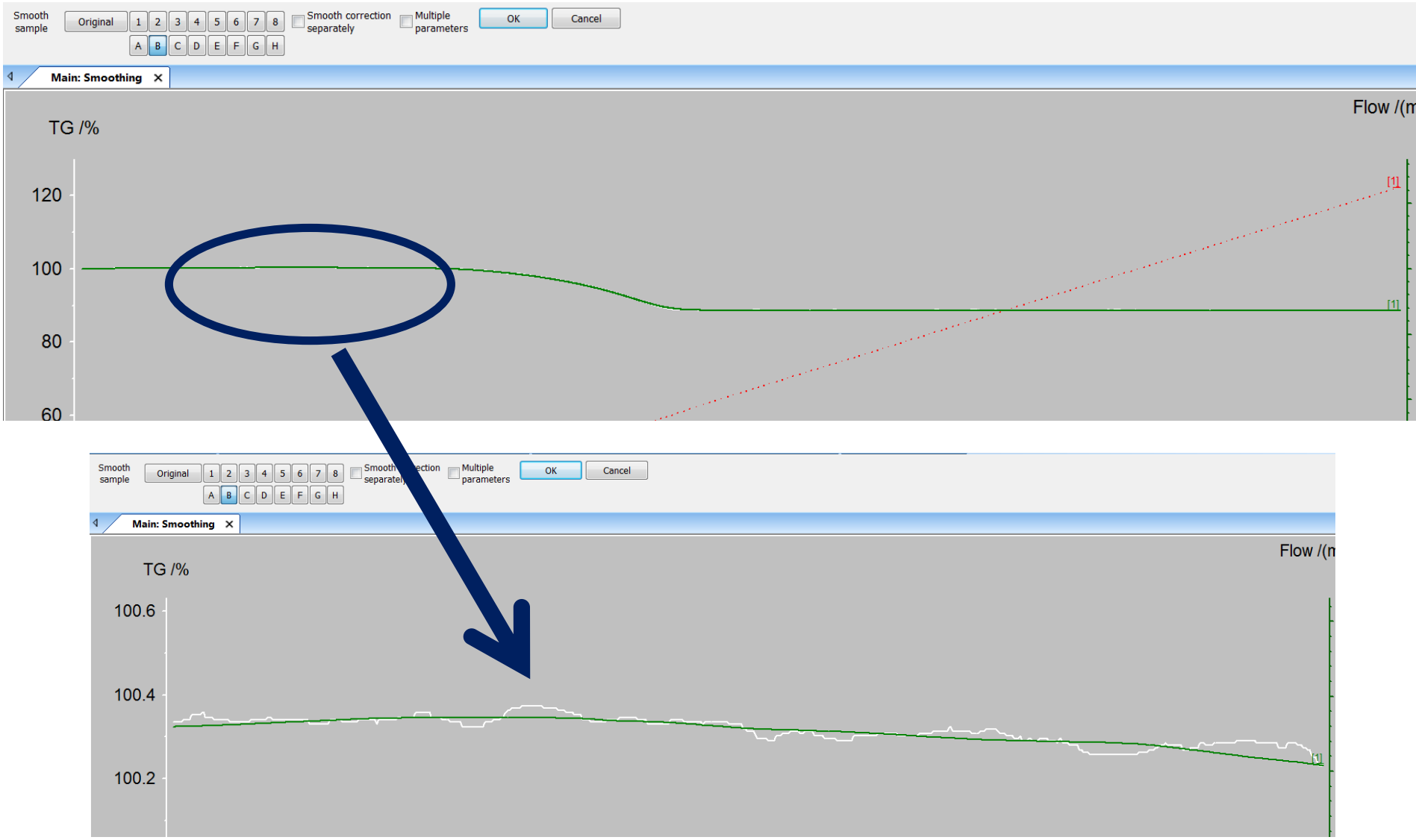
Сглаживание кривых в ПО Proteus

- До какой степени сглаживать функцию?

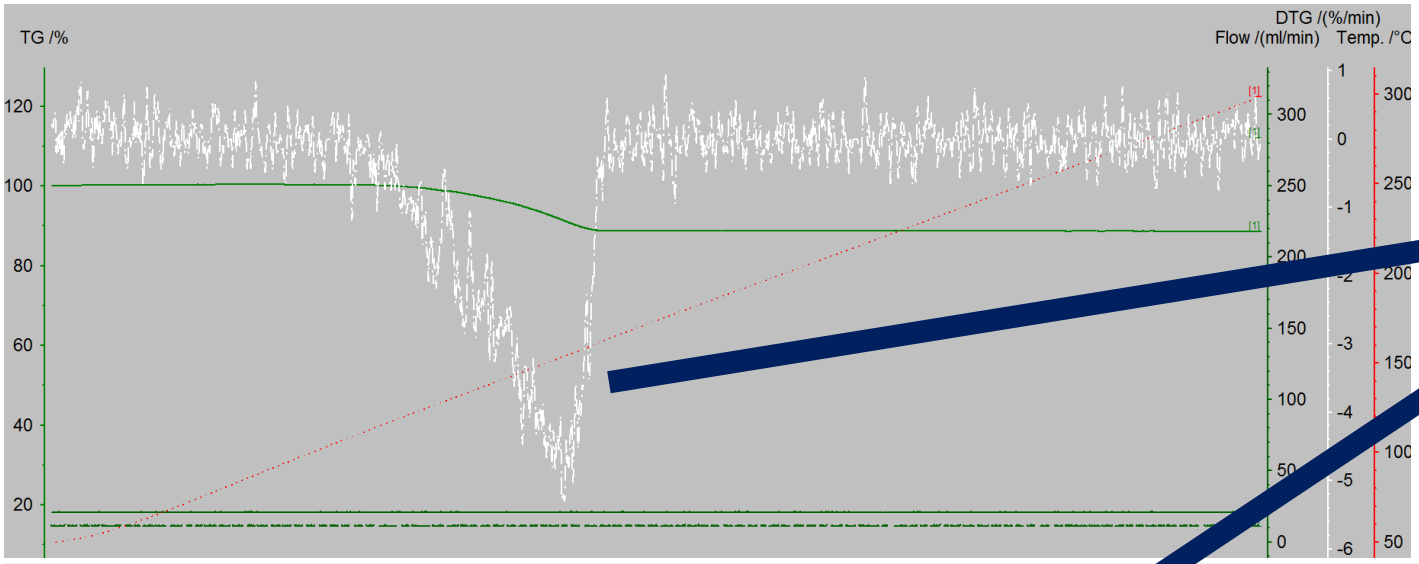
Переборщили со сглаживанием…



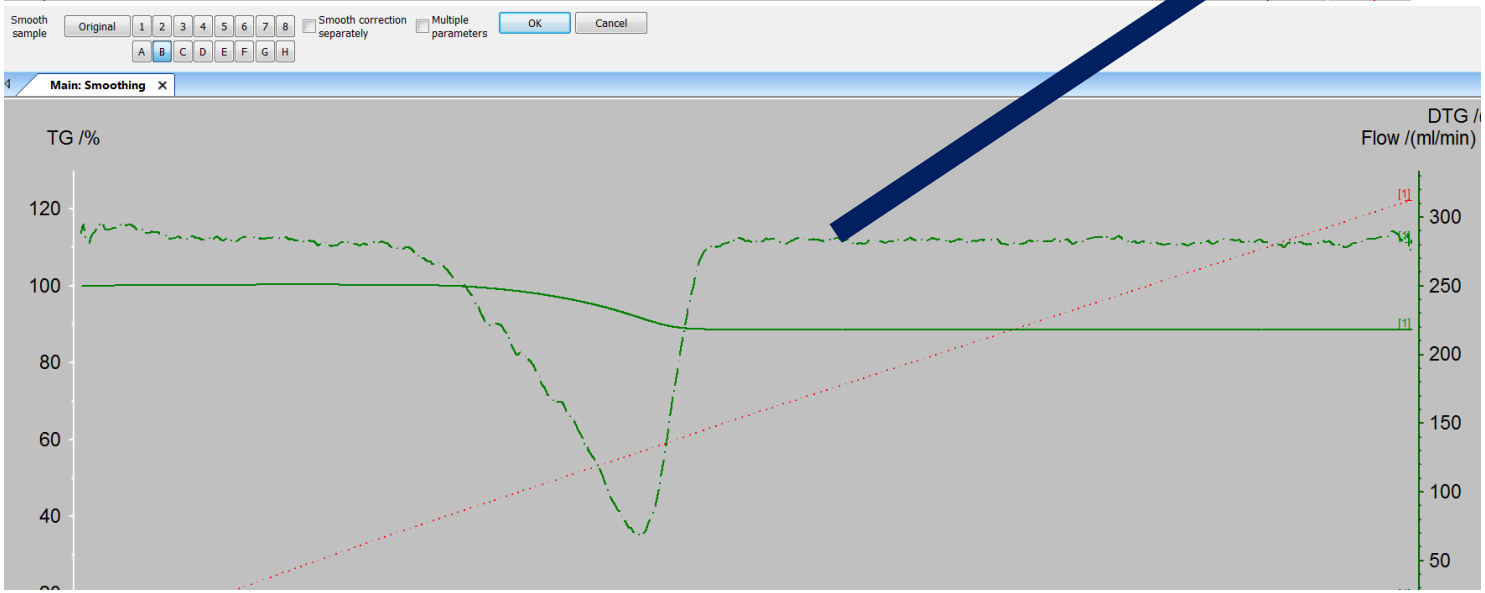
Сглаживание кривых в ПО Proteus



Для чего нужно сглаживание?



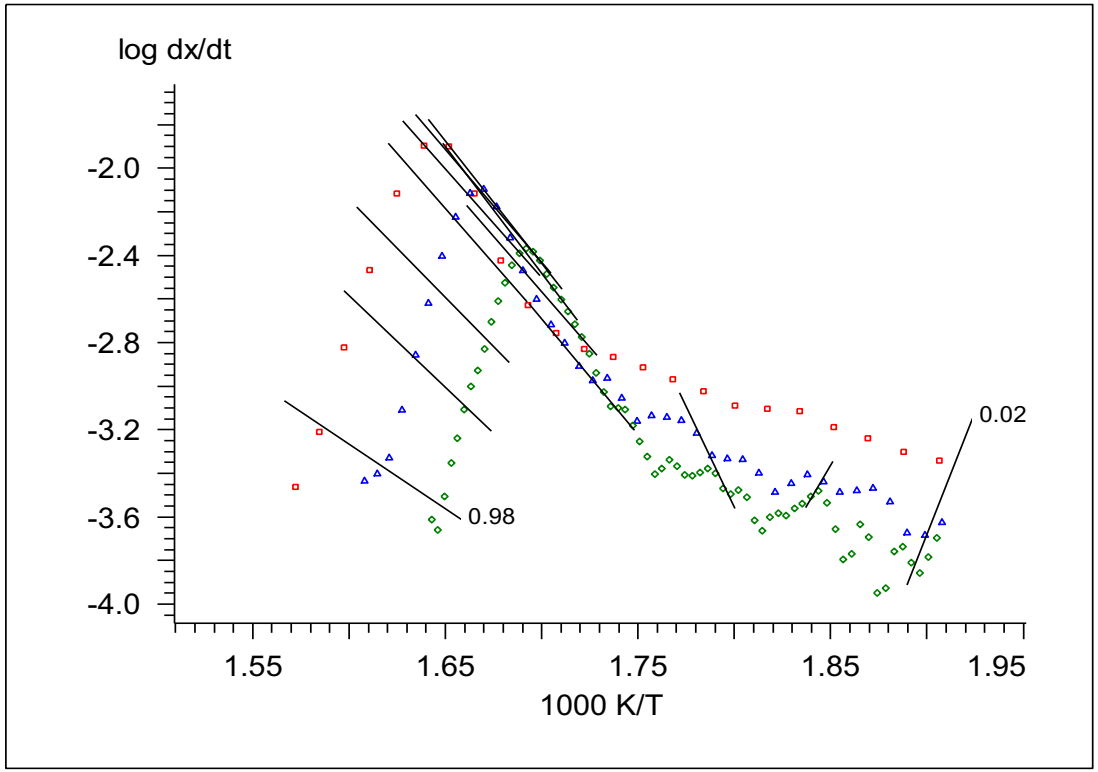
Что это за кривая?



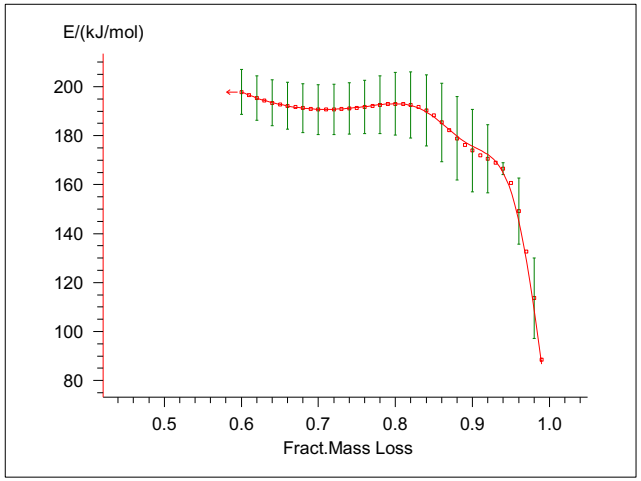
Для чего нужно сглаживание?

- Метод Фридмана с плохим сглаживанием

Friedman Analysis

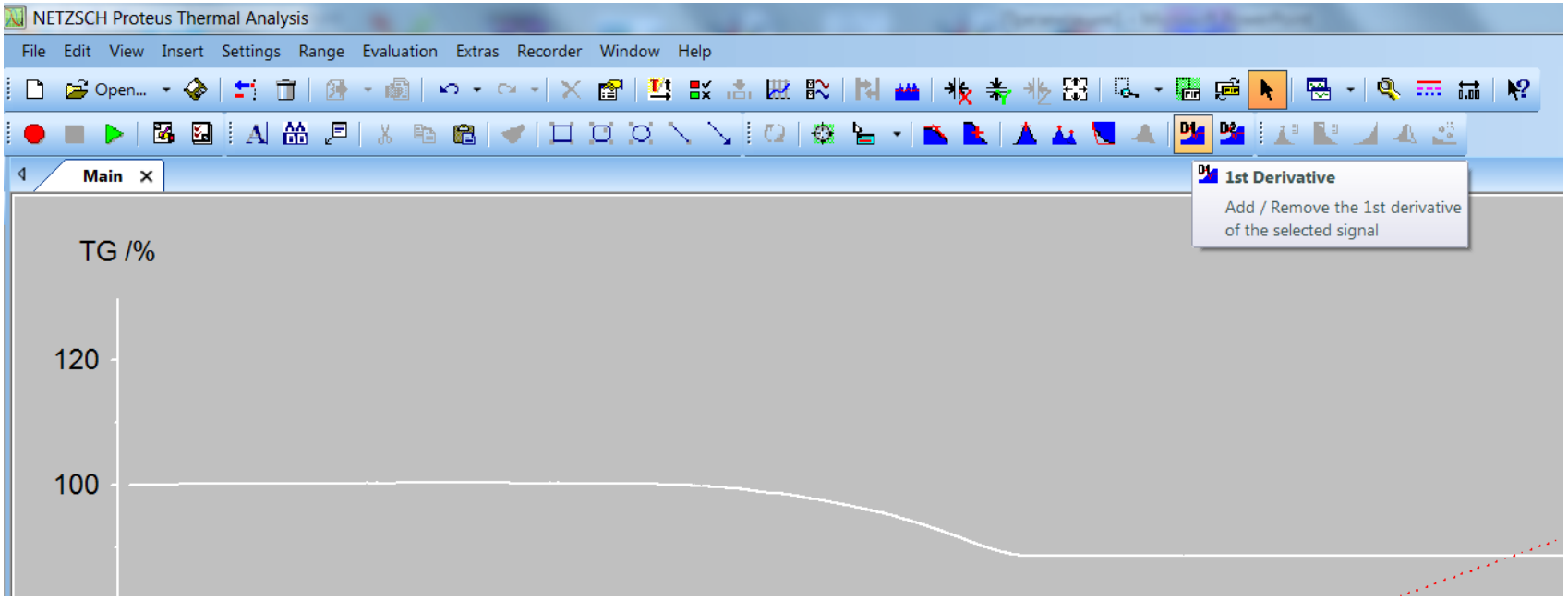


Friedman Analysis

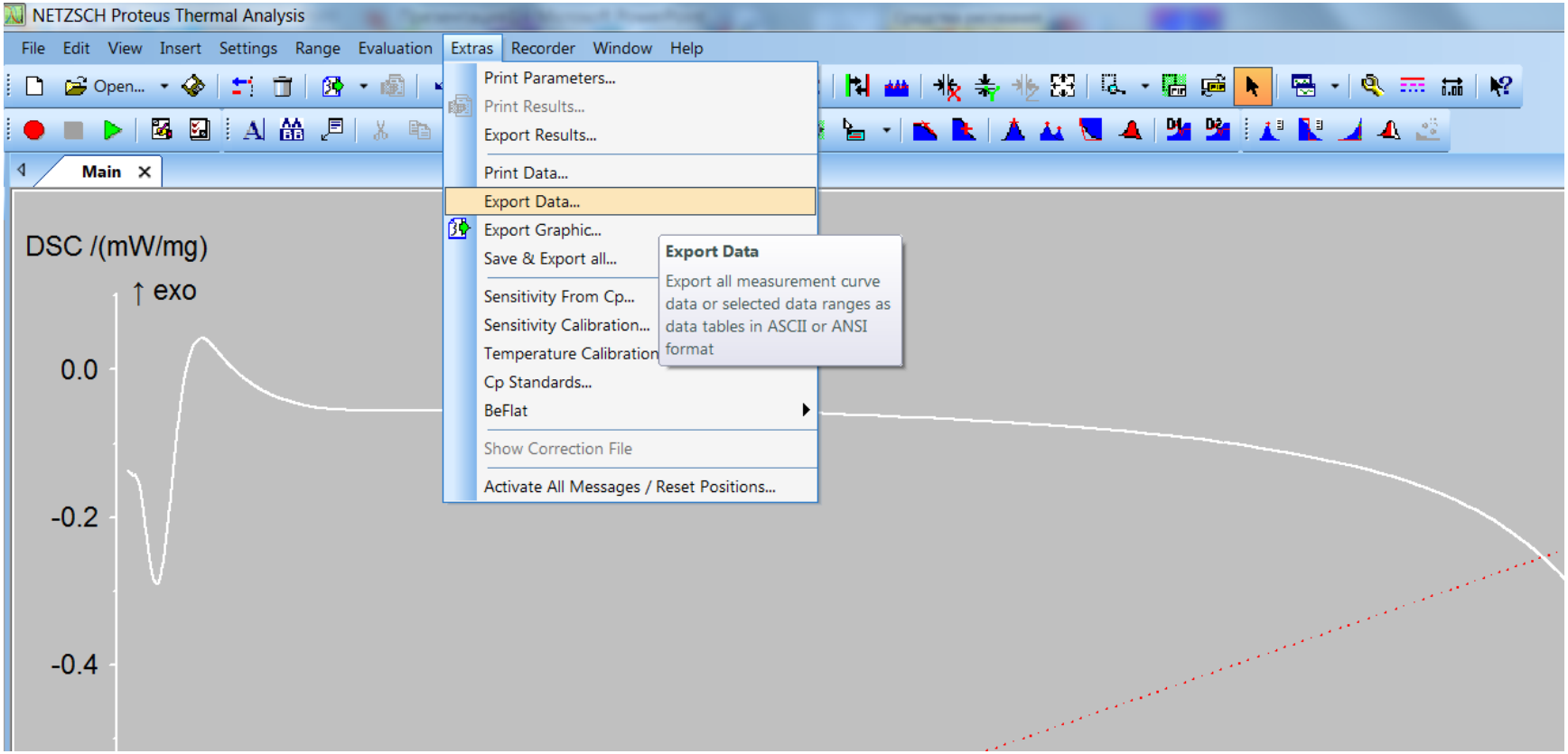


Первая производная

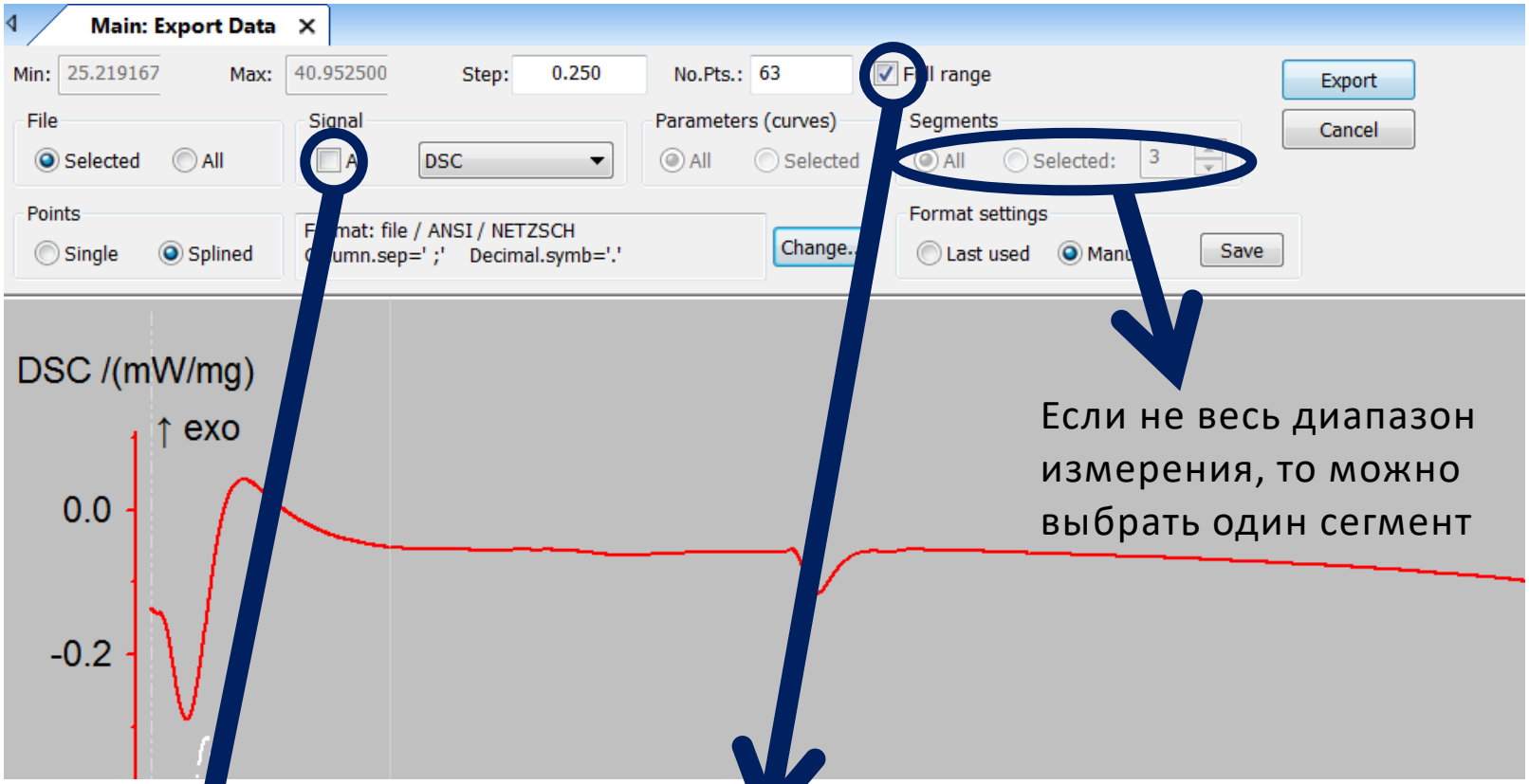
- Как численно посчитать первую производную вручную?
- На рис. ниже – в ПО Proteus. Принцип тот же, поэтому нужно сглаживание



Экспорт результатов из ПО Proteus



Экспорт результатов из ПО Proteus

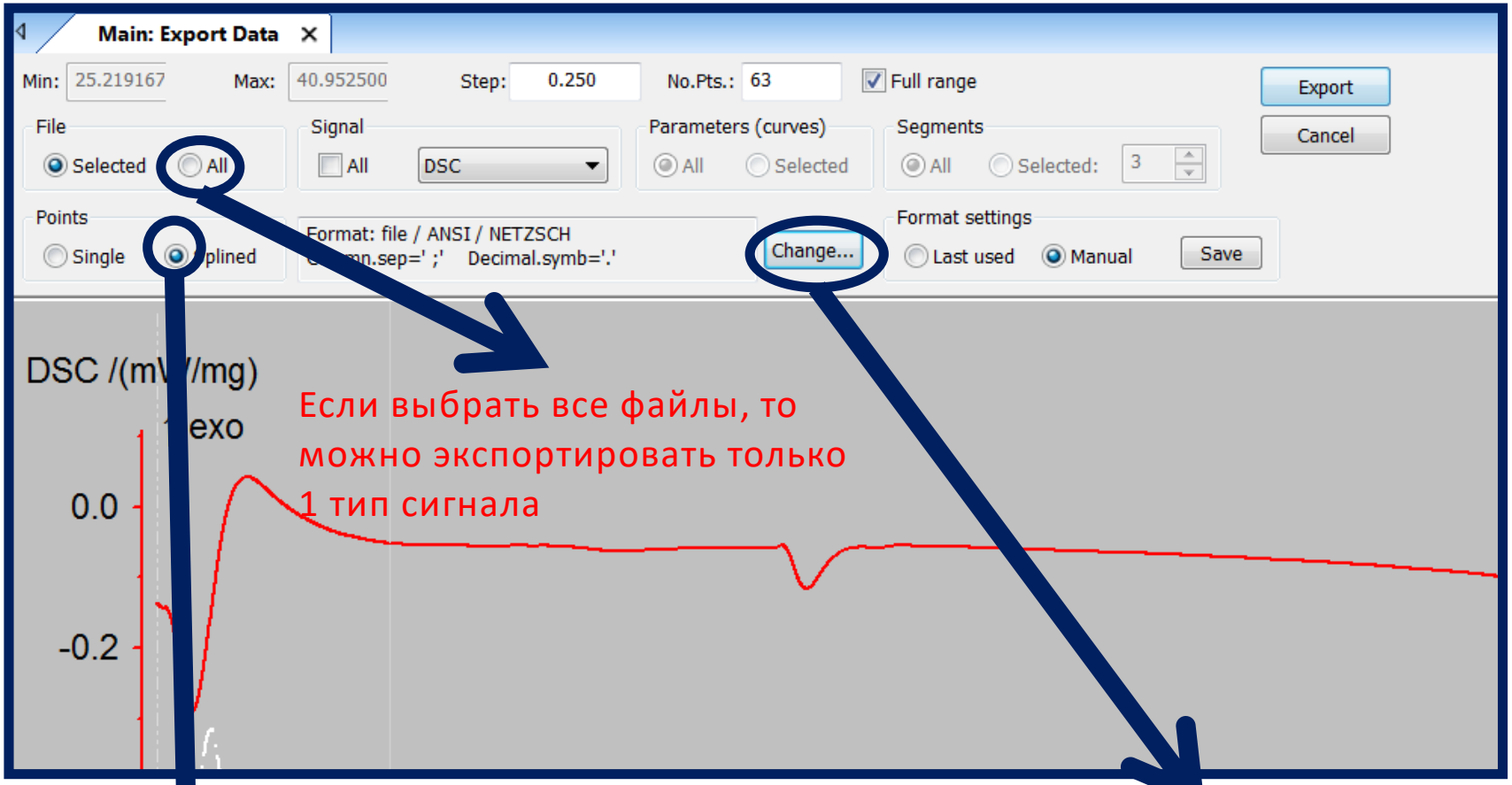


Если не весь диапазон измерения, то можно выбрать один сегмент

Запись всех сигналов на экране (All) или одного (выбрать справа, сейчас это DSC)

Весь диапазон измерения. Без галочки – предложит задать рамки откуда и докуда экспортировать

Экспорт результатов из ПО Proteus

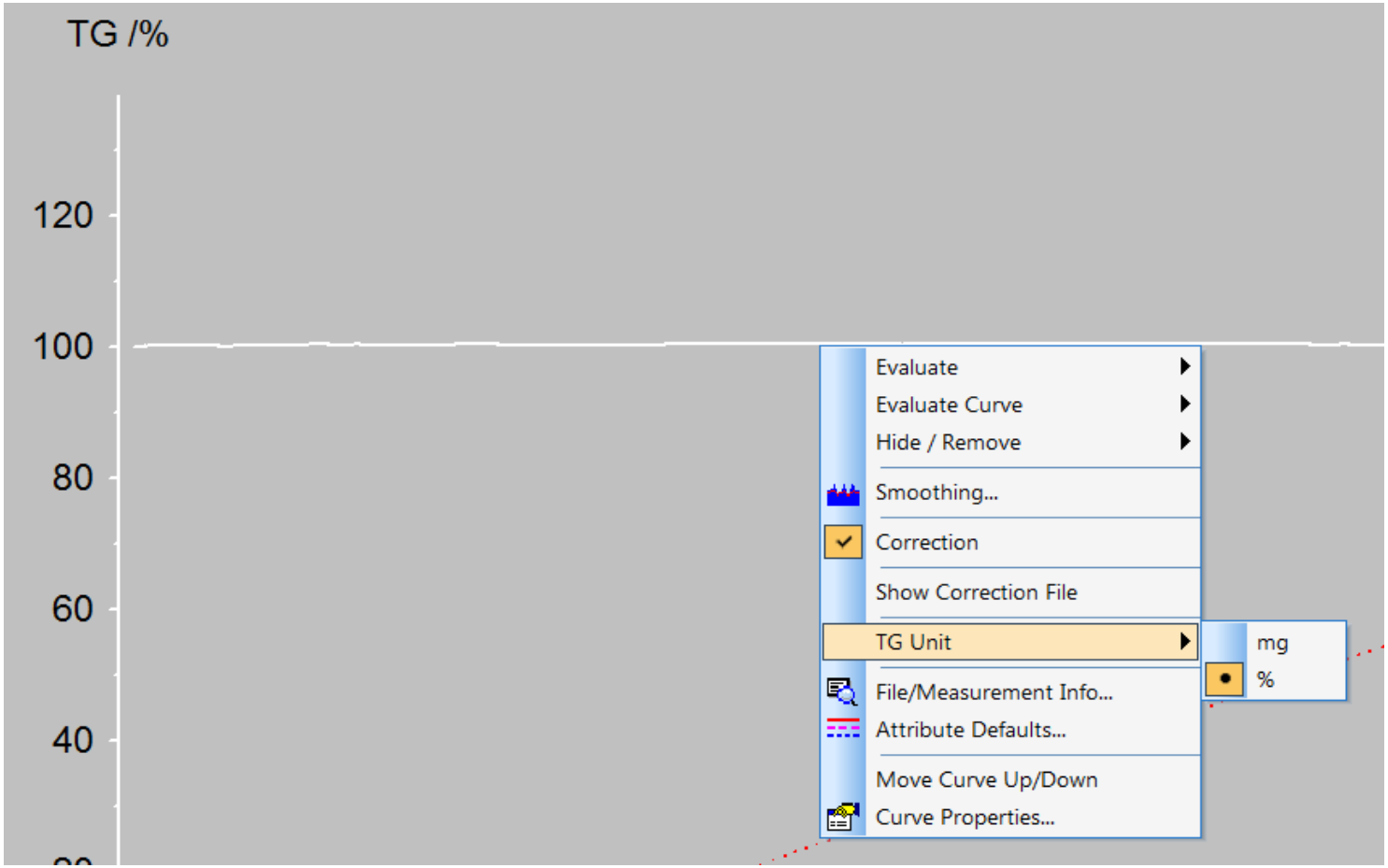


Экспорт сглаженного файла. Если стоит Single, то экспортируется оригинальная запись сигнала

Предлагается выбрать формат экспорта – с разделителями между столбцами (column.sep) и дробной части (decimal.symb). Важно при импорте в других программах

Экспорт результатов из ПО Proteus

Экспортироваться будут в тех единицах измерения, которые были выбраны при обработке кривой



Обработка кривых

- **Модельобусловленный метод**

  Без обращения к ПО «Термокинетика» реализовать достаточно трудно

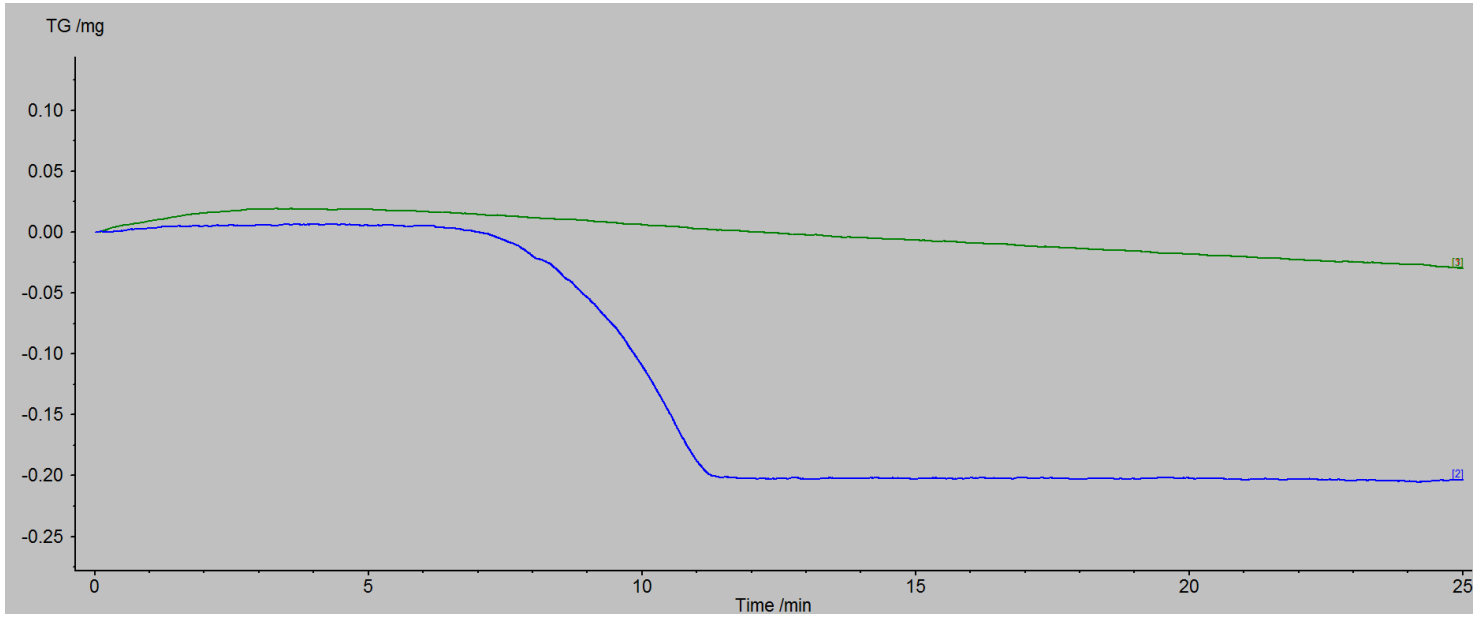
- **Изоконверсионные методы**

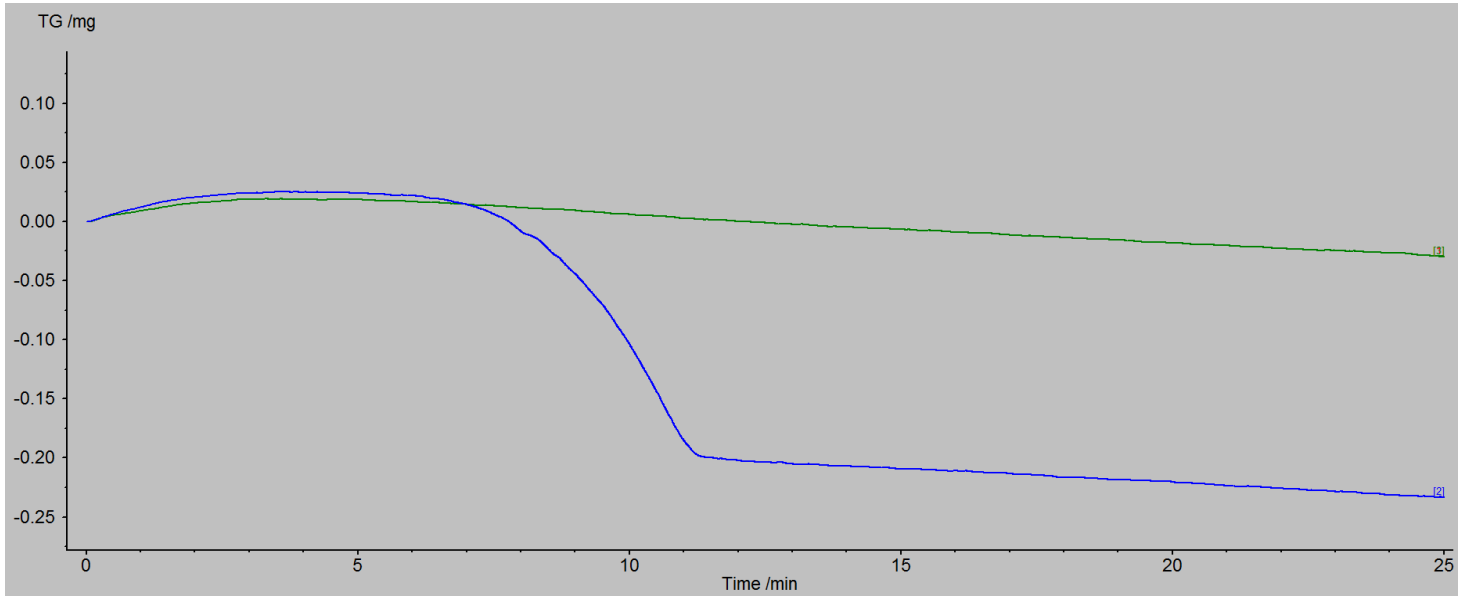
  У нас есть кривые ТГ (ДСК), там есть сигнал(время). А нам нужна степень превращения! Как её посчитать?

Не забывайте про базовую линию

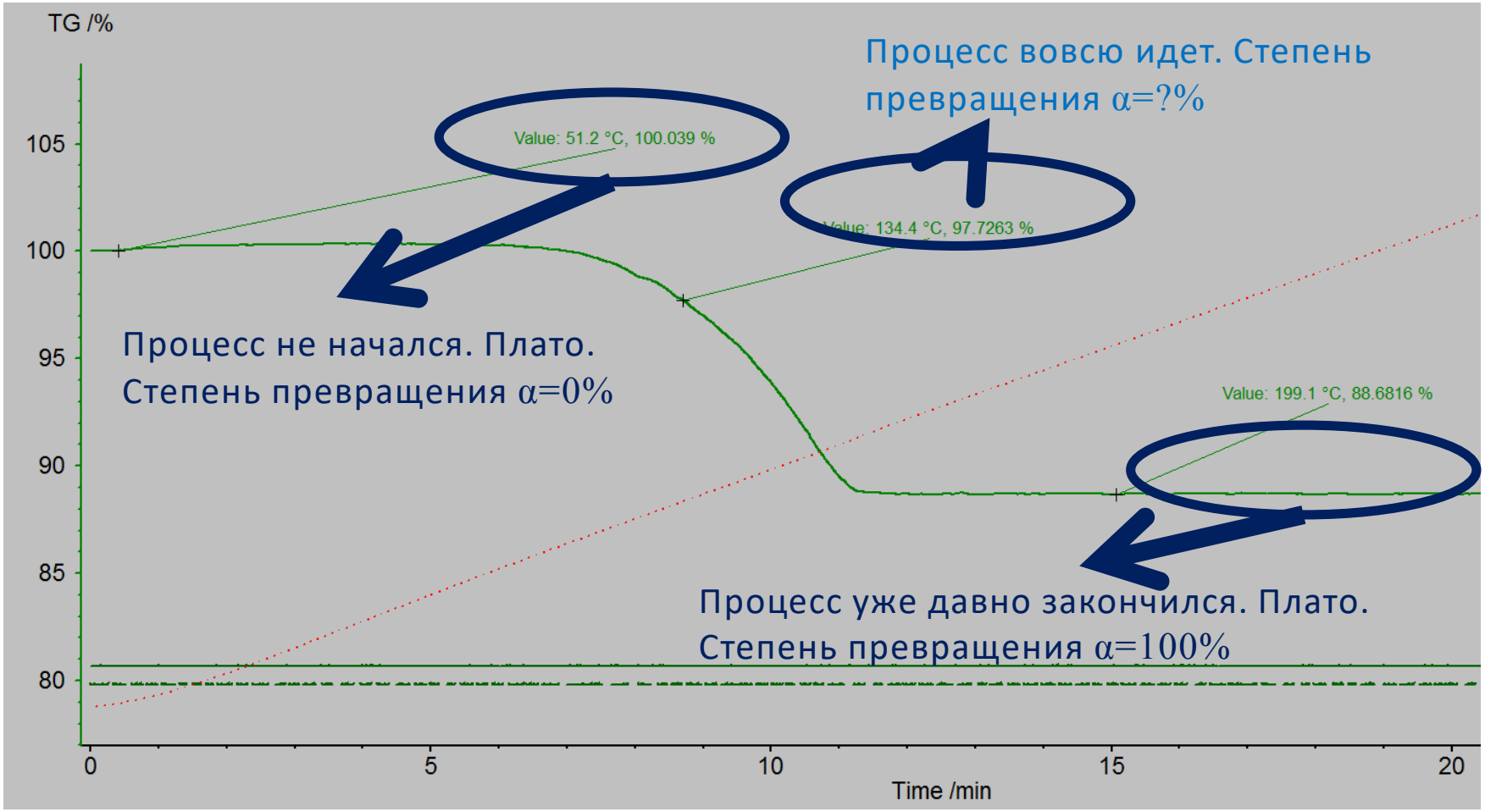
- Если в файле ТГ стоит коррекция+образец значит, базовая линия учтена
- Если базовая линия снята отдельно, нужно вычесть её из измерения!
- На следующем слайде два рисунка – это одно и того же измерение. В каком случае вычтена базовая линия?

Не забывайте про базовую линию





Степень превращения. ТГ



Как будете судить о начале и окончании процесса? Нужны ли нам эти значения? Как получить степень превращения в заданной точке?

Степень превращения. ТГ

$$(\alpha(t)-0)/(\alpha(t)-100)=((100-97.7)-0)/((100-97.7)-(100-88.68))$$

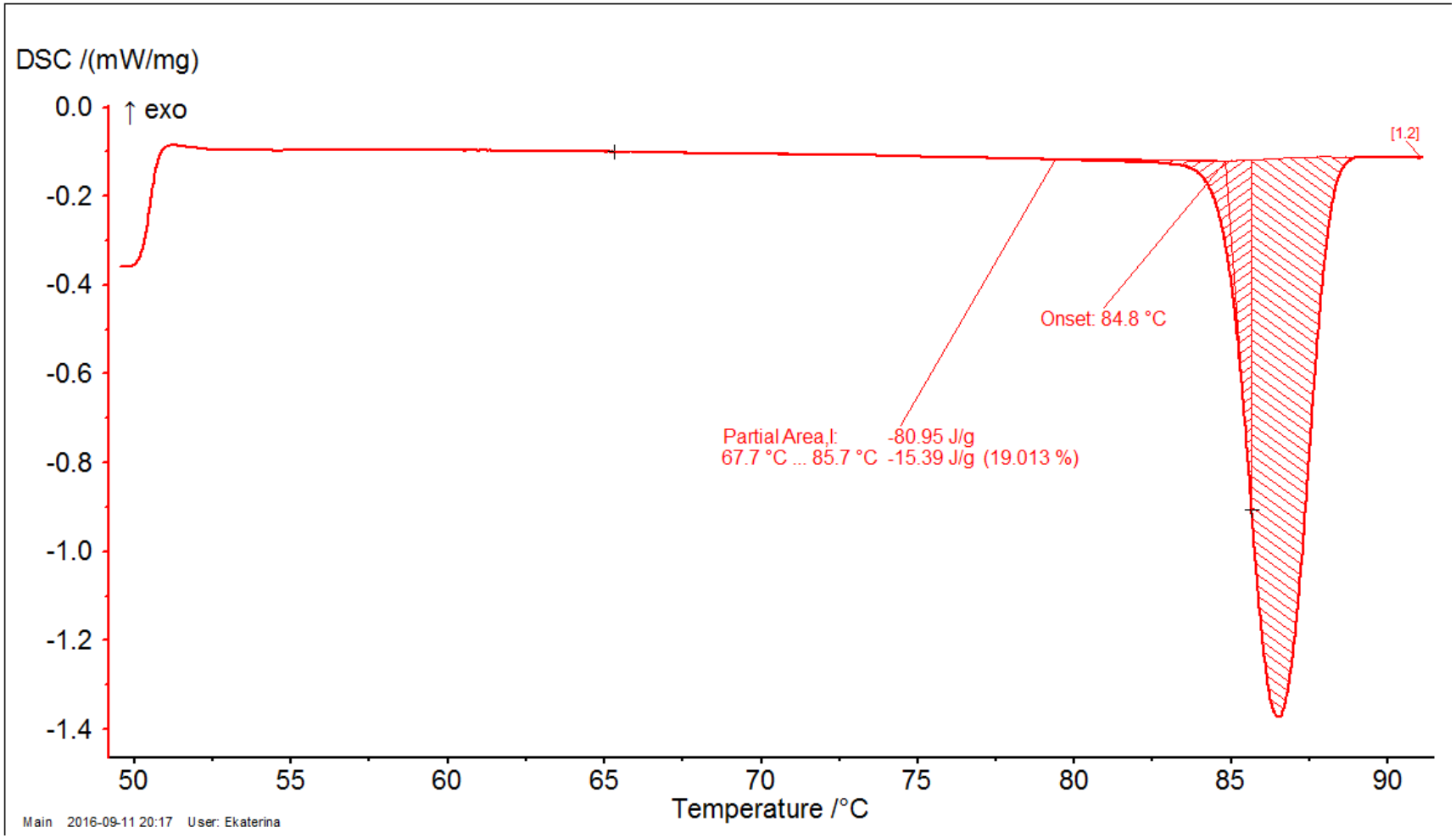
$$(\alpha(t)-0)/(\alpha(t)-100)=(\Delta m(t)-0)/(\Delta m(t)-\Delta m_{end})$$

$$1-100/\alpha=-3.92$$

$$\alpha=20.3\%$$

Теперь нужно пересчитать dα/dt. Для изоконверсионных методов следует рассчитать α и dα/dt для всех скоростей измерения и во всем измеряемом диапазоне.

Степень превращения. ДСК



Где здесь α=0, 100% ? Какая степень превращения в выбранной точке? Где начало и окончание процесса?

Вопросы и результаты присылать Беловой Екатерине