

Лабораторная работа «ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ДЕРИВАТОГРАФИЯ»

Цель работы: освоить методику работы на дериватографе и провести термический анализ вещества в соответствии с заданием преподавателя.

В случае, если задание заключается в проведении термического анализа образца кристаллогидрата, цели работы могут быть, например, сформулированы следующим образом (помимо освоения методики работы на дериватографе): провести анализ термической стабильности образца кристаллогидрата; установить количество молекул воды в формуле кристаллогидрата; определить число ступеней дегидратации, температурный интервал и количество молекул воды для каждой ступени.

Оборудование и реактивы: дериватограф Q1500D; цифровой милливольтметр; керамический тигель; пинцет; аналитические весы; образцы кристаллогидратов солей и других веществ.

Указания по технике безопасности.

1. Соблюдайте необходимые меры предосторожности, указанные в Инструкции № 50 по охране труда при работе в лабораториях кафедры «Химия» ФГБОУ ВО «АГТУ».
2. В лабораторной работе «Дериватография» используется дериватограф – прибор для проведения термогравиметрического анализа.
3. Работа на дериватографе сопряжена с повышенным риском причинения вреда здоровью, так как в этом приборе используются высокие температуры и напряжение.
4. Перед началом работы необходимо ознакомиться с устройством дериватографа и основными принципами его работы.
5. Перед началом работы необходимо убедиться в исправности и целостности электропроводки дериватографа.
6. Печи дериватографа могут нагревать образец до температур порядка 1000 – 1500 градусов Цельсия, в связи с этим при выполнении работы следует избегать риска получения ожогов. Ни в коем случае нельзя помещать руку или какую-либо другую часть тела внутрь нагретой печи дериватографа.
7. Не открывать дверцу блок весов без разрешения преподавателя.
8. Нагретый образец следует снимать со стержня с термопарой с помощью пинцета.
9. При возникновении любых ситуаций, связанных с отклонением от запланированного хода лабораторной работы, следует обратиться к преподавателю.
10. Выполнять лабораторную работу в строгом соответствии с заданием, полученным от преподавателя.
11. Категорически запрещается разбирать любой из блоков дериватографа, пытаться осуществить самостоятельный ремонт (устранение неисправностей). В случае обнаружения каких-либо неисправностей в работе дериватографа необходимо обратиться к преподавателю.
12. Соблюдать меры предосторожности во избежание риска получения удара электрическим током.

Подготовка дериватографа к работе:

1. Дериватограф состоит из следующих основных блоков: блок питания, блок печей, блок весов, программатор (задаёт программу, в соответствии с которой происходит нагрев). Для измерения термо-ЭДС к термопаре подключён микровольтметр.
2. Флажок переключателя режимов на блоке программатора должен быть установлен в положение «D».

3. Переключатель выбора программ (расположен на блоке программатора справа) следует поставить на необходимую программу (т.е. задать скорость роста и предел температуры, например, $10^{\circ}/\text{мин.}$ и 500°C).
4. Ручка потенциометра на блоке программатора должна быть выкручена по часовой стрелке до упора в крайнее положение. Расположенный выше переключатель перевести в положение «FORWARD».
5. Если не требуется выдержка при промежуточной температуре, то процентный диск на блоке программатора должен быть установлен на 100%.
6. На блоке весов установить переключатель «Т» согласно предельной температуре данного исследования. Установить тумблер переключения термопар в нижнее положение.
7. Разновесами установить «0» на шкале весов дериватографа.
8. Записать комнатную температуру (для этого блок весов снабжен встроенным термометром). Комнатная температура (t_0) соответствует температуре «холодного» спая термопары.
9. Установить «0» на шкале микровольтметра, поскольку в начале эксперимента, при комнатной температуре, термо-ЭДС должна составлять 0 В.

Выполнение работы:

1. Рассмотрим ход выполнения работы на примере анализа образца кристаллогидрата, с применением обычных аналитических весов (то есть без использования весов дериватографа). Пусть требуется провести нагрев до температур 100, 200, 300, 400, 500 и 1000°C .
2. Взвесить навеску указанного преподавателем кристаллогидрата, помещенную в специальный керамический тигель, на аналитических весах. Предварительно необходимо записать массу пустого тигля. Масса навески должна составлять около 1 г (800 – 900 мг).
3. Поместить тигель с навеской на керамический стержень с термопарой.
4. Опустить печь (тумблер на печном блоке – в положение «DOWN»).
5. Если предельная температура нагрева составляет 1000°C , то для первого этапа нагрева – до 100°C – процентный диск на блоке программатора должен быть установлен на 10%.
6. Запустить программу нагрева (кнопка «ON» на блоке программатора). Одновременно запустить секундомер (например, в мобильном телефоне) – для того, чтобы убедиться, что дериватограф соблюдает заданную скорость нагрева. Например, при скорости $10^{\circ}/\text{мин.}$ нагрев до 100°C должен занять $100 / 10 = 10$ минут.
7. При достижении в ходе нагрева заданной температуры (например, 100°C) рост значения термо-ЭДС остановится, показания микровольтметра стабилизируются на некотором значении термо-ЭДС, это значение следует записать.
8. Выключить программу нагрева (кнопка «OFF» на блоке программатора).
9. Поднять печь (тумблер на печном блоке – в положение «UP», затем, когда печь достаточно поднялась – «STOP»).
10. Снять тигель с образцом с керамического стержня с помощью пинцета.
11. Взвесить тигель с образцом на аналитических весах. Вычесть массу пустого тигля и записать массу образца, соответствующую достигнутой температуре нагрева (100°C).
12. Поместить тигель обратно на керамический стержень, опустить печь.
13. Установить процентный диск на 20% (200°C).
14. Запустить программу нагрева (кнопка «ON» на блоке программатора).
15. Провести нагрев образца до 200°C . Когда температура 200°C будет достигнута и показания микровольтметра перестанут расти – записать значение термо-ЭДС.
16. Выключить программу нагрева (кнопка «OFF» на блоке программатора).

17. Поднять печь (тумблер на печном блоке – в положение «UP», затем, когда печь достаточно поднялась – «STOP»).
18. Снять тигель с образцом с керамического стержня с помощью пинцета.
19. Взвесить тигель с образцом на аналитических весах. Вычесть массу пустого тигля и записать массу образца, соответствующую достигнутой температуре нагрева (200°C).
20. Поместить тигель обратно на керамический стержень, опустить печь.
21. Повторить описанные выше операции требуемое количество раз до достижения предельной температуры нагрева, в соответствии с заданием преподавателя (например, до достижения температуры 1000°C). Для каждой температуры, достигаемой в ходе эксперимента (100, 200, 300, 400, 500 и 1000°C) должны быть записаны соответствующие ей значения термо-ЭДС и массы образца.

Обработка и оформление результатов работы.

Рассмотрим порядок обработки и оформления результатов работы на примере термического анализа образца медного купороса (кристаллогидрата сульфата меди).

Пусть проведён термический анализ образца медного купороса с начальной массой m_0 и получены значения массы образца при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 1000°C – m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 и m_6 , соответственно. Измерены значения термо-ЭДС при указанных температурах.

Обработку полученных данных проводят следующим образом.

1. В дериватографе используется термопара ПП-1 (платинородиевый сплав, 10% родия – платина). Подробнее о термопаре ПП-1 и некоторых других разновидностях термопар – см. в разделе 3 «Самые ходовые термопары» в методических указаниях: *Коляда С.А.* Дифференциальный термический анализ. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 1997..

Термопара ПП-1 характеризуется следующей зависимостью термо-ЭДС от температуры (приведена термо-ЭДС при температуре «холодного» спая 0°C):

Таблица 1 – Зависимость термо-ЭДС от температуры для термопары ПП-1

Температура, °C	100	200	300	400	500	600	700	800
Термо-ЭДС, мВ	0,643	1,436	2,314	3,249	4,218	5,220	6,256	7,325
Температура, °C	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Термо-ЭДС, мВ	8,428	9,564	10,732	11,923	13,129	14,338	15,537	16,714

По данным таблицы 1 необходимо построить градуировочный график зависимости термо-ЭДС термопары ПП-1 от температуры в программе Microsoft Excel. К полученному графику нужно добавить (с помощью соответствующей функции в Excel) линию тренда вида $y = ax^b$ (y – термо-ЭДС, x – температура, a и b – числовые константы).

2. Необходимо произвести пересчет значений термо-ЭДС, полученных в ходе эксперимента, на температуру в градусах Цельсия. Методика пересчета заключается в следующем.

По уравнению линии тренда (вида $y = ax^b$) зависимости термо-ЭДС от температуры нужно найти термо-ЭДС, соответствующую комнатной температуре t_0 (температуре «холодного» спая). Эту термо-ЭДС в качестве поправки нужно прибавить ко всем значениям термо-ЭДС, записанным в ходе эксперимента, при этом получают значения термо-ЭДС при температуре «холодного» спая 0°C.

Затем с помощью уравнения линии тренда $y = ax^b$ находят значения температуры в градусах Цельсия, соответствующие полученным таким путем значениям термо-ЭДС «с поправкой» (т.е. подставляют в это уравнение термо-ЭДС «с поправкой» и находят температуру).

3. Заполняют таблицу 2.

Таблица 2 – Экспериментальные данные – значения массы образца, термо-ЭДС и температуры.

Примерная (заданная) температура	Масса образца	Δm	Термо-ЭДС измеренная	Термо-ЭДС с поправкой	Температура, полученная расчётным путём из термо-ЭДС
1	2	3	4	5	6
t_0	m_0	0			
100	m_1	$m_0 - m_1$			
200	m_2	$m_0 - m_2$			
300	m_3	$m_0 - m_3$			
400	m_4	$m_0 - m_4$			
500	m_5	$m_0 - m_5$			
1000	m_6	$m_0 - m_6$			

4. Значения убыли массы Δm для температур 100, 200, 300, 400 и 500°C последовательно подставляют в уравнение

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{18 \cdot n}{M + 18 \cdot n},$$

в котором M – молярная масса безводного сульфата меди, и находят значение n – количество молекул воды, которое теряет кристаллогидрат при нагревании до соответствующей температуры – 100, 200, 300, 400 или 500°C, соответственно. Значения n могут быть не только целыми, но и дробными.

5. На основании полученного значения n при температуре 500°C необходимо сделать вывод о количестве молекул воды в формуле исходного кристаллогидрата и записать, в качестве одного из результатов работы, итоговую формулу кристаллогидрата в виде $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом предполагается, что при нагревании до 500°C кристаллогидрат полностью теряет воду и образуется безводная соль.

6. Используя значения массы образца при 500°C (m_5), проводят расчёт, подтверждающий, что при нагревании до температуры 1000°C происходит разложение сульфата меди до оксида меди CuO . Исходя из значения m_5 , рассчитывают теоретическое значение массы CuO , сравнивают его с m_6 (экспериментальным значением массы образца при 1000°C), рассчитывают относительное отклонение (в %) между теоретическим и экспериментальным значениями массы образца при 1000°C.

7. По данным таблицы 2 строят график зависимости массы образца (столбец 2) от температуры (столбец 6). По графику определяют количество ступеней дегидратации кристаллогидрата и количество молекул воды, соответствующих каждой ступени, формулируют соответствующий вывод.

Пример вывода, сделанного на основании анализа графика: «Для данного кристаллогидрата характерны две ступени дегидратации. Большая часть воды – примерно четыре молекулы – «уходит» в интервале от 100 до 200 градусов Цельсия. В интервале от 200 до 300 градусов масса образца практически не изменяется. Затем ещё одна молекула воды уходит в интервале от 300 до 400°C. Уменьшение массы образца в интервале от 500 до 1000°C объясняется разложением безводной соли до соответствующего оксида металла».

Контрольные вопросы:

1. Понятие температуры. Шкалы температур.
2. Термо-ЭДС. Термopара. Важнейшие термopары, их состав и параметры. Какая термopара использовалась в Вашей лабораторной работе? Почему в данном приборе используется именно такая термopара?

3. Дериватограф: устройство, принцип работы, области применения.
4. Опишите, как с помощью термопары осуществляется определение температуры в градусах Цельсия.
5. Классификация методов термического анализа.
6. Области применения термических методов.
7. Приведите примеры, поясняющие, каким образом термические методы могут использоваться для анализа химического состава образцов.
8. Что представляет собой термогравиметрия? Какую информацию можно получить с помощью этого метода?
9. В чём заключается метод дифференциального термического анализа?
10. Опишите метод термометрического титрования. В каких координатах изображают термотитриметрические кривые?
11. Кратко изложите сущность следующих методов: энтальпиметрия, дилатометрия, катарометрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. Глава 14. Термические методы. – М.: Высш. шк., 2000. – С. 387-397.
2. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2008. – С. 117-120, 520-521.
3. *Коляда С.А.* Дифференциальный термический анализ. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 1997. – 28 с.
4. *Жарский И.М., Новиков Г.И.* Физические методы исследования в неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 272 с.
5. *Федоров Н.Ф., Туник Т.А.* Лабораторный практикум по физической химии силикатов. – Л.: ЛГУ, 1987. – 188 с.