

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

БЛОХИН А.В.

**КУРС ЛЕКЦИЙ
В 2-Х ЧАСТЯХ
ПО СПЕЦИАЛЬНОМУ КУРСУ**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.**

**РАЗДЕЛ 1.
ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ.**

**ЧАСТЬ 1.
ТЕРМОМЕТРИЯ.**

**Минск
2006**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

РАЗДЕЛ 1. ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ.

Специальный курс «Основы термохимии» (всего 64 учебных часа, из них лекции – 34 ч, семинары – 6 ч, лабораторные занятия – 24 ч) предназначен для студентов 4-го курса химического факультета по специальности G 31 05 01 – 01-химия, специализация «Физическая химия», и читается в 7-м семестре (форма отчетности – экзамен).

Цель курса: изучение основ современных методов и средств измерения температуры и проведения термохимического эксперимента; изучение принципов построения калориметрической аппаратуры, использования различных термометров и калориметров для решения научных и практических задач, методики проведения калориметрических опытов и обработки их результатов.

В настоящее время, когда активно разрабатываются национальные энергосберегающие программы, нацеленные на ликвидацию непроизводительных потерь и повышение эффективности использования энергоресурсов, когда в сферу современного производства вовлекается все большее число новых материалов, особо возрастает роль физико-химических и термохимических методов исследования веществ. Эти методы позволяют измерять энергетические характеристики соединений и различных процессов их превращения, необходимые для создания наиболее экономичных технологических схем. Потребность современной науки и производства в термохимических данных очень велика и постоянно возрастает, а масштабы ведущихся термодинамических исследований все еще недостаточны.

Основным экспериментальным методом термохимии остается калориметрия, т.е. прямое измерение количества теплоты, сопровождающей химическую реакцию или какой-либо иной процесс. Важнейшим элементом при калориметрических измерениях является измерение температуры, которое чаще всего и определяет точность эксперимента. Поэтому при изложении основ термохимии необходимо уделять большое внимание не только методам калориметрии, но и методам измерения температуры в той мере, в какой это связано с задачами калориметрического эксперимента. Специальный курс включает в себя не только обзор современных экспериментальных методов термометрических и калориметрических измерений, ведущихся в мире, но и рассматривает различные области применения термохимических данных в области химической технологии, физико-химии органических веществ, минералов, неорганических веществ и полимеров.

Специальный курс «Основы термохимии» непосредственно связан с общим курсом «Физическая химия» и другими специальными курсами специализации «Физическая химия», необходим студентам 4-го и 5-го курсов для качественного проведения научных исследований при выполнении курсовых и дипломных работ.

ВВЕДЕНИЕ.

Термохимия — раздел физической химии, задача которого состоит в определении тепловых эффектов химических процессов и установления закономерностей в их величинах. Основной целью получения термохимических данных является использование их в расчетах, необходимых для решения многих вопросов теоретической и прикладной химии. Круг этих вопросов очень широк и постоянно меняется во времени.

Основным экспериментальным методом термохимии остается **калориметрия**, т.е. прямое измерение количества теплоты, сопровождающей химическую реакцию или какой-либо иной процесс. Важнейшим элементом калориметрических измерений является измерение температуры, которое чаще всего и определяет точность эксперимента. Поэтому при изложении основ термохимии необходимо уделять время не только методам калориметрии, но и методам измерения температуры (в той мере, в какой это связано с задачами калориметрического эксперимента).

В развитии термохимии обычно выделяют четыре основных периода:

1. Начальный период (с середины XVIII в. до 40-х годов XIX в.). Это период начала термохимических измерений работами Ломоносова, Блэка, Рихмана, Лавуазье и т.д. Хотя на качественном уровне связь между химическими и тепловыми явлениями была известна задолго до этого периода, именно в это время были заложены основы количественного измерения тепловых величин. Первый калориметр (прибор для измерения теплоты) был построен Блэком в середине XVIII в. Именно им были выполнены первые измерения теплостойкости веществ, а также теплот испарения и плавления. В конце XVIII в. Лавуазье и Лаплас уже определяли теплоты химических реакций (например, горения угля и серы) в ледяном калориметре. В начальный период были впервые измерены многие термохимические величины: скрытые теплоты, теплостойкости, теплоты растворения, сгорания. В этот период изучались преимущественно простые системы, а сами исследования не носили систематического характера и не были точными. Однако именно в этот период была заложена основа для открытия закона сохранения энергии в применении к химическим процессам.

2. Второй период (с 40-х годов XIX в. до приблизительно 1910 года). Это период становления термохимии как науки, чему способствовало два важных события: формулировка Г.И. Гессом в 1840 году фундаментального закона термохимии — *закона постоянства сумм тепла*, и формулировка и развитие Ю. Томсеном и М. Бертло *принципа максимальной работы*. Закон Гесса дал возможность определять тепловые эффекты химических реакций косвенным путем, что дало мощный толчок развитию термохимии.

Принцип максимальной работы был впервые выдвинут Томсеном в 1853 году в виде следующих положений:

- 1) сродство двух тел проявляется в их способности к прямому соединению; при этом выделяется определенное количество теплоты, пропорциональное сродству этих тел;
- 2) количество теплоты, выделившейся при химической реакции, может служить мерой химической силы.

Принцип максимальной работы в формулировке Бертло звучит так: «Всякое химическое превращение, происходящее без вмешательства внешней энергии, стремится произвести тела или системы тел, образование которых сопровождается выделением максимального количества теплоты». Выдвинутый Томсеном и Бертло принцип, как ожидалось, позволит решить важнейший вопрос о способности тех или иных веществ реагировать между собой и в течение десятилетий направлял деятельность многих химиков. Казалось, что именно через измерение теплот и можно решить важнейший вопрос о способности тех или иных веществ реагировать между собой.

К концу XIX века был накоплен огромный экспериментальный материал, охватывающий почти все наиболее известные в то время классы соединений, и были опубликованы первые справочники по термохимии:

Thomsen J. Thermochemisch Untersuchungen. Leipzig, 1882-1886;

Лугинин В.Ф. Описание различных методов определения теплот сгорания органических соединений. М., 1894.

3. Третий период (от 1910 года до середины 1930-х годов). Для этого времени характерно установление тесной связи между термохимией с калориметрией в качестве основного экспериментального метода и другими направлениями химической термодинамики, прежде всего экспериментальными исследованиями химических равновесий. Огромное влияние на становление этой взаимосвязи оказало открытие В. Нернстом *теплового закона*. Интерес к термохимическим исследованиям снова возрос, поскольку развитие учения о химическом равновесии позволило с новых позиций подойти к вопросу о химическом родстве, т.е. о способности веществ вступать в те или иные химические реакции. Равновесие любой химической реакции стало возможным изучать через измерение тепловых величин:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a,$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ.$$

Зная энтальпию и энтропию реакции, можно не только установить направление протекания процесса, но и равновесные концентрации участников реакции при заданных условиях. Таким образом, идеи, выдвинутые Томсеном и Бертло, нашли более строгое выражение: тепловой эффект реакции является мерой химического родства лишь при абсолютном нуле

Именно в этот период был сформулирован *постулат Планка* (или третий закон термодинамики): «При абсолютном нуле энтропия правильно образованного индивидуально-кристаллического вещества равна нулю», что позволило определять абсолютные значения энтропий веществ на основе термохимических измерений:

$$S(T) = \int_0^{T_1} \frac{C_{p1}}{T} dT + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \dots + \int_{T_n}^T \frac{C_{pn}}{T} dT,$$

где T_1 и ΔH_1 — температура и теплота фазового перехода (твердофазный переход, плавление, сублимация, испарение).

Интерес к термохимическим исследованиям возрос и в связи с экспериментальной проверкой нового теплового закона: например, путем сравнения значений энтропии, полученных на основе спектроскопических и калориметрических данных. Оказалось, что для правильно образованных кристаллических веществ постулат Планка всегда выполняется. Расхождение же в значениях энтропии газообразных веществ, полученных разными способами, свидетельствует о существовании некоторой неупорядоченности в твердой фазе (фазах), сохраняющейся вплоть до абсолютного нуля.

4. Четвертый период (с середины 1930-х годов до настоящего времени). Это период развития и совершенствования современных прецизионных термохимических методов, для которого также характерен строгий термодинамический подход к исследованиям. Начало периода связано с резким повышением точности измерения температуры и электрических величин — основных параметров, определяющих точность калориметрических измерений. Для современного этапа развития термохимии характерно создание специальной промышленности, выпускающей прецизионную калориметрическую аппаратуру высокой степени автоматизации. Установление тесной связи между наукой и промышленностью привело к тому, что в США, Франции, Японии, России и т.д. уже

сейчас серийно выпускаются приборы, не уступающие по точности лучшим лабораторным образцам, созданными учеными.

Так, например, идеи, заложенные в калориметрах Тиана-Кальве (в них измеряемой величиной является не общее количество теплоты, а тепловая мощность, фиксируемая высокочувствительной термобатареей) привели к развитию микрокалориметрии. Сейчас калориметры Кальве (или микрокалориметры) выпускаются во Франции («Сетарам»), Швеции, России. Благодаря высокой чувствительности и практически неограниченной продолжительности опыта эти приборы нашли широкое применение при измерении малых тепловых эффектов и теплот медленных процессов, что имеет огромное значение для изучения, например, биохимических процессов и превращений в макромолекулах.

Другой пример – внедрение в практику приборостроения метода непрерывного нагрева, предложенного в середине 30-х годов XX века, Сайксом и Мозером для измерения теплоемкостей веществ при высоких температурах. Эти калориметры позволили упростить и ускорить (хотя и с некоторой потерей точности) измерение истинной теплоемкости по сравнению с классическими приборами, основанными на принципе периодического ввода энергии. Дифференциальные сканирующие калориметры, реализующие метод непрерывного нагрева, выпускаются серийно и в разных конструктивных вариантах в США, Японии, Франции и т.д. Непосредственно в термохимии ДСК применяются преимущественно для измерения теплоемкости при высоких температурах (как правило, выше 300 К), определения теплот фазовых переходов и теплот некоторых реакций, нахождения чистоты образца (суммарного содержания примесей в образце) по понижению тройной точки.

Задачи, которые решает современная термохимия, весьма разнообразны. Остановимся на некоторых из них. Наиболее общей для термохимии проблемой является *изучение термодинамического равновесия методами калориметрии*. Это очень важная область применения термохимических данных. Своеобразие термодинамического подхода состоит в том, что он дает возможность через измерение (определение) величин $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и S° калориметрическими или иными методами детально исследовать химическое равновесие в различных системах, не прибегая к прямому измерению констант равновесия K_p (что не всегда возможно). Термодинамический анализ химических систем чаще всего проводят на базе уравнения

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right).$$

Термодинамический анализ помогает выяснить, каковы условия получения того или иного продукта, какие реакции неосуществимы и, наоборот, какие реакции могут быть наиболее перспективны. Результатом такого анализа реагирующих систем является расчет максимального выхода продукта и определение оптимальных условий, при которых можно достичь этого выхода. При планировании и совершенствовании химического производства термодинамический анализ является необходимым и совершенно естественным этапом.

Однако чтобы термодинамический анализ имел смысл, необходимо довольно точно оценивать значения констант равновесия, погрешность которых зависит от точности определения энтальпий и энтропий рассматриваемых реакций. В таблице 1 представлены ошибки в значениях K_p , возникающие из-за ошибок в определении энтальпии реакции (принимается, что ошибка в определении энтропии реакции равна нулю). Видно, что даже такая довольно грубая прикидка свидетельствует о том, что для термодинамического анализа необходимы очень точные данные. Так, например, погрешности определения энтальпий сгорания веществ не должны превышать 0.01-0.02 %. Современ-

ная калориметрия может обеспечить такую точность измерения при использовании высокоточной аппаратуры и достаточном внимании к химической части эксперимента.

Таблица 1. Относительные ошибки в K_p , вызываемые погрешностями в определении $\Delta_r H^\circ$.

Погрешность в $\Delta_r H^\circ$, $s(\Delta_r H^\circ)$, кДж	Погрешность в K_p , %		
	298 К	500 К	1000 К
0,4	17	10	5
1,2	50	30	15
2,1		50	25
4,2			50

В общем случае термохимический эксперимент можно представить состоящим как бы из двух частей, каждая из которых является принципиально важной. Одна из них – *калориметрическая* – имеет задачей точное измерение энергии, полученной калориметром в результате проведенной в нем реакции и процесса. Эта проблема решается путем использования оптимальной конструкции прибора и применения высокоточных средств измерения. Вторая часть термохимического эксперимента может быть условно названа *химической*. Ее задача – точное описание начального и конечного состояний системы в калориметрическом опыте, удовлетворяющее требуемой точности измерений. Теплоты всех побочных процессов (а они всегда присутствуют в калориметрическом опыте) должны быть учтены по возможности максимально тщательно.

Контроль за начальным состоянием системы чаще всего сводится к контролю чистоты исследуемых образцов, что не всегда просто реализовать на практике. Например, при прецизионном определении энергии сгорания большинства органических C,H,O,N –содержащих соединений в принципе требуется, чтобы содержание исследуемого вещества в образце было не ниже 99,99 %, а если оно все-таки ниже (но не намного), то все примеси должны быть идентифицированы и количественно охарактеризованы. На практике же оказывается, что среди тысяч уже исследованных соединений только десятки полностью удовлетворяют этому требованию. Осложняет ситуацию и то, что вещества, которые в наибольшей степени интересуют современную науку и технологию, являются новыми соединениями, которые нередко имеются в очень малых количествах или способы очистки и контроля чистоты которых на данном этапе недостаточно удовлетворительны. Таким образом, в термохимических исследованиях особое внимание уделяется тщательной очистке (ректификацией, зонной плавкой, кристаллизацией из расплава, препаративной хроматографией) и количественному определению чистоты образцов (криометрией, хроматографией, определением воды по Фишеру, реже методами ЯМР и ИК-спектроскопии).

Еще более сложная проблема – надежное описание конечного состояния системы. При измерении в калориметре теплового эффекта химической реакции должна быть полная уверенность, что она протекает однозначно. Все побочные процессы должны быть тщательно исследованы, а их влияние учтено. Например, особое значение при определении энергии сгорания органических соединений имеет анализ продуктов сгорания на диоксид углерода с относительной погрешностью 0,01 %. Данный анализ позволяет сводить материальный баланс по углероду с высокой точностью и если найденное количество CO₂ в пределах 0,01 % совпадает с теоретическим, то вопрос о полноте сгорания образца можно считать решенным.

Сказанное выше в полной мере относится и к термохимическим исследованиям неорганических веществ, свойства которых нередко существенно зависят от вида и ко-

личества примесей в изучаемых образцах. Нередко добавляется еще и необходимость фазового анализа твердых веществ.

Сложности проведения прецизионных термохимических исследований приводят к тому, что число исследованных веществ к настоящему времени не так уж и велико. В связи с этим реальные возможности термодинамического анализа химических систем часто бывают ограничены недостаточностью имеющейся базы надежных термохимических данных. Поэтому *получение и накопление необходимых термохимических величин остается одной из основных задач современной термохимии.*

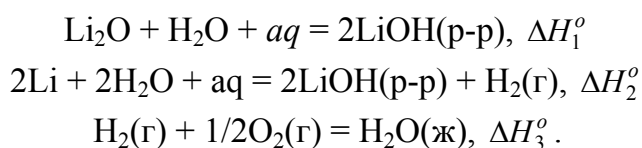
В связи с отмеченным вполне естественно развитие в термохимии расчетных методов, позволяющих вычисление термохимических величин (прежде всего энтальпий образования) на базе установленных закономерностей в этих величинах. Особенно интенсивно развиваются расчетные методы в *термохимии органических соединений*, где для более точного установления зависимости стандартных энтальпий образования веществ от их строения в настоящее время используются схемы, позволяющие дифференцировать фрагменты молекул в зависимости от их окружения. Выражение энтальпии образования с высокой точностью по аддитивным схемам через структурные фрагменты молекул возможно только при достаточно полном учете окружения атомов (если предполагается аддитивность вкладов атомов) или связей (если предполагается аддитивность вкладов связей). Эмпирический подход к установлению связи между строением органических соединений и их энтальпиями образования получил свое дальнейшее развитие в молекулярной механике. Термин «молекулярная механика» используется для метода, связывающего энергию молекул с их геометрией и силовыми постоянными и позволяющего производить расчет как энтальпий образования веществ, так и геометрических параметров их молекул. В отличие от обычных аддитивных схем методы молекулярной механики кроме инкрементов связи учитывают эффекты растяжения связей, деформацию валентных и торсионных углов и т.д. Точность расчетных методов в применении к различным классам веществ определяется в основном количеством и точностью имеющихся экспериментальных данных.

В отличие от органических соединений, в *термохимии неорганических соединений* экспериментальное определение термохимических величин является доминирующим. Метод определения энергий сгорания (для получения стандартных энтальпий образования) применяется как для органических, так и для неорганических веществ. Хотя основным направлением этого метода является сжигание в сжатом кислороде, правильнее было бы говорить о калориметрии сжигания в бомбе, имея в виду использование и других окислителей, таких как хлор или фтор. В последнее время, например, стало развиваться направление, получившее название «фторная калориметрия». Как более сильный окислитель, фтор может количественно реагировать со многими соединениями, которые не реагируют или почти не реагируют с кислородом. Например, при сжигании карбидов бора и других боридов в кислороде образуется стеклообразный оксид бора, препятствующий полному сгоранию образцов. При сжигании же этих веществ в атмосфере фтора образуется газообразный фторид бора и реакция легко проходит до конца. К основным сложностям фторной калориметрии относят технику работы с самим фтором (чистота фтора, подбор коррозионноустойчивых материалов) и необходимость учета побочных реакций, возможность протекания которых существенно возрастает по сравнению с сжиганием веществ в кислороде.

В целом в термохимии очень большое значение имеет точное установление термохимических величин для некоторых принципиально важных соединений. Это так называемые «ключевые величины» – такие значения термохимических свойств, которые особенно часто используются для расчета других величин. Заложенные в «ключевых величинах» ошибки неизбежно входят в рассчитанные на их основе величины и таким об-

разом как бы «расползаются» по всей системе термодинамических данных. В термодинамике органических соединений такими ключевыми величинами являются стандартные энтальпии образования диоксида углерода и воды (необходимы для расчета энтальпий образования практически всех исследуемых соединений). Для элементоорганических величин этих значений недостаточно и необходимы стандартные энтальпии образования, например, B_2O_3 – для борорганических, фтористоводородной кислоты – для фторорганических, диоксида кремния – для кремнийорганических соединений. Тот же подход существует и в термодинамике неорганических соединений: чтобы знать, например, энтальпии образования боридов, недостаточно измерить их энтальпии сгорания в кислороде или фторе, необходимо знать еще энтальпии образования оксида или фторида бора. В целом при исследовании каких-то классов соединений почти всегда необходимо иметь ряд «ключевых» величин. Такими величинами являются стандартные энтальпии образования оксидов почти всех элементов, а в некоторых случаях их хлоридов или фторидов (хлорная и фторная калориметрия).

Однако наиболее общим методом определения термодинамических свойств неорганических соединений является измерение теплот растворения и теплот реакций в водных растворах. Это одна из самых старых термодинамических методик, однако из-за простоты и универсальности ее значение до сих пор не уменьшается. Для оксидов, например, схема определения стандартных энтальпий образования состоит в растворении в воде (или в кислоте, чаще всего в растворе плавиковой кислоты, нередко при повышенных температурах) металла и соответствующего оксида, взятых в таких количествах, чтобы конечные продукты (раствор гидроксида или соли) были идентичными. Так, например, для Li_2O



Алгебраическое суммирование этих трех реакций дает стандартную энтальпию образования Li_2O :

$$\Delta_f H^o = -\Delta H_1^o + \Delta H_2^o + \Delta H_3^o.$$

Сходные схемы нетрудно составить для определения стандартных теплот образования солей, кислот, гидроксидов и т.д. Хотя этот путь выглядит сложнее, прямое окисление во многих случаях не позволяет провести точное измерение термодинамических величин из-за образования смесей оксидов, других побочных реакций или слишком большой продолжительности эксперимента (медленное окисление).

Кроме использования в расчетах по закону Гесса, теплоты растворения и реакций в водных растворах представляют интерес и сами по себе как величины, связанные с энергией кристаллической решетки, а также непосредственно используемые в технологических расчетах.

Следует отметить, что поскольку в основе термодинамических расчетов лежат величины при температуре, принятой в настоящее время за «стандартную» (298,15 K), то исследования, проводимые при комнатных и более низких температурах, до сих пор преобладают в термодинамике. Однако многие реакции протекают только при высоких температурах, а для технологических расчетов необходимо знать также температурную зависимость величин $\Delta_f G$, $\Delta_f H$ и $\Delta_f S$, что вызывает необходимость проведения и высокотемпературных термодинамических измерений. Эти исследования становятся систематическими примерно с середины 30-х годов XX века и развиваются в основном по двум направлениям.

Одно из них – изучение свойств индивидуальных веществ при высоких температурах (выше 300 K), в особенности измерение теплоемкости и исследование высокотем-

пературных фазовых переходов. Ранее других для решения этих задач начали применять метод смешения, позволяющий определять среднюю теплоемкость. Наиболее удобными оказались массивные, или анероидные, калориметры, в которых калориметрическая жидкость заменена металлом, имеющим хорошую теплопроводность. Современные массивные калориметры используются в интервале от 300 К до 3000 К. Для измерения истинной теплоемкости при высоких температурах могут использоваться адиабатические калориметры с периодическим вводом теплоты, снабженные большим числом тщательно регулируемых оболочек. Однако из-за экспериментальных сложностей подобные измерения довольно редки, а температурный интервал их намного ниже, чем для массивных калориметров, и обычно не превышает 800 – 1000 К. В настоящее время чаще всего для измерения истинной теплоемкости веществ при температурах выше 300 К используют сканирующие калориметры, реализующие метод непрерывного нагрева и позволяющие проводить исследования до 1000 – 1200 К.

Второе направление – определение теплот химических реакций и процессов при высоких температурах. Для этих целей могут использоваться калориметры протока (калориметры, снабженные каталитическими камерами), предназначенные для исследования реакций, протекающих в газовой фазе над катализатором. С помощью таких калориметров были определены теплоты хлорирования, бромирования, гидрогенизации многих органических соединений. Основными проблемами проведения высокотемпературных исследований являются поддержание высокой температуры в зоне реакции и тщательное измерение вводимой энергии, которая иногда в 15-20 раз превышает измеряемую теплоту реакции. Для решения этих задач конструируются специальные реакционные камеры, нагреватели и микроречи. Особое место в высокотемпературных измерениях занимает калориметрия растворения, в которой принципиальное значение имеет подбор подходящего растворителя. В качестве калориметрической жидкости может использоваться жидкое олово (однако область их применения ограничена металлическими системами, образующими растворимые в олове сплавы – например, меди, серебра, золота), расплавленные смеси окислов (например, $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_3$). Калориметры с расплавленными смесями окислов успешно применяются для определения теплот образования многих неорганических соединений (в России, США, Японии). Проблема измерения весьма небольших эффектов растворения при высоких температурах решается обычно использованием прецизионных микрокалориметров.

Интересным направлением современной термохимии является изучение полимеризационных процессов (это направление интенсивно развивается в связи с бурным развитием химии полимеров). В принципе теплоты полимеризации можно рассчитывать по закону Гесса на основе теплот сгорания мономера и полимера. Однако, во-первых, теплоты полимеризации примерно на 2 порядка меньше, чем теплоты сгорания, и поэтому непосредственное измерение этих величин обеспечивает большую точность, чем вычисление их по разности двух больших чисел. Во-вторых, экспериментальное определение теплот сгорания ряда веществ, например галогенсодержащих, связано с известными затруднениями и не обеспечивает требуемой точности. Более того, непосредственное определение теплот полимеризации позволяет также изучать кинетику полимеризационных процессов по скорости тепловыделения.

Все области использования термохимических данных трудно перечислить. Одной из главных прикладных задач в термохимии всегда было определение энергии сгорания топлива. Как контроль теплотворной способности топлива эта задача носит в последнее время не столько научный, сколько прикладной характер. Калориметры, предназначенные для этой цели, имеются в заводских лабораториях при крупных химических производствах, на тепловых электростанциях и т.д. В научном же плане эта задача связывает-

ся главным образом с проблемой поиска, прогнозирования и исследования новых видов высокоэнергетического топлива.

Большой интерес вызывает в последнее время изучение специфических связей в биологически важных соединениях, с чем связаны задачи определения теплот биохимических реакций; исследования тепловых эффектов, сопровождающих конформационные превращения в макромолекулах и т.д.

Из частных задач, решаемых современной термохимией, интересна проблема аккумуляции энергии (создания химических аккумуляторов энергии). Для солнечных электростанций, например, система теплового аккумуляирования является одним из основных элементов, обеспечивающих их нормальную работу. Аккумуляирование энергии может проводиться просто путем нагрева индивидуального вещества (изменение энтальпии при нагреве), или за счет осуществления фазовых переходов в прямом и обратном направлениях, или за счет химической реакции, обратимой при определенных условиях. Термохимия дает возможность провести термодинамический анализ ряда реакций, перспективных для аккумуляирования. Анализ заключается в нахождении температурной зависимости изменения энергии Гиббса и расчете энергоемкости реакций. Температура конверсии (температура обращения равновесия для процесса) находится как температура, при которой $\Delta_r G = 0$.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Колесов В. П. Основы термохимии. М., 1996.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.. Термохимия, ч. 1 и 2. М., 1966.
3. Куинн Т. Температура. М., 1985.

Дополнительная

4. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М., 1989.
5. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.

ОСНОВЫ ТЕРМОМЕТРИИ

Обычно калориметрический процесс проводят в специальном приборе — калориметре и о количестве выделившейся или поглощенной теплоты судят по изменению температуры ΔT в результате процесса. Точность измерения температуры часто в основном определяет и точность измерения тепловых эффектов. Поэтому в первой части спецкурса будут рассмотрены принципы, методы и средства измерения температуры. Следует отметить, что принципы и проблемы термометрии интересуют не только термохимиков, поскольку по оценкам специалистов примерно 30% всех измерений физических величин составляют именно измерения температуры.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Термометрия – это раздел прикладной физики, задачами которого являются изучение основ и разработка методов измерения температуры. Термометрия тесно связана с метрологией, одной из задач которой является обеспечение единства температурных измерений, что осуществляется путем установления единых температурных шкал и методов их передачи.

Измерение температуры является важнейшим элементом калориметрических экспериментов, при этом приходится иметь дело со следующими термометрическими задачами:

- 1). Измерение действительного значения температуры в общепринятой температурной шкале (например, при отнесении измеренного теплового эффекта к определенной температуре).
- 2). Измерение разности температур $t_2 - t_1$ в общепринятой температурной шкале (например, при измерении истинной теплоемкости).
- 3). Измерение разности температур в условных единицах, пропорциональных температуре. Такими единицами могут быть единицы сопротивления (или напряжения) при использовании термометров сопротивления (или термопар) или же «условный градус» для некоторых типов ртутных термометров. Эта задача встречается, например, при использовании калориметров переменной температуры, в которых сравниваются в аналогичных условиях неизвестное и известное количество энергии (так называемый сравнительный метод).

Сформулированные задачи имеют множество аспектов, главный из которых – точность измерения. Задача отнесения («привязки») результата к температурной шкале успешно решается во всех случаях, если погрешность измерения температуры не превышает $0,01^\circ\text{C}$. При измерении разности температур $t_2 - t_1$ погрешность полученного результата часто всецело зависит от ошибки измерения этой разности (например, в адиабатической калориметрии при измерении теплоемкости), поэтому требуется выполнять измерение температуры с предельно возможной точностью. При измерении разности температур в условных единицах необходимо, чтобы принятая условная единица была с достаточной точностью пропорциональна температуре в конкретных опытах. Не менее важны высокая стабильность и чувствительность термометра.

Экспериментальная термохимия, как правило, начинается с изучения основ термометрии (в том плане, которые необходимы при работе в области калориметрии). Поэтому в первой части курса будут рассмотрены общие основы измерения температуры и отдельно рассмотрены наиболее распространенные и используемые в калориметрических экспериментах виды термометров: ртутные термометры, термометры сопротивления, термопары, кварцевые термометры

2. ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Температура – это величина, характеризующая состояние теплового равновесия. Под тепловым равновесием двух систем, находящихся в тепловом контакте, подразумевается отсутствие направленной теплопередачи от одной системы к другой. Действительно, из опыта известно, что если привести в контакт две системы, имеющие разные температуры, то между ними будет происходить теплообмен. Теплота от горячего тела переходит к менее нагретому и в результате температуры тел выравниваются. При этом достигается тепловое равновесие. Итак, для того чтобы объективно судить о том, какое из двух тел имеет более высокую температуру, достаточно привести их в тепловой контакт и определить направление теплообмена.

Нулевой закон термодинамики: Если система A находится в равновесии с системой C , а также система B находится в равновесии с системой C , то системы A и B также находятся в тепловом равновесии:

$$\text{если } A \Leftrightarrow C \text{ и } B \Leftrightarrow C, \text{ то } A \Leftrightarrow B.$$

Нулевой закон термодинамики дает принципиальную возможность измерения температуры различных тел путем приведения их в тепловое равновесие с термометром, по показаниям которого можно судить о температуре. Отметим, что температура, как параметр состояния, имеет ряд особенностей, которые затрудняют ее измерение. Все свойства равновесных систем можно разделить на экстенсивные и интенсивные. Если разделить систему на две части, то объем каждой части будет пропорционален количеству вещества, находящемуся в нем. Объем является экстенсивным параметром. Однако температура каждой части осталась такой же, как и в начальной системе. Температура — интенсивный параметр. Отличие экстенсивных от интенсивных параметров заключается в том, что экстенсивные подчиняются закону сложения (аддитивности). Именно на этом законе основан способ измерения экстенсивных параметров. Если в комнате 100 м^3 , то это значит, что 1 м^3 сто раз укладывается в объем комнаты. Говорить же о том, сколько раз одна температура укладывается в другой, бессмысленно.

Вторая особенность температуры заключается в том, что она не может быть измерена непосредственно. Ее измеряют, как правило, посредством определения какой-либо физической величины (например, объема ртути, давления газа и т.д.), однозначно связанной с температурой. Поэтому всегда надо знать уравнение, связывающее температуру с измеряемой экстенсивной величиной.

3. ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ.

Все физические величины определенным образом зависят от температуры, но это не означает, что все эти величины пригодны для измерения температуры. Для этой цели должны выполняться следующие требования:

- данная величина должна зависеть только от температуры и практически не зависеть от других факторов (давления, излучения и т.д.);
- эта величина должна быть непрерывной и монотонной функцией температуры;
- температурный коэффициент этой величины должен быть достаточно велик, чтобы обеспечить точное измерение температуры;
- измерение этой величины должно быть по возможности простым и доступным.

Величины, которые используются для измерения температуры, называются *термометрическими параметрами*. Оказывается, что в природе нет ни одного параметра, который бы в полной мере удовлетворял этим требованиям, поэтому нет и универсального термометра для измерения температуры от 0 К до тысяч К .

Наиболее часто в качестве термометрических параметров используются следующие:

- объем жидкости или газа (стеклянно-жидкостные термометры и газовые термометры постоянного давления);
- давление газа (газовые термометры постоянного объема и конденсационные термометры, в которых температура определяется на основании температурной зависимости давления насыщенного пара $P_{\text{нас.}} = f(T)$);
- электрическое сопротивление металлов или полупроводников (термометры сопротивления);
- термоэлектродвижущая сила (термопары);
- плотность (интенсивность) энергии излучения (оптические пирометры).

Однако даже эти немногие перечисленные параметры не удовлетворяют полностью указанным требованиям и не во всей области температур. Каждая из упомянутых величин может применяться в качестве термометрического параметра лишь в определенном температурном интервале.

Гораздо реже используемыми термометрическими параметрами являются:

- интенсивность электрических флуктуаций (термошумовые термометры);
- скорость звука в газе (акустический термометр);
- частота колебаний в кварцевой пластинке (кварцевый термометр);
- магнитная восприимчивость парамагнетика (магнитный термометр, применяемый при сверхнизких температурах – ниже 1 К)
- уширение спектральных линий и т.д.

Рассмотрение этих специфических методов измерения температуры выходит за рамки задач данного курса.

4. ПОСТРОЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ.

То, что температура не может быть измерена непосредственно, а только через другую величину, требует введения температурной шкалы и определение величины одного градуса. При этом оказывается, что температурная шкала может быть выбрана произвольным образом. Рассмотрим количественное определение двух шкал, основанных на двух реперных точках и на одной реперной точке, соответственно. В качестве примера возьмем ртутный термометр, в котором термометрическим параметром является объем ртути. В последовательном ряду температур выберем две реперные точки t_1 и t_2 , которым припишем определенные, хотя и произвольные величины, выраженные в градусах. Этим температурам соответствуют объемы ртути V_1 и V_2 . Для измерения температуры необходимо знать зависимость $t = f(V)$. Но для определения функции в явном виде нужно заранее уметь измерять температуру — возникает противоречие. Единственный выход — принять произвольный выбор функции $t = f(V)$. Наиболее простой зависимостью является линейная. Исторически всем термометрическим параметрам заранее приписывалась линейная зависимость от температуры.

Допустим, что

$$t = kV + a. \quad (4.1)$$

Значение постоянных k и a можно найти из системы уравнений:

$$\begin{aligned} t_1 &= kV_1 + a, \\ t_2 &= kV_2 + a. \end{aligned}$$

Тогда

$$k = \frac{(t_2 - t_1)}{(V_2 - V_1)},$$

$$a = t_1 - kV_1 = t_1 - \frac{(t_2 - t_1)}{(V_2 - V_1)} \cdot V_1.$$

Следовательно,

$$t = t_1 + \frac{(t_2 - t_1)}{(V_2 - V_1)} \cdot (V_t - V_1). \quad (4.2)$$

Ур-е (4.2) является уравнением температурной шкалы данного термометра. Примером шкалы, построенной на двух реперных точках, является шкала Цельсия (1742 г.). В этой шкале t_1 приписана температура плавления льда 0°C ; t_2 соответствует температуре кипения воды при 1 атм — 100°C . Ур-е температурной шкалы Цельсия имеет вид

$$t = \frac{100}{V_{100} - V_0} (V_t - V_0). \quad (4.3)$$

В шкале Фаренгейта (1724 г.) точка t_1 соответствовала также температуре плавления льда, но ей было приписано значение 32°F , а точке t_2 была приписана температура человеческого тела — 96°F . Ур-е шкалы Фаренгейта имеет вид:

$$t (^\circ\text{F}) = 32 + \frac{64}{V_{96} - V_{32}} \cdot (V_t - V_{32}). \quad (4.4)$$

Можно построить температурную шкалу и на основании лишь одной реперной точки. Например, шкала Бойля-Реомира — также предполагается, что $t = kV + a$. Определяют V_1 при реперной температуре t_1 . Далее принимают, что $k = n/V_1$, где n — произвольное постоянное число. Тогда при t_1 ур-е (4.1) принимает вид

$$t_1 = kV_1 + a = n + a,$$

откуда $a = t_1 - n$. Тогда

$$t = kV + a = \frac{n}{V_1} \cdot V + t_1 - n = t_1 + n \cdot \left(\frac{V}{V_1} - 1 \right),$$

$$t = t_1 + n \cdot \frac{V_t - V_1}{V_1}. \quad (4.5)$$

В принципе, измерение температуры должно быть в этом случае более точным по сравнению со шкалами Цельсия и Фаренгейта, так как здесь не требуется определять объем ртути либо при 100°C , либо при 96°F . Ур-е (4.5) более точно, поскольку отсутствуют погрешности, связанные с определением объема при другой температуре.

Из сказанного следует, что для измерения температуры необходимо построить температурную шкалу, а также определить величину одного градуса. Как выбирают, например, величину одного градуса по шкале Цельсия? — Погружают ртутный термометр поочередно в ванну с таящим льдом (температура равновесия между льдом и водой), а затем в ванну с кипящей водой (температура равновесия между водой и паром). На капилляре термометра делают две отметки V_1 и V_2 , а затем весь интервал между отметками делят на сто равных частей и получают величину одного градуса. Доли градуса получают делением интервала, соответствующего одному градусу, на необходимое число равных частей.

Отметим, что при построении такой шкалы были сделаны следующие допущения: — t (плавления льда) = 0°C и t (кипения воды) = 100°C , т.е. значения температуры приняты произвольным образом;

— принята линейная зависимость между объемом ртути и температурой.

Сами по себе эти допущения не мешают измерять температуру, но важно то, что выбранная температурная шкала зависит от избранного термометрического вещества. Например, кроме ртутного термометра, можно использовать толуольный и проградуй-

ровать его также как и ртутный. Показания термометров, естественно, будут совпадать при 0 °С и 100 °С (это следует из условия градуировки). Однако при промежуточных температурах будут наблюдаться расхождения в их показаниях. Такие же расхождения появятся, если вместо объема жидкости использовать какой-нибудь другой термометрический параметр. Можно использовать медный или платиновый термометр сопротивления, где термометрическим параметром является электрическое сопротивление металла. Уравнение температурной шкалы имеет вид

$$t = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} \cdot 100.$$

Оказывается, что если поместить, например, три термометра — ртутный, толуольный и медный — в среду при температуре 50 °С, то расхождение в показаниях термометров будет достигать 4 °С. Причина этого заключается в том, что мы заранее приписываем линейную зависимость термометрического параметра от температуры. В действительности коэффициенты объемного расширения ртути и толуола нелинейно и индивидуально зависят от температуры. Точно так же нелинейным образом изменяется и сопротивление металла. Более того, даже ртутные термометры, резервуары которых изготовлены из разных сортов стекла, дают разные показания при одной и той же температуре в том случае, если они проградуированы по двум реперным точкам как описано выше. Причина в том, что кроме расширения ртути следует учитывать и расширение стекла при повышении температуры.

Дюлонг и Пти еще в XVIII веке экспериментально показали, что в качестве термометрического вещества можно использовать газ. При этом возможно использование двух вариантов газовых термометров:

- в одном термометрическим параметром является объем газа при постоянном давлении ($p = const$) и постоянном количестве газа ($n = const$),
- в другом — термометрическим параметром является давление газа при постоянном объеме ($V = const$) и постоянном количестве газа ($n = const$).

В обоих случаях оказалось, что зависимость термометрического параметра от температуры близка к линейной:

$$V_t = V_0 \cdot (1 + \bar{\alpha}_p \cdot t), \quad (4.6)$$

$$P_t = P_0 \cdot (1 + \bar{\alpha}_V \cdot t), \quad (4.7)$$

где V_0 и P_0 — объем и давление газа при 0 °С;

$\bar{\alpha}_p = \frac{V_{100} - V_0}{V_0} \cdot \frac{1}{100}$ — средний температурный коэффициент объемного расширения газа при $p = const$ в основном температурном интервале (0 – 100 °С);

$\bar{\alpha}_V = \frac{P_{100} - P_0}{P_0} \cdot \frac{1}{100}$ — средний температурный коэффициент давления газа при $V = const$ в основном температурном интервале (0 – 100 °С).

Оказалось, однако, что значения $\bar{\alpha}_p$ и $\bar{\alpha}_V$ (а значит, и показания термометров) зависят как от природы газа (N_2 , H_2 , He), так и от его начального давления. Более того, шкала, основанная на измерении давления определенной массы газа (например азота) при постоянном объеме отличается от шкалы, основанной на измерении объема того же газа при постоянном давлении. Именно поэтому шкала газового термометра также не является универсальной. Важным оказалось то, что

$$\lim \bar{\alpha}_p (p \rightarrow 0) = \lim \bar{\alpha}_V (V \rightarrow 0) = 3.661 \cdot 10^{-3} (^\circ C^{-1})$$

независимо от природы газа. Знание предельных величин коэффициентов позволило, исходя из ур-й (4.6) и (4.7), рассчитать формально самую низкую из возможных температуру (при $V_t = 0$ или $P_t = 0$):

$$1 + \bar{\alpha}_p \cdot t = 0,$$

$$t = -1/\bar{\alpha}_p = -1/(3.661 \cdot 10^{-3}) = -273.15 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Итак, различные температурные шкалы, построенные на одном и том же принципе с допущением линейной зависимости термометрического параметра от температуры, не обеспечивают однозначного измерения температуры. В результате измерения температуры по таким шкалам зависят от выбора термометрического вещества и термометрического параметра. Эти шкалы называют условными, а температуры, измеряемые по ним, называют условными температурами. Уже в конце XVIII века существовало около 20 различных условных шкал. Такая ситуация была ненормальной и привела к необходимости выработки единства в измерениях температуры.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА.

Второй закон термодинамики позволяет построить температурную шкалу, которая не зависит от выбора термометрического вещества. Согласно теореме Карно коэффициент полезного действия η тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и зависит лишь от температуры нагревателя Θ_1 и температуры холодильника Θ_2 . (рис. 1). Тепловые машины — устройства, преобразующие теплоту в работу. Любая тепловая машина должна получать теплоту, частично превращать ее в работу и часть тепла отдавать холодильнику.

В соответствии с законом сохранения энергии: $W = Q_1 - Q_2$. КПД тепловой машины равен

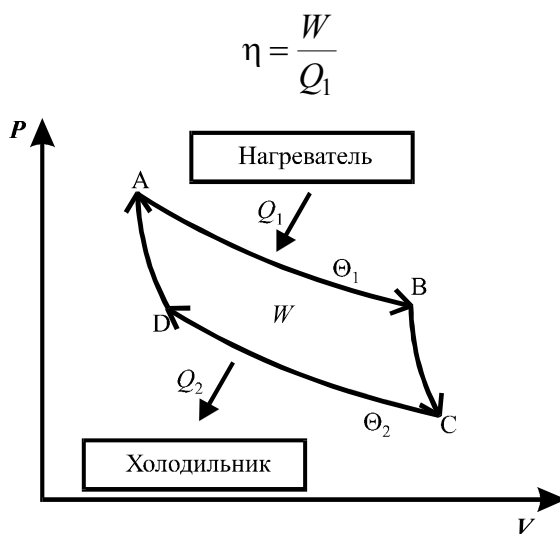


Рис. 1. Цикл Карно.

AB, CD — изотермы расширения и сжатия;
BC, DA — адиабаты расширения и сжатия.

и зависит только от двух параметров — температур нагревателя и холодильника, т.е.

$$\eta = f(\Theta_1, \Theta_2).$$

Однако η можно выразить и как функцию только одного аргумента. Для этого рассмотрим цикл Карно, в котором изотермы отличаются на бесконечно малую величину:

$$\Theta_2 = \Theta \text{ и } \Theta_1 = \Theta + d\Theta.$$

Теплота, поступающая от нагревателя к машине, равна

$$Q_1 = Q + \delta Q,$$

а теплота, переходящая к холодильнику:

$$Q_2 = Q.$$

В этом случае $\delta W = \delta Q$. Следовательно:

$$\eta = \frac{\delta W}{Q + \delta Q} = \frac{\delta Q}{Q + \delta Q} \cong \frac{\delta Q}{Q}.$$

Функцию $\eta = f(\Theta_1, \Theta_2)$ разложим в ряд Тейлора:

$$f(\Theta + d\Theta; \Theta) = f(\Theta; \Theta) + f'(\Theta; \Theta)d\Theta + [f''(\Theta; \Theta)(d\Theta)^2]/2! + \dots$$

Отметим, что $f(\Theta; \Theta) = 0$ (КПД = 0 при равенстве температур нагревателя и холодильника).

Если пренебречь третьим членом по сравнению со вторым, то получим, что

$$f(\Theta + d\Theta; \Theta) = f'(\Theta; \Theta)d\Theta = F(\Theta)d\Theta,$$

где $f'(\Theta; \Theta) = F(\Theta)$ — функция Карно. Тогда

$$\eta = \frac{\delta Q}{Q} = F(\Theta)d\Theta \quad (5.1)$$

На основании ур-я (5.1) можно построить температурную шкалу, причем в качестве термометрического параметра в ней выступает КПД тепловой машины Карно. Температура, определяемая через КПД тепловой машины Карно, называется термодинамической. Однако термодинамика не дает никаких указаний о виде функций Карно $F(\Theta)$, поэтому она может быть выбрана лишь произвольно. Таким образом, даже термодинамическая температура не может быть измерена однозначно, а лишь произвольно. В зависимости от вида функции $F(\Theta)$ можно получить бесконечное множество температурных шкал. Однако мы остановимся только на двух из них.

При построении первой шкалы — *логарифмической* — Кельвин в 1848 г. принял, что разность температур между точкой кипения воды и точкой плавления льда составляет

точно 100 градусов. Такое допущение не нарушало уже применявшуюся тогда 100-градусную шкалу Цельсия. Кроме того, он предложил взять функцию $F(\Theta)$ как постоянную величину, т.е. $F(\Theta) = C = const$. Тогда

$$\frac{\delta Q}{Q} = F(\Theta)d\Theta = Cd\Theta, \quad (5.2)$$

$$\ln Q = C\Theta + C_1 \quad (5.3)$$

где C_1 — константа интегрирования. Константы C и C_1 найдем из условий градуировки при 0 и 100 градусах:

$$\begin{aligned} \ln Q_0 &= C_1, \\ \ln Q_{100} &= 100 \cdot C + C_1. \end{aligned}$$

Решая систему, получаем

$$C = \frac{\ln Q_{100} - \ln Q_0}{100}.$$

Выражение для C и C_1 подставляем в ур-е (5.3) и решаем его относительно Θ :

$$\Theta = \frac{\ln Q - \ln Q_0}{\ln Q_{100} - \ln Q_0} \cdot 100. \quad (5.4)$$

Шкала (5.4) называется логарифмической. Соотношение температур по логарифмической шкале с температурами по принятой в настоящее время шкале приведено в таблице 2.

Таблица 2. Таблица перехода от современной шкалы Кельвина к логарифмической шкале.

T, K	$L, \text{градусы}$ $\ln\text{-шкалы}$	T, K	$L, \text{градусы}$ $\ln\text{-шкалы}$
∞	∞	10	-1060
10^6	2630	1	-1798
10^4	1154	0,1	-2536
1000	416	0,01	-3274
373	100	0,005	-3497
273	0	0,001	-4012
100	-322	0	$-\infty$

Из таблицы 2 видно, насколько необычными получаются температуры по логарифмической шкале. Между тем в XIX веке уже существовала шкала водородного термометра. Хотя она и являлась условной шкалой, но тем не менее уже имела длительное применение в науке и технике. Эта шкала, лишь незначительно отличающаяся от современной шкалы, была широко распространена и стала привычной. Поэтому естественно, что логарифмическая шкала большого распространения не получила. В то же время принципиальных возражений против ее использования не существует. Кроме того, при низких температурах ($T < 10 K$), когда происходит резкое изменение свойств веществ, $\ln$ -шкала имеет даже некоторое преимущество. Дело в том, что она имеет больший диапазон возможных значений температуры (шкала более «размыта») по сравнению со шкалой Кельвина, а при описании физических явлений в этой области часто большое значение имеет отношение значений температур к различным состояниям, а не сами значения температур.

Вторая термодинамическая шкала, предложенная также Кельвином, была построена с таким расчетом, чтобы она оказалась близкой к принятой в то время шкале водородного газового термометра. В этом случае Кельвин для функции Карно предложил выражение

$$F(\Theta) = \frac{1}{\Theta_0 + \Theta},$$

где $\Theta_0 = \text{const}$ (некоторая постоянная температура). Тогда

$$\eta = \frac{\delta Q}{Q} = \frac{d\Theta}{\Theta_0 + \Theta}, \quad (5.5)$$

$$\ln Q = \ln(\Theta_0 + \Theta) + \ln C_1, \quad (5.6)$$

$$Q = C_1 \cdot (\Theta_0 + \Theta) = C_1 \cdot \Theta + a, \quad (5.7)$$

где $a = C_1 \cdot \Theta_0 = \text{const}$.

Для определения постоянных величин применим условие градуировки по двум реперным точкам Θ_1 и Θ_2 :

$$Q_1 = C_1 \cdot \Theta_1 + a,$$

$$Q_2 = C_1 \cdot \Theta_2 + a.$$

Отсюда

$$C_1 = \frac{Q_2 - Q_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \text{ и } a = C_1 \cdot \Theta_0 = \frac{Q_2 - Q_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \cdot \Theta_0.$$

Выражения для C_1 и a подставляем в ур-е (5.7) и решаем его относительно Θ :

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{Q_\Theta - Q_0}{Q_2 - Q_1} \cdot (\Theta_2 - \Theta_1). \quad (5.8)$$

Принимая, что $\Theta_1 = \Theta_0 = 0^\circ$ и $\Theta_2 = 100^\circ$, получаем *стоградусную термодинамическую шкалу*

$$t = \frac{Q_\Theta - Q_0}{Q_{100} - Q_0} \cdot 100^\circ. \quad (5.9)$$

Ур-е (5.9) отличается от ур-я (5.4) тем, что в нем температура выражена через теплоты обратимого изотермического расширения, а не через логарифмы этих теплот. Значения температур по шкале (5.9) оказались очень близки к значениям температуры по шкале газового водородного термометра. Однако стоградусная температурная шкала (5.9) уже не является условной, поскольку не связана с каким-либо термометрическим веществом. В настоящее время термодинамическая шкала (5.8) является основной температурной шкалой, в которой следует проводить все измерения температуры.

6. АБСОЛЮТНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ЦЕЛЬСИЯ.

КПД тепловой машины Карно равен единице в том случае, если вся теплота, полученная от нагревателя (Q_1) полностью превращается в работу W , а теплота, передаваемая холодильнику (Q_2) равна нулю.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad W = Q_1 - Q_2.$$

(Если вся теплота Q_1 превращается в работу W ($Q_2 = 0$), то $\eta = 1$.) Температура, при которой $\eta = 1$, а $Q_2 = 0$, является формально самой низкой температурой. Ее можно обозначить как *абсолютный нуль*. Температура, отсчитанная по отношению к абсолютному нулю, является *абсолютной* температурой. Она всегда положительна и обозначается символом « T », а единицей ее являлся до 1954 года градус Кельвин ($^\circ\text{K}$).

В принципе, на базе уравнения (5.8) можно построить множество термодинамических шкал, различающихся или выбором основных температур Θ_1 и Θ_2 , или выбором Θ_0 , или же численными значениями, приписанными этим температурам. Из всего этого многообразия наиболее важны две: *стоградусная термодинамическая шкала* (шкала Цельсия) и *абсолютная термодинамическая шкала* (шкала Кельвина).

Стоградусная температурная шкала Цельсия, задаваемая уравнением (5.9), если $\Theta_1 = \Theta_0 = 0^\circ\text{C}$ – это точка плавления льда, а $\Theta_2 = 100^\circ\text{C}$ – точка кипения воды, до 1960 года была основной. Численное значение температуры абсолютного нуля в этой шкале определяли экспериментально. Вспомним, что

$$t = -1/\alpha_p = -1/(3.661 \cdot 10^{-3}) = -273.15^\circ\text{C}.$$

Для перехода от шкалы Цельсия к абсолютной термодинамической шкале Кельвина необходимо лишь перенести начало отсчета на 273.15°C , т.е. принять, что $\Theta_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$. В результате связь между T и t выражается соотношением:

$$T = t + 273.15.$$

Отсчет температуры от нуля не изменяет величину одного градуса в обеих шкалах, равные температурные интервалы выражаются одинаковыми численными значениями.

Однако можно построить шкалу не на двух, а на одной реперной точке. Второй, нереализуемой реперной точкой в этом случае является абсолютный нуль температур. При построении такой шкалы устраняется необходимость пересчетов, неизбежных при уточнении численного значения температуры плавления льда в абсолютной шкале и повышается точность определения температур (для определения T нужно измерить значение термометрического параметра не в двух, а в одной реперной точке).

Переход к этому способу произошел в 1960 году, когда X Генеральная конференция по мерам и весам приняла новое определение абсолютной термодинамической шка-

лы, действующее и в настоящее время. Шкала основана на одной реперной точке — тройной точке воды, воспроизводимость которой много выше, чем точки плавления льда, и которой *приписана* температура 273.1600 К точно. Единица термодинамической температуры — кельвин — определяется как 1/273.16 часть термодинамической температуры тройной точки воды. Таким образом, основным температурным интервалом стал интервал между нереализуемым абсолютным нулем 0 К и температурой тройной точки воды (273.1600 К).

Термодинамическую температуру можно измерять и в шкале Цельсия, учитывая первоначальный способ установления температурных шкал. Температура Цельсия обозначается символом t и определяется формулой:

$$t = T - 273.15.$$

Единица температуры Цельсия – градус Цельсия – по определению равен Кельвину. Интервалы температур могут быть выражены в кельвинах или градусах Цельсия.

Из-за перехода к новому определению термодинамической шкалы температура равновесия между жидкой фазой и ее паром не является более основной температурой. Если ранее ее значение принималось равным 100 °С точно, то теперь эту температуру надо определять экспериментально, пользуясь значением Кельвина, приведенным выше. Результаты последних измерений свидетельствуют, что термодинамическая температура нормальной точки кипения воды равна 99,975 °С.

7. РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ.

Использование КПД тепловой машины Карно η в качестве термометрического параметра позволило установить температурную шкалу, не зависящую от физических свойств какого-либо вещества, но не дало возможности осуществить эту шкалу на практике. Действительно, измерение термодинамической температуры на основании уравнения (5.8) сводилось бы к измерению теплот обратимого изотермического расширения и сжатия Q_1 и Q_2 какого-либо рабочего тела (не идеального). Однако, во-первых, эти теплоты не могут быть измерены с высокой точностью, а во-вторых, обратимые процессы не могут быть осуществлены в реальной тепловой машине.

Поэтому термодинамическая температурная шкала (ТТШ) на практике реализуется иначе, а именно – на основе физических законов, устанавливающих зависимость между термодинамической температурой и теми или иными термометрическими параметрами.

Так, например, температура, вычисленная по формуле Планка из измерения спектральной плотности энергии излучения тождественна термодинамической температуре. Для лучеиспускательной способности абсолютно черного тела справедливо

$$\varepsilon_{\lambda,T} = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1},$$

где c – скорость света в вакууме, λ – длина волны излучения, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

В целом оптической пирометрией называется совокупность методов измерения высоких температур, основанных на использовании зависимости между температурой и лучеиспускательной способностью для исследуемого тела. Применяемые для этих целей приборы называются пирометрами излучения. В радиационных пирометрах регистрируется интегральное излучение исследуемого нагретого тела, а в оптических пирометрах – его излучение в одном или двух узких участках спектра. Так, например, истинная температура тела может быть найдена из соотношения

$$T = \frac{T_p}{\sqrt[4]{\alpha_T}},$$

где $\alpha_T = E_T/\varepsilon_T$ – степень черноты тела при температуре T , E_T и ε_T – интегральные излучательные способности исследуемого тела и абсолютно черного тела; T_p – «радиационная температура», т.е. температура такого черного тела, суммарное излучение которого совпадает с излучением исследуемого тела. Так как $\alpha_T \leq 1$, то $T \geq T_p$.

В области сверхнизких температур для измерения термодинамических температур может быть использована *магнитная термометрия*. Соли, в состав которых входят ионы гадолиния (Gd^{3+}), церия (Ce^{3+}), железа (Fe^{3+}) и других металлов с частично заполненной электронной оболочкой, обладают парамагнитной восприимчивостью χ , которая зависит от температуры в соответствии с законом Кюри:

$$\chi = C/T,$$

где C — постоянная величина, которую находят по результатам квантовомеханических расчетов или из градуировки магнитного термометра по другим термометрам. В качестве парамагнитных солей можно использовать: $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$; $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ и т.п.

Также существует связь между термодинамической температурой и скоростью распространения звука в идеальном газе (*акустическая термометрия*), интенсивностью электрических флуктуаций (*термошумовая термометрия*) и т.д. Так, например, акустическая термометрия основана на следующем соотношении, справедливом для идеального газа:

$$c^2 = \frac{\gamma RT}{M},$$

где c — скорость звука в идеальном газе, $\gamma = C_p/C_v$ — коэффициент Пуассона, M — молярная масса газа. Интервал для измерений охватывает область от 10 К до 1000 К.

Но наиболее важным для термометрии является полное совпадение абсолютной термодинамической шкалы (шкалы Кельвина) со шкалой газового термометра, если газ находится в идеальном состоянии (шкала Авогадро). Действительно, если рабочим телом тепловой машины Карно является идеальный газ, для которого справедливо уравнение

$$pV = nRT^*,$$

где T^* — температура в шкале Авогадро («газовая температура»), то для обратимого цикла Карно КПД тепловой машины равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1^* - T_2^*}{T_1^*}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} 1 - \frac{Q_2}{Q_1} &= 1 - \frac{T_2^*}{T_1^*}, \\ \frac{Q_1}{Q_2} &= \frac{T_1^*}{T_2^*}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

С другой стороны, по уравнению (5.1)

$$\eta = \frac{\delta Q}{Q} = F(\Theta) d\Theta.$$

При построении *абсолютной термодинамической шкалы* функция Карно имеет вид

$$F(\Theta) = \frac{1}{\Theta_0 + \Theta},$$

где $\Theta_0 = 273.15$ К. Тогда $\Theta_0 + \Theta = T$; $d\Theta = dT$ и, следовательно

$$\eta = F(\Theta) d\Theta = \frac{d\Theta}{\Theta_0 + \Theta} = \frac{dT}{T}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{Q} &= \frac{dT}{T}, \\ \ln Q &= \ln T + \ln C_1, \\ Q &= C_1 \cdot T. \end{aligned}$$

Следовательно:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (7.2)$$

Из уравнений (7.1) и (7.2) следует, что температуры, выраженные в обеих шкалах, пропорциональны друг другу:

$$T_1 = kT_1^* \text{ и } T_2 = kT_2^*.$$

Для того, чтобы T и T^* были равны друг другу, достаточно выбрать при построении шкал одни и те же основные температуры Θ_1 и Θ_2 и приписать им одинаковые значения (например, принять, что разность температур между н. т. кип. воды и н. т. пл. льда в обеих шкалах одинакова и равна 100° , $\Theta_1 = 0^\circ$ и $\Theta_2 = 100^\circ$). В настоящее время (параграф 6) это достигается тем, что тройной точке воды приписана температура $273,16$ К.

Итак, шкала газового термометра совпадает с абсолютной термодинамической шкалой Кельвина, если газ находится в идеальном состоянии. Это дает возможность использовать газовый термометр для реализации термодинамической шкалы. Конечно, термометр с идеальным газом так же абстрактен, как и машина, работающая по обратному циклу, — на практике мы всегда имеем дело только с реальными газами. Практическое значение имеет то, что отклонения от идеальности для многих газов сравнительно невелики и к тому же хорошо изучены.

Так, еще в 1885-1887 гг. Шаппюи сравнил показания различных газовых термометров (N_2 , CO_2 , H_2 и др.) и установил, что наименьшие различия по сравнению с идеальным газовым термометром имеет водородный термометр. Например, поправки на неидеальность для него в интервале от 0 до $100^\circ C$ оказались невелики — порядка $0,003^\circ C$. Поэтому в 1889 г. Международный Комитет по мерам и весам рекомендовал использовать шкалу водородного газового термометра в качестве первой международной газовой шкалы в области от $-50^\circ C$ до $120^\circ C$, в которой поправкой на неидеальность можно было пренебречь.

В настоящее время поправки к показаниям реальных термометров можно вычислять с высокой точностью и получать таким образом температуру по шкале идеального газового термометра, т.е. термодинамическую температуру. Газовая термометрия лежит в основе всей современной термометрии и развивается по двум направлениям: расширение температурного интервала измерений и тщательное исследование свойств реальных газов.

8. ГАЗОВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

В настоящее время газовые термометры применяют для установления температурной шкалы от 3 К до точки затвердевания серебра ($1234,93$ К), хотя они могут быть использованы и при более высоких температурах — до точки затвердевания золота

(1337,33 К). Выше 1337 К для определения термодинамических температур применяют оптические пирометры, а в области очень низких температур – магнитные термометры.

Благодаря широкой области применения и надежности результатов измерения газовые термометры являются незаменимыми первичными инструментами в практической термометрии. Измерение температуры с их помощью основано на зависимости величины $p\nu$ от температуры, которая для реальных газов обычно записывается в форме вириального разложения, например

$$p\nu = RT(1 + Bp + Cp^2 + \dots) \quad (8.1).$$

В настоящее время чаще всего используют два метода измерений: метод абсолютных $p\nu$ -изотерм и метод газового термометра постоянного объема. В первом из них измеряют значение p при введении в резервуар газового термометра известного количества газа nR при постоянной температуре T . Для вычисления температуры пользуются вириальным разложением по степеням плотности:

$$\frac{p\nu}{nR} = T \cdot \left[1 + B(T) \left(\frac{n}{\nu} \right) + C(T) \left(\frac{n}{\nu} \right)^2 + \dots \right] \quad (8.2)$$

Измерение температуры газовым термометром постоянного объема основано на соотношении

$$\frac{p}{p_1} = \frac{T}{T_1}, \quad (8.3)$$

где T_1 – основная температура, а p_1 – соответствующее ей давление. Использование уравнения (8.3) предполагает, что к значениям p и p_1 введены поправки на неидеальность газа.

Наиболее часто применяются термометры, заполненные гелием и водородом (при сравнительно низких температурах, так как при высоких температурах оба газа диффундируют через стенки сосуда) или азотом (при высоких температурах). Свойства этих газов не сильно отличаются от свойств идеального газа, а уравнения состояния (в форме вириального разложения) тщательно исследованы. Так, например, редуционные разности к нормальному гелиевому термометру (с начальным давлением ~ 133 кПа) в температурном интервале от -200 °С до 300 °С не превышают $0,022$ °С. Под редуционными разностями (поправками на неидеальность) понимают разности между температурой, найденной по шкале идеального газового термометра, и показаниями газовых термометров.

Измерение температуры с помощью газового термометра сопряжено со многими экспериментальными трудностями. Кроме определения поправки на неидеальность рабочего тела, есть еще целый ряд проблем, затрудняющих точное измерение температуры. Рассмотрим кратко основные из них.

Чувствительность термометра и измерение давления. Под чувствительностью термометра понимают первую производную от термометрического параметра по температуре. Для идеального газа справедливо:

$$pV = nRT, p = nRT/V \text{ и } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}.$$

Если при $T = 273.15$ К давление газа $p = 1000$ мм рт.ст., то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1000}{273.15} \approx 4 \frac{\text{мм.рт.ст.}}{\text{К}}.$$

Чтобы изверять температуру с точностью до 0.001 К, нужно измерять давление с точностью 0.004 мм рт.ст. (≈ 0.5 Па). Основным прибором для измерения давления остается ртутный манометр. Его максимальная точность при использовании современных преци-

зионных методов и приборов составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., что соответствует $\sim 0,0003$ К. Высокая точность измерения давления, как правило, требует термостатирования всего помещения, где расположен манометр. Повышение точности измерения давления остается важнейшей задачей газовой термометрии, так как именно она лимитирует в основном точность определения температуры.

Поправка на «вредный» объем. «Вредным» объемом называется объем коммуникаций, соединяющих резервуар термометра с манометром (обычно это капиллярные трубки), в которых газ имеет температуру, отличную от температуры резервуара. Для определения данной поправки необходимо тщательное изучение распределения температуры вдоль всех соединительных трубок. При измерении достаточно высоких температур поправка на «вредный» объем – одна из самых существенных, так как значительная часть трубок находится при комнатной температуре, а газ имеет относительно высокое давление.

Учет изменения объема системы. Величину деформации стенок резервуара и соединительных трубок определяют, используя коэффициенты расширения $\partial v / \partial T$ и сжатия $\partial v / \partial p$ соответствующих материалов.

Другие поправки. При измерении давления в газовом термометре постоянного объема необходимо вводить гидростатическую поправку, возникающую вследствие переменной плотности газа вдоль измерительного капилляра, и поправку на термомолекулярное давление. Последняя поправка связана с тем, что в закрытой трубке, заполненной газом, давление этого газа на концах трубки будут неодинаковым, если температуры концов трубки не равны, т.е.

$$p_1 \neq p_2, \text{ если } T_1 \neq T_2; \text{ причем } \frac{p_1}{p_2} \approx \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Из факторов, могущих повлиять на измерения, необходимо также учитывать эффекты старения, возможность диффузии газа через стенки системы и адсорбцию его на стенках резервуара.

Из-за сложности устройства и отмеченных выше трудностей газовый термометр не может быть рабочим инструментом в обычных научно-исследовательских лабораториях и его используют лишь как первичный инструмент для установления термодинамической шкалы. Для проведения подобных измерений необходимы термостатированные лаборатории, сложное оборудование и квалифицированный персонал. Систематические измерения термодинамической температуры газовыми термометрами проводятся в метрологических центрах Англии (NPL – Национальная физическая лаборатория), США (NBS – Национальное бюро стандартов), России (ВНИИФТРИ – Всесоюзный институт физико-технических и радиотехнических измерений, Москва; ВНИИМ – Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии, С.-Петербург).

9. МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА.

Термодинамическая температурная шкала является основной шкалой для измерения температур, однако измерение температур в этой шкале при помощи газового термометра доступно лишь для отдельных лабораторий. Измерение температуры для решения многих практических и научных задач потребовало построения практической шкалы, которая называется «Международной температурной шкалой» (МТШ). Основные требования, которым должна была удовлетворять МТШ, заключались в следующем:

- а) МТШ должна быть по возможности близкой к ТТШ, что не означает, что обе шкалы должны полностью совпадать;
- б) измерения температуры в МТШ должны быть просты;
- в) приборы для измерения температуры в МТШ должны быть воспроизводимы, чтобы обеспечить единство измерения температуры во всех странах.

Принцип построения МТШ состоит в следующем. С помощью газовой термометрии определяют термодинамические температуры нескольких постоянных точек шкалы. Ими обычно являются температуры равновесия между двумя фазами чистого вещества при нормальном атмосферном давлении (нормальные температуры кипения жидкостей, температуры плавления или затвердевания) или же температуры сосуществования трех фаз (тройные точки). Значения термодинамических температур постоянных точек шкалы находят тщательными измерениями, проводимыми независимо друг от друга в разных странах. Из полученных результатов выбирают наиболее надежные и на их основании постоянным точкам шкалы приписывают строго определенные температуры. Эти точки являются опорными (реперными) при построении шкалы.

Определение температуры в промежутках между реперными точками производится следующим образом: вся температурная шкала делится на несколько интервалов, для каждого из которых выбирается наиболее подходящий тип термометра (вторичный термометр), служащий для воспроизведения шкалы в этой области. Градуировкой по газовому термометру устанавливают функциональную зависимость показаний термометра данного типа от термодинамической температуры. На основании этой зависимости и рассчитывают промежуточные температуры.

Таким образом, *температура по Международной шкале определяется значениями температур первичных (реперных) постоянных точек и интерполяционными уравнениями, связывающими температуру с термометрическими параметрами.*

В основе МТШ лежит ТТШ, однако между ними есть и расхождения, которые обусловлены как некоторой неточностью в определении температур реперных точек, так и неточностью функциональной зависимости термометрического параметра вторичного термометра от температуры. Расхождения эти невелики, потому что МТШ устанавливается так, чтобы она совпадала с термодинамической настолько точно, насколько это возможно при существующем уровне знаний. Качественно величину этих расхождений можно оценить, сопоставив некоторые температуры, приписанные одним и тем же реперным точкам в различных международных температурных шкалах (таблица 3).

Таблица 3. Некоторые реперные точки международных температурных шкал.

Реперные точки	МТШ-27	МПТШ-48	МПТШ-68	МТШ-90
	T , °K	T , °K	T_{68} , K	T_{90} , K
O ₂ (тр. т.)	—	—	54,361	54,3584
Sn (т. затв.)	—	—	505,1181	505,078
Ag (т. затв.)	1233,65	1233,95	1235,08	1234,93
Au (т. затв.)	1336,15	1336,15	1337,58	1337,33

Благодаря принятому способу построения МТШ сравнительно легко воспроизводима и позволяет проводить точные измерения температуры при решении научных и технических задач. Более того, точность, с которой может быть измерена температура в МТШ, значительно выше, чем точность измерений по термодинамической шкале. Это определяется тем, что первичные (газовые) термометры гораздо более трудоемки, менее чувствительны и менее воспроизводимы, чем лучшие вторичные термометры. На практике именно воспроизводимость показаний термометров оказывается важнее, чем точность измерений температуры в термодинамической шкале. Например, определение многих величин (теплоемкости, теплот реакций и т.д.) основано на измерении разности температур, и если отклонение МТШ от ТТШ в рабочем интервале не изменяется или мало изменяется, то оно не оказывает влияния на результат измерения.

Постоянное совершенствование МТШ сводится к уменьшению различий между МТШ и ТТШ. Поэтому в методологических центрах различных стран продолжается работы по уточнению температур реперных точек и совершенствованию методов градуировки. Первая МТШ была принята в 1927 году, затем она уточнялась — в 1948 году

(МПТШ-48), 1968 году (МПТШ-68), 1975 году (улучшенный вариант МПТШ-68) и, наконец, в 1989 году (МТШ-90). МТШ-27 содержала всего 6 реперных точек: нормальные точки кипения воды и затвердевания льда, нормальные точки кипения кислорода и серы, точки затвердевания серебра и золота, а МТШ-90 основывается на 17 реперных точках (причем первые четыре из упомянутых для МТШ-27 реперных точек уже не используются).

Международная температурная шкала 1990 года (МТШ-90). Положение о ней было принято Международным комитетом по мерам и весам в 1989 году в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987 г.).

МТШ-90 устанавливает, что основной температурой является термодинамическая температура (T), ее единицей служит Кельвин (символ К), определенный как $1/273.16$ термодинамической температуры тройной точки воды. Международная температура в МТШ-90 может быть выражена в форме Международной температуры Кельвина (символ T_{90}) или Международной температуры Цельсия (символ t_{90}). Соотношение между T_{90} и t_{90} такое же, как и между термодинамическими температурами T и t :

$$t_{90}, ^\circ\text{C} = T_{90}, \text{K} - 273.15.$$

МТШ-90 построена таким образом, что полученные в ней значения температуры отличаются от термодинамических температур не более, чем погрешность определения последних. Нижняя граница МТШ-90 — температура 0.65 К. Верхнего предела она не имеет: он определяется практической возможностью проведения измерений на основе закона излучения Планка.

МТШ-90 базируется на 17 постоянных (реперных) точках, значения температур которых приведены в таблице 4, и включает в себя ряд интервалов и подинтервалов, в которых определяется T_{90} . Некоторые из них перекрываются и там, где имеется такое перекрывание, температура может быть определена разными способами.

Таблица 4. Реперные точки МТШ-90.

№	T_{90}, K	Вещество	Тип точки	$W(T_{90})$
1	от 3 до 5	He^3	V	
2	13.8033 К	e- H_2	T	0.00119007
3	~17	e- H_2 (или He^3)	V (или G)	
4	~20.3	e- H_2 (или He^3)	V (или G)	
5	24.5561 К	Ne	T	0.00844974
6	54.3584 К	O_2	T	0.09171804
7	83.8058 К	Ar	T	0.21585975
8	234.3156 К	Hg	T	0.84414211
9	273.1600 К	H_2O	T	1.00000000
10	302.9146 К	Ga	M	1.11813889
11	429.7485 К	In	F	1.60980185
12	505.078 К	Sn	F	1.89279768
13	692.677 К	Zn	F	2.56891730
14	933.473 К	Al	F	3.37600860
15	1234.93 К	Ag	F	4.28642053
16	1337.33 К	Au	F	
17	1357.77 К	Cu	F	

Все вещества, кроме ^3He , естественного изотопного состава; e- H_2 — водород в равновесном составе модификаций орто- и пара-.

Символы имеют следующие значения: V — давление насыщенного пара, T — тройная точка (температура равновесия между твердой, жидкой и газообразной фазами), G — газовый термометр, M , F — температура плавления, температура затвердевания (температура равновесия жидкой и твердой фаз при 101325 Па).

МТШ-90 по способам определения температуры делится на четыре интервала:

- 1). В интервале от 0,65 К до 5,0 К T_{90} определяется из соотношения между давлением насыщенного пара и температурой для He^3 и He^4 (конденсационные термометры).
- 2). В интервале между 3,0 К и температурой тройной точки неона (24,5561 К) T_{90} определяется посредством газового термометра, наполненного гелием и откалиброванного при трех экспериментально реализуемых температурах, имеющих приписанные им численные значения. Расчет температуры проводится по уравнению $T = a + bp + cp^2$, где коэффициенты a , b и c находятся градуировкой газового термометра в трех точках (например, тройные точки водорода и неона и одна из точек в области от 4 до 5 К).
- 3). В интервале между тройной точкой равновесного водорода (13,8033 К) и температурой затвердевания серебра (1234,93 К) T_{90} определяется посредством платиновых термометров сопротивления, откалиброванных в специально установленном наборе постоянных температур (взятых из таблицы при использовании точно установленной процедуры интерполяции).
- 4). Выше температуры затвердевания серебра (1234,93 К) T_{90} определяется на основе этой фиксированной температуры и закона излучения Планка по соотношению

$$\frac{L_\lambda[T_{90}]}{L_\lambda[T_{90}(X)]} = \frac{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{90}(X)}\right] - 1}{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{90}}\right] - 1}, \quad (9.1)$$

где $L_\lambda[T_{90}]$ и $L_\lambda[T_{90}(X)]$ – спектральные плотности энергии излучения черного тела для длины волны λ (в вакууме) при T_{90} и $T_{90}(X)$ соответственно. $T_{90}(X)$ означает или температуру затвердевания серебра [$T_{90}(\text{Ag}) = 1234,93$ К], или температуру затвердевания золота [$T_{90}(\text{Au}) = 1337,33$ К], а константа $c_2 = 0,014388$ м·К.

Таким образом, в большом интервале от 13,8033 К до 1234,93 К, в котором осуществляется подавляющее большинство термохимических измерений, измерения T_{90} основаны на использовании одного инструмента – платинового термометра сопротивления. Однако измерение температуры во всем указанном интервале не может быть выполнено с помощью какого-либо одного термометра сопротивления. Поэтому третий интервал МТШ-90 обычно делят на ряд подинтервалов, например, от 13,8033 К до 273,16 К (низкотемпературная область) и от 273,15 К до 1234,93 К (высокотемпературная область), в каждом из которых может быть использован конкретный термометр, со своими конструкционными особенностями.

Значения температуры T_{90} определяют из отношения $W(T_{90})$ сопротивления $R(T_{90})$ к сопротивлению $R(273,16$ К) при температуре тройной точки воды:

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273,16 \text{ К}).$$

Платиновый термометр сопротивления должен быть изготовлен из проволоки высокой степени чистоты, без натяжений, и должен удовлетворять по крайней мере одному из соотношений:

- а) $W(234,3156 \text{ К}) \leq 0,844235$ для интервала от 13,8033 К до 273,16 К;
- б) $W(1234,93 \text{ К}) \geq 4,2844$ для интервала от 273,15 К до 1234,93 К.

В каждом из подинтервалов значения T_{90} получают из значений стандартной функции $W_{\text{ст}}(T_{90})$, возможность использования которой обеспечивается предварительной корректировкой показаний рабочего термометра путем учета величины отклонений $\{W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90})\}$. В постоянных точках шкалы эти отклонения получают непосредст-

венно как результат градуировки термометра, при промежуточных температурах их вычисляют используя специальные функции отклонений.

Например, в интервале от 13,8033 К до 273,16 К расчет T_{90} проводится по уравнению

$$\frac{T_{90}}{273.16} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \cdot \left[\frac{W_{\text{ст}}(T_{90})^{1/6} - 0.65}{0.35} \right]^i, \quad (9.2)$$

а в интервале от 273,15 К до 1234,93 К по уравнению

$$(T_{90}, \text{К}) - 273.15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \cdot \left[\frac{W_{\text{ст}}(T_{90}) - 2.64}{1.64} \right]^i. \quad (9.3)$$

Рассмотрим несколько более подробно способы градуировки термометров в каждом из двух рассматриваемых подинтервалов. В интервале от 13,8033 К до 273,16 К термометр градуируют в тройных точках равновесного водорода, неона, кислорода, аргона, ртути и воды и дополнительно при двух температурах, близких в 17,0 К и 20,3 К (например, при использовании газового термометра). Отклонения показаний рабочего термометра от стандартного задаются функцией отклонений, выражаемой уравнением

$$W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90}) = a \cdot \{W(T_{90}) - 1\} + b \cdot \{W(T_{90}) - 1\}^2 + \sum_{i=1}^5 c_i \cdot [\ln \{W(T_{90})\}]^{i+n}$$

в котором значения коэффициентов a , b и c_i получают из результатов градуировки при указанных выше температурах, принимая $n = 2$. Требуемые значения $W_{\text{ст}}(T_{90})$ получают из уравнения (9.2) или из таблицы 4.

В интервале от 273,15 К до 1234,93 К термометр градуируют в тройной точке воды и при температурах затвердевания олова, цинка, алюминия и серебра. Функция отклонений задается уравнением

$$W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90}) = a \cdot \{W(T_{90}) - 1\} + b \cdot \{W(T_{90}) - 1\}^2 + c \cdot \{W(T_{90}) - 1\}^3 + d \cdot \{W(T_{90}) - W(933,473 \text{ К})\}^2.$$

Требуемые значения $W_{\text{ст}}(T_{90})$ получают из уравнения (9.3) или из таблицы 4.

Практическую реализацию МТШ-90 в России осуществляют ВНИИМ (С.-Петербург) и ВНИИФТРИ (пос. Менделеево, Московская область), располагающими полным набором постоянных точек для градуировки платиновых термометров с воспроизводимостью в несколько десятых милликельвина.

10. РТУТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ.

10.1. Общие сведения.

Ртутные термометры до сих пор остаются наиболее распространенными в лабораторной практике приборами для измерения температур в области от -30°C до 100°C . В тех случаях, когда требуется высокая точность в измерении температуры, ртутные термометры постепенно вытесняются термометрами сопротивления и термопарами.

Ртутные термометры относятся к категории стеклянно-жидкостных термометров и представляют собой резервуар с припаянной к нему капиллярной трубкой. Термометрическим параметром является объем ртути: при повышении температуры объем ртути увеличивается, и наоборот. Следует отметить, что видимое изменение объема ртути обусловлено двумя причинами:

$$\Delta v_{\text{(видимое)}} = \Delta v_{\text{(Hg)}} + \Delta v_{\text{(резервуар)}},$$

т.е. фактическим изменением объема ртути и изменением объема стеклянного резервуара. Коэффициенты объемного расширения ртути и стекла неодинаковы и зависят от температуры. Так, при комнатных температурах для ртути

$$\alpha_{(\text{Hg})} = 18.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1},$$

а для стекла эта величина зависит от сорта и примерно в 10 раз меньше.

Кроме ртути, в качестве термометрических жидкостей используются этанол (до -80°C), толуол (до -100°C), нормальный пентан (до -200°C) и некоторые другие. Они бесцветны, поэтому их подкрашивают. Коэффициенты объемного расширения этих жидкостей примерно в 6 раз больше, чем для ртути, поэтому и чувствительность их выше. Однако ртуть обладает рядом определенных преимуществ:

- ртуть может быть получена с очень высокой степенью химической чистоты (99.9999%);
- ртуть не смачивает стекло;
- ртуть остается жидкой в довольно большом температурном интервале (от -38.87°C до $+356.58^\circ\text{C}$);
- теплопроводность ртути значительно выше теплопроводности других термометрических жидкостей, т.е. термическая инертность ртутного термометра значительно меньше по сравнению с другими жидкостными термометрами.

В ртутных термометрах используется две формы резервуаров: либо сферическая (более механически прочная), либо цилиндрическая. Цилиндрические резервуары по сравнению со сферическими с равным объемом имеют большую поверхность, что обуславливает их меньшую термическую инертность.

Капилляры ртутных термометров всегда заканчиваются уширением, который является предохранительным резервуаром и служит для сбора ртути при случайном перегреве термометра выше предельной температуры измерения.

Область использования ртутных термометров обусловлена тем, что температура плавления ртути равна -39°C , а нормальная температура кипения — $+357^\circ\text{C}$. Однако ртутный термометр может использоваться и для измерения более высоких температур (до 700°C), при этом капилляр заполняется инертным газом (напр., азотом при давлении 70 атм). Если же вместо ртути использовать амальгаму таллия (HgTl), то нижний предел измерения достигает -57°C .

10.2. Типы ртутных термометров.

Ртутные термометры принято подразделять на два типа: палочные и со вставной шкалой. В палочных термометрах деления шкалы наносятся на внешнюю поверхность капилляра. Все калориметрические термометры, а также ртутные термометры для измерения высоких температур (до 700°C) являются палочными. Они более прочные и в них исключается возможность смещения шкалы, кроме того, они обладают меньшей инертностью. К термометрам со вставной шкалой относятся лабораторные термометры, термометры Бекмана, бытовые термометры.

Важной характеристикой термометра является его чувствительность (разрешающая способность) и интервал измеряемой температуры. При этом: *чем выше чувствительность термометра, тем меньше доступный для измерений температурный интервал, и наоборот.*

Чувствительность термометра зависит от объема резервуара и диаметра капилляра. В высокоточных ртутных термометрах чувствительность составляет 0.01°C или 0.005°C . По специальному заказу можно приобрести термометр с чувствительностью 0.003°C . При помощи микроскопа (оптической трубы) можно отсчитывать показания с точностью до 0.002°C или 0.0003°C . Дальнейшее увеличение чувствительности требует увеличения объема резервуара или уменьшения диаметра капилляра. Однако такие термометры обладают большой инертностью и хрупкостью, более того, в этих термометрах ртуть по капиллярам уже движется неравномерно (это связано с тем, что с уменьшением диаметра капилляра увеличивается сила трения).

Перед измерением температуры ртутные термометры аккуратно постукивают резиновой палочкой, чтобы ртуть приняла соответствующее положение. Чувствительные термометры охватывают узкий температурный интервал (от 1 °С до 5 °С), поэтому для точного измерения температуры изготавливают наборы термометров. При необходимости настройка на нужный температурный интервал достигается либо дозировкой ртути в основном резервуаре, либо при помощи уширения над основным резервуаром: изменяя объем уширения, можно изменить интервал измерения температуры.

10.3. Поправки к показаниям ртутных термометров.

При точных измерениях температуры к показаниям термометра следует вводить ряд поправок:

1) *Поправка на приведение показаний термометра к МПТШ.* Обычно ртутные термометры после изготовления градуируются в МПТШ. Необходимые поправки приводятся в пас-

порте термометра (или свидетельстве). Однако если по каким-то причинам такая градуировка не была проведена, то надо перейти от условной ртутной шкалы, где предполагается линейная зависимость объема ртути от температуры, к МПТШ с учетом поправок, которые были экспериментально найдены для ртутных термометров.

2) *Поправка на калибр.* Учитывает небольшие различия в сечении капилляра на отдельных его участках. В идеальном ртутном термометре капилляр имеет строго цилиндрическую форму, однако изготовить его таким практически невозможно. Допустим, что у нас имеется два термометра с идеальным и реальным капиллярами. Поместим эти термометры последовательно в ванны при 0 °С и при 100° С и сделаем отметки на шкалах обоих термометров при этих температурах. Допустим, что расстояние между этими отметками в обоих термометрах оказалось одинаковым. Если мы поместим оба термометра в среду с промежуточной температурой около 40°С, то окажется, что показания термометров будут немного отличаться из-за отклонения реального капилляра от идеальной цилиндрической формы. Данную поправку определяют методом объемного калибрования: отливают порцию ртути из нижнего резервуара и измеряют длину столбика ртути на разных участках капилляра. Затем составляется сеть уравнений и находятся значения поправок на калибр при различных температурах. Внимание: поправка на калибр обычно включается в общую поправку, которая появляется при переходе от условной ртутной шкалы к МПТШ.

3) *Поправка на значение деления термометра.* Эта поправка учитывает расхождение между действительными показаниями термометра в крайних точках его рабочего интервала и нанесенными на капилляр делениями, соответствующими этим температурам. Допустим, что термометр рассчитан на интервал от 0 до 100 °С и его шкала разбита на сто равных частей. Нулевой отметке термометра должна соответствовать температура 0 °С, а сотому делению — 100 °С. Однако в реальности такого совпадения может и не наблюдаться. Например, при 0 °С уровень ртути может быть на отметке 0.05 деления, а при 100 °С — на отметке 99.95 деления. Тогда истинная цена одного деления термометра равна:

$$\frac{100\text{ }^{\circ}\text{C}}{(99.95 - 0.05)} = 1.001 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{деление}}.$$

Для определения истинной температуры показания термометра следует умножить на эту поправку. Следует отметить, что цена деления термометра в общем случае зависит и от рабочей температуры: так, например, при 0 °С она может быть равна 0.0101 °С/дел., а при 150 °С — 0.0105 °С/дел. Цена деления термометра изменяется в ре-

зультате изменения объема резервуара и диаметра капилляра с изменением температуры.

4) *Поправка на внешнее давление.* Стекло является упругим материалом, поэтому объем резервуара зависит от внешнего давления. Все термометры градуируют при стандартном давлении $P = 1$ атм. При более высоком атмосферном давлении объем резервуара становится меньше и, следовательно, термометр будет давать завышенные результаты, и наоборот. Чтобы ввести поправку на отклонение давления от нормального значения в 1 атм, экспериментально определяется коэффициент внешнего давления:

$$\beta_{\text{внешнее}} = dt/dp \text{ (}^{\circ}\text{C/мм рт.ст.)}.$$

Для ртутных термометров значения $\beta_{\text{внешнее}}$ зависят от сорта стекла и величины резервуара и варьируются в интервале

$$\beta_{\text{внешнее}} = (0.0001 - 0.0004) \text{ }^{\circ}\text{C/мм рт.ст.}$$

Пример: Если внешнее давление равно 720 мм рт.ст., а $\beta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C/мм.рт.ст.}$, то поправка к показаниям термометра составляет:

$$\Delta t = \beta \cdot \Delta P = 2 \cdot 10^{-4} \cdot (760 - 720) = 8 \cdot 10^{-3} \approx 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

5) *Поправка на внутреннее давление.* Определяется величиной гидростатического давления ртутного столбика. Показания ртутного термометра в общем случае зависят от того, в каком положении он находится: в горизонтальном или вертикальном. Истинные показания термометра относятся к горизонтальному положению, когда отсутствует гидростатическое давление столбика ртути. Коэффициент внутреннего давления ($\beta_{\text{внутр.}}$) может быть определен по разности показаний термометра в вертикальном и горизонтальном положениях. По своей величине он близок к коэффициенту внешнего давления и также приводится в паспорте термометра. Для нахождения поправки на внутреннее давление нужно измерить высоту столбика ртути в капилляре, рассчитать гидростатическое давление этого столбика и затем вычислить величину поправки тем же образом, что и поправку на внешнее давление. В том случае, если капилляр заполнен инертным газом, то следует учитывать и изменение давления газа с изменением температуры.

6) *Поправка на выступающий столбик ртути.* При калориметрических измерениях эту поправку приходится вводить наиболее часто. Точные измерения температуры следовало бы проводить так, чтобы вся ртуть находилась при температуре окружающей среды. Однако в реальности в исследуемой среде находится только резервуар и нижняя часть капилляра, в то время как верхняя часть капилляра со ртутью находится при другой температуре (рис. 5), в результате чего показания термометра не соответствуют точной температуре среды.

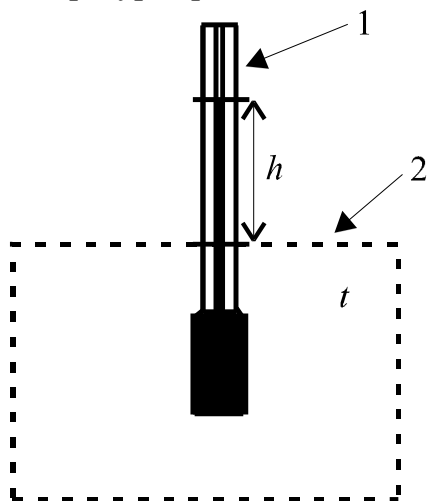


Рис. 5. К расчету поправки на выступающий столбик ртути.

1 - термометр; 2 - сушильный шкаф.

Пусть t_1 — показания термометра, расположенного так, как показано на рис. 5, а V — видимое изменение объема ртути. Коэффициент объемного расширения ртути равен

$$\alpha_{Hg} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Если сечение капилляра постоянно, то объем выступающего столбика равен

$$V_{Hg} = S \cdot h,$$

где h — высота выступающего столбика ртути. Тогда

$$\alpha_{Hg} = \frac{1}{h} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \text{ и } \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \alpha \cdot h.$$

Пусть t_2 — средняя температура ртути в выступающем столбике. Производную можно заменить отношением конечных приращений:

$$\frac{h_t - h_2}{t - t_2} = \alpha \cdot h_2 \text{ и } h_t - h_2 = \alpha \cdot h_2 \cdot (t - t_2),$$

где t — истинная температура исследуемой среды.

Если высоту выступающего столбика ртути измерять в градусах шкалы и обозначить $h_2 = l$, тогда поправка на выступающий столбик ртути равна

$$\Delta t = \alpha \cdot l \cdot (t - t_2).$$

При расчете поправки можно приближенно принять, что $t \approx t_1$, а t_2 примерно равна температуре окружающей среды. Тогда

$$\Delta t = f(l, t_1, t_{\text{окр. среды}}).$$

(Следует отметить, что если над резервуаром имеется дополнительное уширение, то оно должно обязательно находиться в исследуемой среде).

Пример: Помещаем термометр ($\alpha = 16 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$) в сушильный шкаф до отметки 30°C . Пусть $t_1 = 140^\circ\text{C}$, а температура окружающего воздуха (t_2) равна 20°C . Поправка на выступающий столбик ртути составляет

$$\Delta t = \alpha \cdot l \cdot (t_1 - t_2) = 16 \cdot 10^{-5} \cdot (140 - 30) \cdot (140 - 20) \cong 2^\circ\text{C}.$$

7) *Поправка на смещение нулевой отметки термометра.* При изготовлении термометра стеклянный резервуар резко охлаждают, поэтому он не успевает принять равновесный объем. В результате объем резервуара при комнатной температуре может уменьшаться годами. Это явление и называют старением стекла. Уменьшение объема резервуара со временем приводит к тому, что термометр дает завышенные результаты. У обычного термометра смещение нуля происходит со скоростью примерно $0.04^\circ\text{C}/\text{год}$. Для уменьшения этого эффекта нередко применяют специальные термометрические стекла. Кроме того, иногда незаполненный ртутью термометр нагревают до 450°C , а затем охлаждают до некоторой температуры в течение нескольких месяцев. В этих случаях смещение нулевой отметки становится меньше и не превышает $0.01^\circ\text{C}/\text{год}$. Следует отметить, что у кварцевых термометров подобное смещение нулевой отметки практически отсутствует.

10.4. Термическая инертность термометра.

Термометр, используемый для определения температуры, не сразу принимает температуру исследуемой среды. Всегда требуется некоторое время, чтобы температура термометра (t) и температура исследуемой среды (Θ) стали равны. Скорость изменения температуры термометра со временем описывается законом Ньютона:

$$\frac{dt}{d\tau} = k \cdot (\Theta - t), \quad (10.1)$$

где k (время⁻¹) — константа теплообмена, зависящая от сорта стекла, теплопроводности среды и интенсивности перемешивания среды. Величина, обратная константе теплообмена, $1/k$ (время), характеризует *термическую инертность* термометра. Для обычных ртутных термометров эта величина составляет примерно 3-4 сек при перемешивании среды, 10 сек — без перемешивания и примерно 200 сек в случае неподвижного воздуха.

Проинтегрируем ур-е (10.1) в виде

$$\frac{dt}{\Theta - t} = k \cdot d\tau$$

и рассмотрим два случая:

1) Требуется измерить температуру среды в термостате, т. е. $\Theta = \text{const}$. Тогда

$$\int_{t_0}^t \frac{dt}{\Theta - t} = \int_{\tau_0}^{\tau} k d\tau$$

$$-\ln(\Theta - t) \Big|_{t_0}^t = k \cdot \tau \Big|_{\tau_0}^{\tau},$$

где t_0 — начальная температура термометра, t — температура термометра в момент времени τ , τ_0 — начальный момент времени. При $\tau_0 = 0$ следует, что

$$-\ln(\Theta - t) + \ln(\Theta - t_0) = k \cdot \tau, \quad \frac{\Theta - t}{\Theta - t_0} = \frac{t - \Theta}{t_0 - \Theta} = \exp(-k \tau).$$

Итак, $(t - \Theta) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$.

На практике можно считать, что термометр находится в тепловом равновесии со средой, если разность $(t - \Theta)$ становится меньше чувствительности термометра.

Пример: Пусть $(t - \Theta) = -0.001$ °C, $t_0 = 20$ °C, $k = 0.2$ сек⁻¹, $\Theta = 40$ °C. Тогда

$$\frac{t - \Theta}{t_0 - \Theta} = \exp(-k \tau) = \frac{-0.001}{20 - 40} = \exp(-0.2 \cdot \tau)$$

откуда $\tau \approx 50$ сек.

2) Требуется измерить температуру исследуемой среды, которая постоянно изменяется. В этом случае показания термометра всегда будут запаздывать. Обозначим τ — время, v — скорость изменения температуры среды, Θ_0 — температура среды в начальный момент времени. Тогда после интегрирования ур-я (10.1) и некоторых преобразований получаем

$$\frac{t - \left(\Theta - \frac{v}{k} \right)}{t_0 - \left(\Theta_0 - \frac{v}{k} \right)} = \exp(-k \cdot \tau).$$

Если $\tau \rightarrow \infty$, то $(t - \Theta) \rightarrow -\frac{v}{k}$, т. е. показания термометра никогда не соответствуют истинной температуре среды. Для нахождения истинной температуры среды следует вводить поправку v/k , которая тем меньше, чем меньше скорость изменения температуры среды и чем больше константа теплообмена.

10.5. Применение ртутных термометров в калориметрии.

Необходимость введения поправок в показания ртутных термометров зависит от поставленных задач, для решения которых они используются. В большинстве случаев (около 95%) измерение тепловых эффектов различных химических реакций ΔH проводят в калориметрах, основанных на сравнительном методе. Для этого в калориметр вводится известное количество теплоты Q_0 и измеряется изменение его температуры Δt_0 . Далее в калориметре проводят исследуемую реакцию и измеряют изменение температуры Δt в результате ее протекания. Тогда тепловой эффект химической реакции Q находится из следующего соотношения:

$$\frac{Q_0}{Q} = \frac{\Delta t_0}{\Delta t}, \quad Q = \frac{Q_0 \cdot \Delta t}{\Delta t_0}$$

В случае, если величины Δt и Δt_0 довольно близки, то поправки к показаниям ртутного термометра (за исключением поправки на выступающий столбик ртути) можно не вводить.

Если же калориметр используется для измерения теплоемкости веществ, то в калориметр вводится известное количество теплоты Q и измеряется повышение температуры Δt . Тогда

$$C = \frac{Q}{\Delta t},$$

причем Δt должна быть выражена в МПТШ. В этом случае к показаниям ртутного термометра $\Delta t = (t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}})$ следует вводить все поправки, за исключением двух: на смещение нуля и поправки на внешнее давление (при условии, что внешнее давление не изменяется в процессе опыта).

Наконец, если термометр используется для измерения температур фазовых переходов, то нужно вводить все поправки.

Именно необходимость введения поправок и является недостатком ртутных термометров. Поэтому они постепенно вытесняются другими термометрами, например, термометрами сопротивления, где не нужно вводить какие-либо поправки и которые являются более чувствительными, менее громоздкими и обладают меньшей термической инертностью. Более того, измерение температуры такими термометрами, в отличие от ртутных, легко поддается автоматизации.

11. ТЕРМОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ

11.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, УСТРОЙСТВО ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Термометры сопротивления стали в последнее время самыми распространенными приборами для измерения температуры в прецизионной калориметрии. Их отличает высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость и надежность в работе. В качестве термометрического параметра в них используется электрическое сопротивление R металлов, сплавов, полупроводников. Чувствительный элемент термометра сопротивления очень прост: он состоит из металлической проволоки с подводящими проводами, что дает возможность широко варьировать форму, размеры и конструкцию этих термометров в зависимости от их назначения.

Область применения термометров сопротивления — от 1 К до температуры плавления золота (1337.33 К) и даже несколько выше. В интервале от 0 °С до 100 °С средние температурные коэффициенты многих чистых металлов

$$\bar{\alpha} = \frac{R_{100} - R_0}{100 \cdot R_0}$$

мало отличаются друг от друга (таблица 5).

Таблица 5. Средний температурный коэффициент сопротивления в интервале 0 – 100 °С.

Металл	$\bar{\alpha}$, %
Платина	0,38 – 0,39
Медь	0,43 – 0,44
Железо	0,65 – 0,66
Никель	0,63 – 0,67
Вольфрам	0,45 – 0,51

Некоторые вариации в величине среднего температурного коэффициента связаны с наличием примесей. Из таблицы 5 видно, что температурный коэффициент сопротивления металлов по величине мало отличается от коэффициента расширения газов (изменение термометрического параметра приблизительно на 0.004 от его значения при 0 °С в расчете на 1 К). Тем не менее чувствительность термометров сопротивления и газовых термометров различается очень резко. Это объясняется тем, что чувствительность газовых термометров ограничена точностью измерения давления (максимально 10^{-3} мм рт.ст.), в то время как при измерении сопротивления может быть достигнута точность на

несколько порядков выше. Температурные коэффициенты металлов, сплавов и полупроводников зависят от температуры различным образом, поэтому для каждого из проводников существует своя температурная область, в которой его наиболее целесообразно использовать.

Требования к термометрам сопротивления: температурная зависимость сопротивления $R = f(T)$ должна быть монотонной функцией и производная dR/dT (чувствительность термометра) должна быть достаточно большой. К другим требованиям относятся: доступность материала, его чистота, возможность изготовления проволоки заданного диаметра.

В наибольшей мере всем этим требованиям удовлетворяет платина. Платиновые термометры сопротивления используются в области от 13 К (тр.т. водорода) до 1337 К (т. затв. золота) и служат для воспроизведения МТШ-90 в интервале от 13.8033 К до 961.78°C. В принципе же платиновые термометры могут быть использованы также ниже тройной точки водорода (до 4-5 К). Невозможно изготовить один универсальный платиновый термометр, позволяющий проводить измерения во всей указанной области температур. Поэтому обычно выделяют три подинтервала, в каждом из которых в устройстве платиновых термометров есть свои особенности: 13 К — 273 К (низкотемпературная область), 90 К — 900 К (среднетемпературная область), 300 К — 1337 К (высокотемпературная область).

В каждой температурной области существуют свои конструкционные особенности платинового термометра. Общий принцип устройства: чувствительным элементом является платиновая проволока, свитая в тонкую спираль, которая и располагается на каркасе (рис. 6а и 6б) — чаще всего на кварцевом. При таком устройстве чувствительного элемента механические натяжения в проволоке после ее отжига минимальны. Кроме того, изготовление элемента в виде спирали позволяет уменьшить длину и диаметр термометра. Материал и форма каркаса могут быть различны: принципиально важно обеспечение надежной изоляции во всем рабочем интервале термометра.

В эталонных низкотемпературных термометрах обычно спираль из платиновой проволоки помещается на кварцевом геликоидальном каркасе (т.е. скрученном в виде двухходового винта); чувствительный элемент помещается в герметичную гильзу, стеклянную или металлическую (обычно медную). При использовании металлической гильзы проводящие провода выводят через стекло. Сопротивление таких термометров при 0 °С равно 100 или 50 Ом в зависимости от размера.

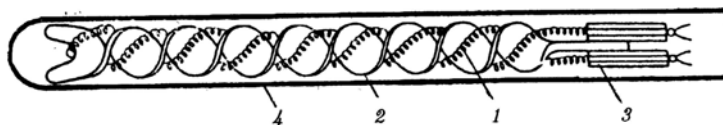


Рис. 6а. Чувствительный элемент эталонного платинового термометра сопротивления конструкции П.Г. Стрельникова. 1 – платиновая проволока, свернутая в спираль; 2 – геликоидальный кварцевый каркас; 3 – манжетка для укрепления проводов; 4 – стенка гильзы.

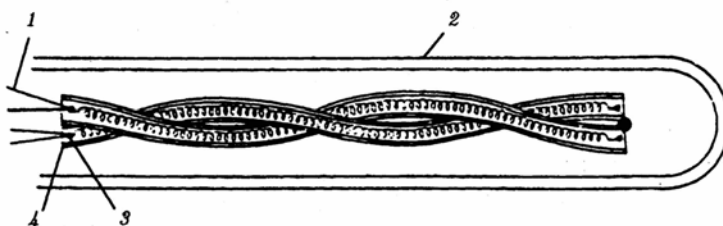


Рис. 6б. Конструкция чувствительного элемента в стержневых платиновых термометрах сопротивления. 1 – четыре платиновых вывода; 2 – кварцевая трубка; 3 – сварное присоединение платиновых проводов; 4 – крепление платины к стеклу.

В низкотемпературной области термометр необходимо защищать от светового излучения с помощью специального экрана. Для низкотемпературных платиновых термометров экран, подводящие провода должны быть той же температуры, что и сам термометр. Эта задача решается путем использования теплового заземления, когда выводы термометра прикрепляются к поверхности, имеющей температуру, близкую к температуре термометра. Поэтому при низких температурах обычно используют термометры «капсульного» типа, платиновые выводы которых пропаяны через стекло. Низкотемпературные термометры нередко герметично запаены и заполнены гелием — теплообменным газом, служащим для быстрее достижения теплового равновесия.

Для измерения температур в области 90 – 900 К такой термометр не пригоден, поскольку при высоких температурах сопротивление утечки между выводами в стеклянной головке становится слишком малым. В таких термометрах в качестве материала изоляции используют кварц или сапфир. Температуру выше 100 °С часто измеряют, пользуясь «стержневыми» термометрами, в которых выводы изолируют друг от друга кварцевыми или корундовыми трубочками или бусинками (верхний предел около 600 °С).

В настоящее время вопрос об оптимальной конструкции образцовых термометров сопротивления остается открытым. Основные трудности при их изготовлении связаны с подбором хорошего изолятора и с тем, что полученная спираль должна быть свободна от механических напряжений. Дело в том, что платина при высоких температурах становится очень мягкой и в результате механического контакта с изолятором в ней могут появляться царапины, вмятины, которые увеличивают сопротивление проволоки. При высоких температурах также следует учитывать окисление поверхности платины, а также образование решеточных дефектов.

Наряду с платиновыми термометрами, для измерения низких температур в интервале от 1 К до 300 К применяются железо-родиевые термометры сопротивления (Rh + 0.5%Fe). Температурный коэффициент сопротивления железо-родиевого сплава остается достаточно высоким даже при 1 К. Их конструкция аналогична конструкции платиновых термометров, однако они имеют ряд преимуществ, главным из которых является их более высокая чувствительность по напряжению при температурах ниже 20 К. Некоторые характеристики аналогичных платинового и железо-родиевого термометров при избранных температурах представлены в таблице 6.

Таблица 6. Сопротивление, чувствительность и дифференциальная чувствительность (температурный коэффициент сопротивления) платинового и железо-родиевого термометров сопротивления.

T/K	5	10	100	273.16
$R(Pt), \text{ Ом}$	—	0.07	29	100(= R_0)
$dR/dT(Pt), \text{ Ом/К}$	—	0.01	0.380	0.391
$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}(Pt), 1/K$	—	0.14	0.013	0.0039
$R(Rh+0.5\%Fe), \text{ Ом}$	8.65	10	34.9	100(= R_0)
$dR/dT(Rh+0.5\%Fe), \text{ Ом/К}$	0.490	0.314	0.395	0.370
$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}(Rh+0.5\%Fe), 1/K$	0.057	0.031	0.011	0.0037

Значительно уступая по чувствительности при низких температурах, например, германиевому термометру, железо-родиевый термометр имеет гораздо более высокую стабильность показаний.

Из других термометров сопротивления используются чаще всего медные, золотые, индиевые и германиевые термометры. Медные термометры сопротивления обычно применяются для измерения температуры в интервале 0 – 100 °С, однако иногда используются и в области низких температур 15 – 300 К, почти не уступая по воспроизводимости платиновым термометрам. В области ниже 300 К могут быть использованы золотые

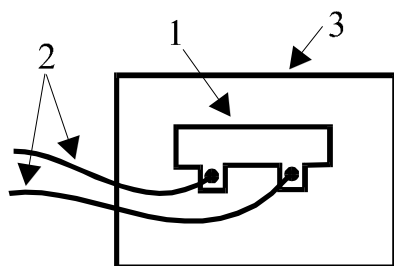


Рис. 7. Схема полупроводникового термометра сопротивления.

1 - полупроводниковый элемент;
2 - подводящие провода; 3 - корпус.

(до 10 К) и индиевые (примерно до 4 К) термометры, однако они постепенно вытесняются более чувствительными железо-родиевыми и германиевыми термометрами.

Германиевые термометры сопротивления часто используют в интервале от 1 до 30 К. Германий (как полупроводник) имеет отрицательный температурный коэффициент, величина которого значительно превышает температурный коэффициент большинства чистых металлов (платиновых, золотых или индиевых). Схематическая конструкция полупроводниковых термометров показана на рис. 7 (подводящие провода из золота, корпус заполнен гелием).

Существенным недостатком германиевых термометров является их невысокая стабильность при долговременном использовании.

Следует отметить, что конструкция платиновых, германиевых и железородиевых термометров сопротивления к настоящему времени разработана достаточно тщательно. Эти термометры выпускаются серийно и в республиках СНГ, и за рубежом.

Для измерения температуры нередко применяют полупроводниковые термочувствительные сопротивления или термисторы («термочувствительные резисторы»).

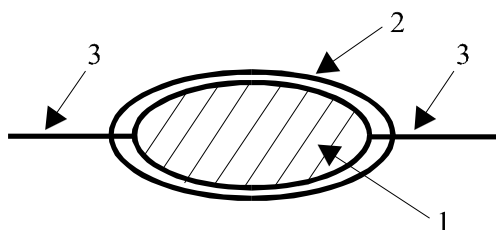


Рис. 8. Схема «бусинкового» термометра.

1 - смесь оксидов; 2 - стекло;
3 - подводящие провода (платина).

Эти термометры обычно представляют собой маленькие шарики («бусинковые» термометры), диски или стержни, полученные путем спекания нестехиометрических смесей оксидов (NiO, Mn₂O₃ и Co₂O₃, MgO+NiO, MgO+TiO₂ и т.д.). Принципиальная схема термистора представлена на рисунке 8 (подводящие провода из платины, внутри «бусинки» смесь оксидов, поверхность «бусинки» состоит из стекла для защиты чувствительности термометра от механических повреждений).

Зависимость сопротивления термистора от температуры в небольшом интервале может быть выражена следующим эмпирическим уравнением

$$R_T = R_0 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right],$$

где B – постоянная, R_0 – сопротивление термистора при T_0 . Из этого уравнения следует, что температурный коэффициент сопротивления термистора и значение постоянной B связаны соотношением

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} = - \frac{B}{T^2}.$$

Следовательно, в отличие от термометров сопротивления, изготовленных из металлической проволоки, термисторы имеют отрицательный температурный коэффициент, который быстро возрастает при понижении температуры. Величина B для различных терми-

сторов может сильно варьировать, в области средних температур значения B обычно лежат в пределах 2000-7200 К.

Чаще всего термисторы применяют в температурном интервале 170 – 570 К, но могут быть использованы и от 4 К до 1000 К и выше. При средних температурах температурный коэффициент термисторов (от 2 до 8% на 1 К) в несколько раз выше по сравнению с чистыми металлами (от 0.4 до 0.6% на 1 К), что и определяет их использование. Существенным недостатком термисторов является систематическое изменение их сопротивления со временем, в связи с чем воспроизводимость их показаний невысока.

Невысокая стабильность термисторов препятствует их широкому применению. Тем не менее из-за своей доступности и дешевизны они часто используются не только в технических измерениях, но и в научной работе, особенно в том интервале, где они обладают наибольшей стабильностью (от –40 до +60°C). Для автоматического регулирования температуры в промышленных установках обычно используют шарообразные («бусиновые») термометры, обладающие несколько большей стабильностью. Для измерения низких температур (от 1.5 К до 300 К) нередко применяются и серийно выпускаемые углеродные термисторы, в которых в качестве чувствительного элемента используется спеченный графит.

11.2. ИЗМЕРЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ТЕРМОМЕТРА.

Для измерения сопротивления термометра используются в основном два метода – метод компенсации (или потенциометрический) и метод моста (или мостовой). Оба метода обеспечивают высокую точность измерения сопротивления термометра и, следовательно, температуры. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки; выбор между ними зависит от конкретных условий измерений.

Метод компенсации

Принципиальная схема измерения сопротивления термометра потенциометрическим методом представлена на рисунке 9. Термометр сопротивления R_T включается в цепь источника питания последовательно с известным сопротивлением R_0 , в роли которого обычно используют образцовые катушки на 1, 10 или 100 Ом. Сопротивление катушек известно заранее и его температурная зависимость приведена в паспорте. При измерениях температуры следует выбирать катушку сопротивления таким образом, чтобы ее сопротивление было одного порядка с измеряемым сопротивлением термометра ($R_0 \approx R_T$). В данном методе с помощью потенциометра поочередно (используется переключатель K_2) измеряется падение напряжения на концах чувствительного элемента термометра и на концах образцовой катушки — U_T и U_0 соответственно. Силу тока в потенциометре обычно устанавливают по нормальному элементу, при этом измеряемое напряжение выражается в вольтах. Поскольку сила тока в цепи в каждый момент времени постоянна, то

$$U_0 = IR_0, U_T = IR_T,$$

поэтому

$$R_T = \frac{U_T}{U_0} R_0.$$

При использовании данного метода термометр сопротивления должен иметь четыре вывода: два потенциальных и два токовых. При измерениях падения напряжения на термометре U_T ток в потенциометрических проводах отсутствует, поскольку величина U_T скомпенсирована падением напряжения на клеммах потенциометра. В предложенной схеме сопротивление проводящих (потенциометрических) проводов не играет никакой роли, что является достоинством метода компенсации.

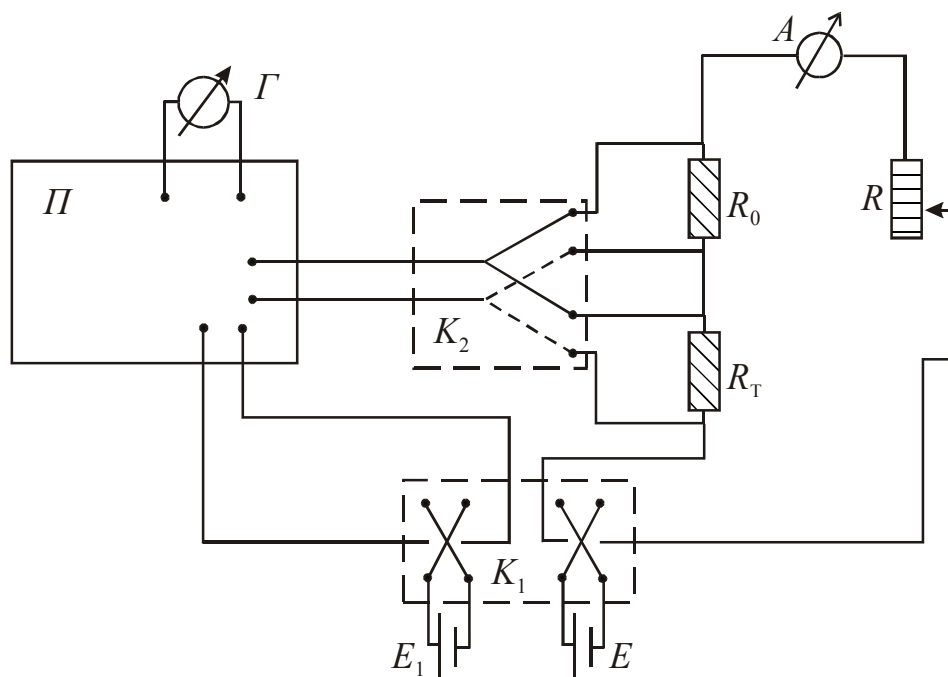


Рис. 9. Схема измерения сопротивления термометра потенциометром:
 Π – потенциометр; Γ – гальванометр; R_T – сопротивление термометра;
 R_0 – сопротивление образцовой катушки; A – миллиамперметр;
 E и E_1 – питающие батареи; K_1 и K_2 – переключатели тока.

Основным недостатком потенциометрического метода является возможное непостоянство силы тока в цепях питания термометра и потенциометра. Точность измерений сопротивления этим методом составляет примерно 10^{-5} Ом (при $R_0 = 100$ Ом термометра сопротивления), что соответствует точности измерения температуры в $2.5 \cdot 10^{-5}$ К.

Более точные измерения осложнены наличием «паразитных» т.э.д.с. в измерительной цепи. Для их устранения (или тщательного учета их влияния) используют по возможности проводники из одного и того же металла или же комбинации проводников, дающие небольшую т.э.д.с. (например, манганин-медь). Места соприкосновения разнородных проводников (например, спай выводов термометра с подводными проводами) располагают так, чтобы они находились при одинаковой температуре. Обнаружить т.э.д.с. и исключить их влияние на результат измерения можно, если одновременно изменить направление тока в цепях питания термометра и потенциометра (переключатель K_1). При этом наличие паразитных т.э.д.с. проявится в изменении показаний потенциометра, поскольку т.э.д.с. зависит только от температуры и не меняется при изменении направления тока, а величины U_T и U_0 меняют знак на противоположный. В этом случае в качестве U_T и U_0 принимают средние значения из результатов двух измерений при противоположных направлениях тока.

Метод моста

Принципиальная схема, реализующая метод моста (на примере одинарного моста постоянного тока), представлена на рисунке 10. Мост состоит из четырех сопротивлений, соединенных в четырехугольник. Противоположные углы четырехугольника соединены между собой: одна пара углов – цепью источника тока E с регулирующим сопротивлением R , а другая – цепью гальванометра Γ . В качестве сопротивлений R_B , R_C и R_D обычно используются прецизионные магазины сопротивлений.

Состояние моста, при котором ток в цепи гальванометра отсутствует, называется равновесным. Ток в гальванометре отсутствует в том случае, если потенциалы точек 1 и 2 равны. В этом случае сила тока i_2 в плечах R_T и R_C будет одинаковой; также одинаковой будет и сила тока i_1 в плечах R_B и R_D .

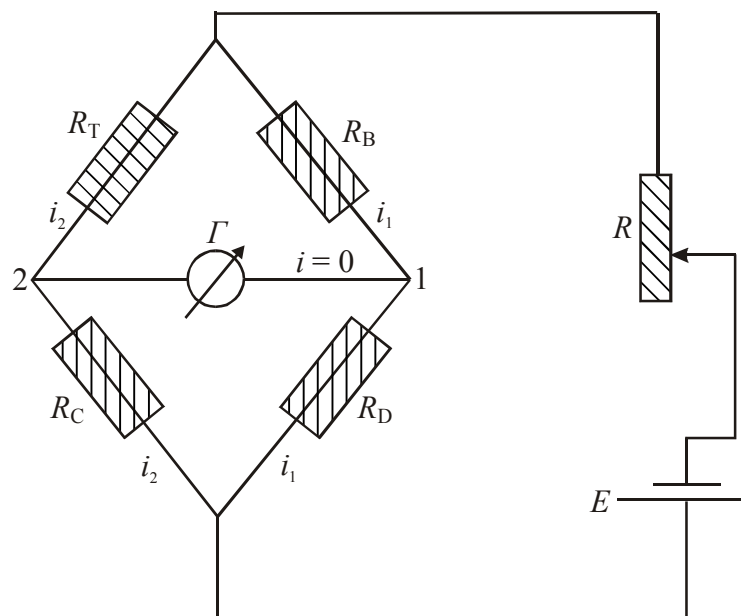


Рис. 10. Схема одинарного моста. E – батарея; G – гальванометр; R – регулировочное сопротивление; R_T – термометр сопротивления и R_B , R_C и R_D – образцовые сопротивления (плечи моста)

Условие равенства потенциалов точек 1 и 2 эквивалентно уравнениям

$$\begin{aligned} R_T \cdot i_2 &= R_B \cdot i_1, \\ R_C \cdot i_2 &= R_D \cdot i_1. \end{aligned}$$

Следовательно

$$\begin{aligned} \frac{i_2}{i_1} &= \frac{R_B}{R_T} = \frac{R_D}{R_C}, \\ R_T &= R_B \cdot \frac{R_C}{R_D}. \end{aligned}$$

Таким образом, для вычисления сопротивления термометра необходимо знать либо значения трех других сопротивлений, либо одно из них и отношение двух других.

В представленной схеме требования к постоянству силы тока в цепи не такие жесткие, как в потенциометрическом методе, что является его достоинством. Действительно, если э.д.с. источника тока изменяется, то это вызывает изменение силы тока в обеих ветвях моста (в плечах $R_T - R_C$ и $R_B - R_D$). При сбалансированном мосте это не приводит к нарушению равновесия (электрические потенциалы точек 1 и 2 остаются равными). Метод моста позволяет также проводить более быстрое измерение сопротивления по сравнению с методом компенсации (необходимо проведение одного измерения вместо двух). Основным недостатком этого метода является необходимость учета сопротивления подводящих проводов к термометру и другим образцовым сопротивлениям. Точность определения температуры методом моста в целом такая же, как и для компенсационного метода, при условии, что влияние подводящих проводов на результат измерений исключено или сведено до незначительной величины.

Варианты использования компенсационной и мостовой схемы для точного измерения сопротивлений чрезвычайно многообразны. В последнее время традиционные потенциометры и мосты постоянного тока вытесняются более точными и серийно выпускаемыми электроизмерительными приборами, позволяющими автоматизировать процесс измерения с использованием ПС. К ним относятся термометрические мосты переменного тока (в них устранение погрешности, связанной с влиянием подводящих про-

водов, предусмотрено в конструкции прибора), компараторы сопротивления и компараторы напряжения.

Компаратор сопротивлений – прибор постоянного тока, предназначенный для измерения относительной разности двух сопротивлений:

$$A = (R_x - R_N) / R_N,$$

где R_x – измеряемое сопротивление, R_N – опорное сопротивление (высокоточный магазин сопротивлений). Результат измерений представляется внешним прибором – цифровым вольтметром, показания которого определяются формулой

$$U = E_N \cdot K \cdot A,$$

где E_N – опорное напряжение, K – коэффициент усиления.

Компараторы напряжения (постоянного тока) предназначены для компарирования, измерения и усиления напряжений. Принципиальная схема измерения сопротивлений компаратором напряжения представлена на рисунке 11. Потенциальные выводы образцового и измеряемого сопротивлений присоединяют к клеммам U_1 и U_2 компаратора; компаратор калибруют по напряжению на сопротивлении R_N , после чего измеряют напряжение на R_x . Тогда

$$\frac{U_1}{R_N} = \frac{U_2}{R_x}, \quad R_x = \frac{U_2}{U_1} R_N.$$

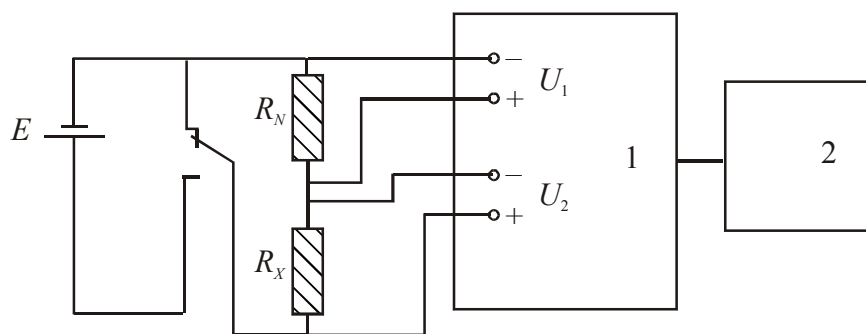


Рис. 11. Схема для измерения сопротивлений компаратором напряжения:
1 – измерительный блок, 2 – микровольтметр.

11.3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОМЕТРА СОПРОТИВЛЕНИЯ.

При измерении сопротивления термометра методом компенсации непосредственно измеряемой величиной является напряжение U на концах его чувствительного элемента. Изменение этой величины ΔU при изменении температуры термометра на 1 К можно выразить уравнением

$$\Delta U = \alpha R_t i, \quad (11.1)$$

где α – температурный коэффициент сопротивления при данной температуре, i – сила тока, питающего термометр. Чувствительность термометра определяется величиной ΔU . Если сопротивление термометра измеряется по мостовой схеме, компараторами, мостами переменного тока и т.д., чувствительность термометра будет определяться в основном теми же факторами.

Различают *дифференциальную чувствительность* термометра

$$\frac{1}{R_t} \frac{dR_t}{dT}, \quad (11.2)$$

которая представляет собой температурный коэффициент термометра, изготовленного из данного металла, при температуре T , т.е. величину α в ур-и (11.1), и *чувствительность по напряжению*, задаваемую ур-ем (11.1). Чувствительность по напряжению за-

висит не только от α , но также от измерительного тока и от сопротивления термометра при данной температуре. Именно она и определяет точность измерения температуры.

Например, дифференциальная чувствительность платинового термометра сопротивления выше, чем железородиевого во всем интервале от 5 до 300 К, однако чувствительность по напряжению в области низких температур (до 20 К) значительно выше для железородиевого термометра при равных значениях R_0 и нагрузке одинаковым током. Именно это обстоятельство и обеспечивает железородиевым термометрам широкое применение при измерении низких температур.

Чувствительность термометра по напряжению увеличивается с увеличением сопротивления R_t и силы тока i , питающего термометр. Однако обе эти величины целесообразно увеличивать только до определенных пределов, т. к. с их увеличением растет перегрев проволоки (чувствительного элемента) термометра относительно окружающей среды. Кроме того, существуют определенные сложности в изготовлении термометров с большим сопротивлением. Допустимые значения тока зависят как от сопротивления термометра, так и от его термической инертности. Предельная токовая нагрузка образцовых термометров указывается в их паспортах и обычно составляет 1-2 мА. Калориметрические термометры обычно имеют меньшую термическую инертность и сила тока, питающего их, может достигать до 5 мА.

Величина допустимой токовой нагрузки конкретного термометра может быть определена следующим образом. Энергия q_1 , полученная термометром за единицу времени вследствие прохождения тока, и энергия q_2 , отданная термометром окружающей среде за то же время, равны соответственно

$$q_1 = a \cdot i^2 \text{ и } q_2 = b \cdot \Delta t,$$

где a и b – постоянные, Δt – перегрев чувствительного элемента термометра относительно среды. При постоянной нагрузке термометра током наступает стационарное состояние, при котором

$$q_1 = q_2 \text{ или } \Delta t = \frac{a}{b} i^2 = c \cdot i^2.$$

Последнее выражение позволяет определить перегрев термометра Δt при различных значениях силы тока i . Для этого достаточно замерить показания находящегося в термостате термометра, нагружая его разным измерительным током, и вычислить постоянную c . Величину измерительного тока в каждом конкретном случае устанавливают исходя из предельно допустимого перегрева.

11.4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ В КАЛОРИМЕТРИИ

Широкое применение термометров сопротивления в современной калориметрии обусловлено прежде всего их высокой точностью измерения температуры и надежностью в работе. В прецизионных калориметрах они используются чаще каких-либо других температурных датчиков. Чувствительность термометра можно варьировать в очень широких пределах в зависимости от его сопротивления, температурного коэффициента сопротивления и силы измерительного тока. При нагрузке предельно допустимым током и использовании высокочувствительных измерительных приборов можно измерять температуру термометром сопротивления с воспроизводимостью показаний до 0,0001 К и даже точнее. Это позволяет измерить разность температур в калориметрическом опыте с большей точностью, чем, например, при использовании ртутных термометров. Более того, на базе термометра сопротивления можно сравнительно легко обеспечить автоматическую регистрацию температуры, а также обработку и расчет калориметрического опыта.

Работа с термометром сопротивления несколько осложняется тем, что температура в этом случае не измеряется непосредственно, а вычисляется по значению сопротивления; термометр же необходимо предварительно отградуировать. Достаточно часто эти неудобства отпадают: например, практически во всех измерениях теплот реакций и процессов сравнительным методом. При условии, что температурный коэффициент сопротивления остается постоянной величиной в течение опыта, а изменение температуры пропорционально изменению сопротивления, справедливо

$$\frac{Q_x}{Q_s} = \frac{\Delta t_x}{\Delta t_s} = \frac{\Delta R_x}{\Delta R_s},$$

где Q_x и Q_s – определяемое и полученное калориметром при градуировке количество энергии; Δt_x и ΔR_x – изменение температуры калориметра и изменение сопротивления термометра соответственно в основном опыте (по определению искомой теплоты Q_x); Δt_s и ΔR_s – изменение температуры калориметра и изменение сопротивления термометра соответственно при градуировке калориметра (при введении известного количества энергии Q_s).

Таким образом, при нахождении неизвестного количества энергии можно заменить разности температур на величины изменения сопротивления. Иначе говоря, изменение температуры «измеряется» в условных единицах (омах). Для того, чтобы Δt оставалось пропорциональным ΔR , начальные (конечные) температуры градуировочного и основного опытов должны быть близки (следует учесть, что зависимость t от R для металлов близка к квадратичной). Например, для платинового термометра в интервале 0 – 100 °С величина температурного коэффициента α (дифференциальная чувствительность термометра) изменяется не более чем на 0,04 % при изменении температуры на 1 °С. Следовательно, при заданной погрешности измерений $\leq 0,01$ % и подъеме температуры на 1 °С температурные интервалы в калориметрических опытах могут отличаться не более, чем на 0,25 °С.

При проведении многих калориметрических измерений, однако, требуется, чтобы подъем температуры в опыте был измерен в градусах МТШ, а не в условных единицах (например, в экспериментах по определению истинной теплоемкости в широком интервале температур). В этом случае калориметрические термометры должны быть обязательно проградуированы в МТШ-90.

Существенным преимуществом термометров сопротивления является и то, что в зависимости от поставленных задач и технических особенностей приборов, их форма, размеры и конструкция могут изменяться в очень широких пределах. Чувствительный элемент термометра – металлическая проволока с четырьмя подводщими проводами – может быть вмонтирован разными способами практически в любые приборы. Такая проволока, чаще всего платиновая или медная, может быть, например, навита на поверхность калориметра и укреплена на ней в слое изоляционного лака. При низких и средних температурах (до 100 °С) в качестве изоляторов могут использоваться бакелит, БФ-2 или эпоксидная смола, при более высоких температурах – слюда, корунд, фарфор. Подобные термометры, хотя и имеют небольшую термическую инертность, обладают невысокой стабильностью из-за жесткого крепления чувствительного элемента и невозможности снять механические напряжения отжигом. Также возникает проблема их градуировки. Поэтому чаще всего в калориметрии применяют переносные термометры сопротивления, которые вставляют в калориметр на время опыта и которые можно проградуировать вне калориметра.

Устройство переносных термометров может сильно различаться, главное – чтобы они обладали небольшой термической инертностью. Поэтому чувствительный элемент стремятся расположить так, чтобы он находился как можно ближе к чехлу термометра (обычно стеклянному или медному) и имел хороший тепловой контакт с его стенками.

Для уменьшения термической инертности калориметрический термометр нередко делают плоским. В тех случаях, когда необходимы особенно высокая точность измерения температуры в МТШ и строгая воспроизводимость показаний термометра, применяют термометры сопротивления, сходные по устройству с образцовыми (эталонными) платиновыми термометрами сопротивления (см. выше). Градуировка термометра и вычисление температуры проводятся совершенно так же, как и в случае образцового термометра.

Кроме измерения температуры в калориметрическом опыте, термометры сопротивления часто используются для регулирования температуры изотермических и адиабатических оболочек калориметрических приборов. Схемы термостатирования, в которых температурным датчиком является термометр сопротивления, весьма разнообразны и могут обеспечить поддержание постоянства температуры в пределах $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ К.

При регулировании температуры адиабатической оболочки (которая должна быть равной температуре калориметра) требуется использовать два термометра сопротивления: для наблюдения за температурой калориметра и оболочки соответственно. Часто при этом термометры сопротивления калориметра и адиабатической оболочки включают в мостовую схему как два соседних плеча моста (так называемая схема болометра), позволяющую непосредственно измерять искомую разность температур (рисунок 12).

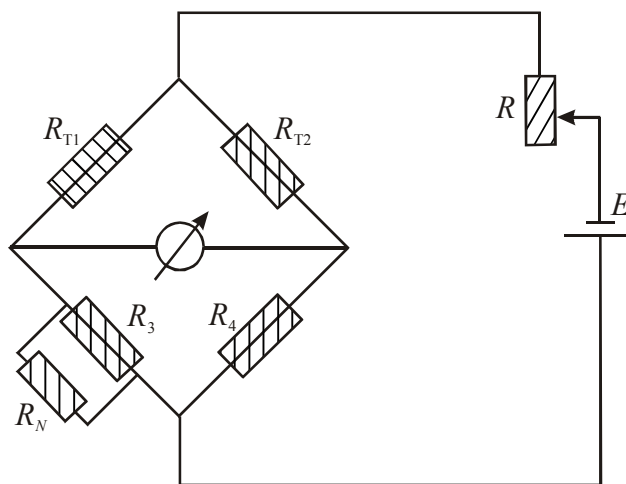


Рис. 12. Схема включения двух термометров сопротивления для контроля равенства температур. R_{T1} и R_{T2} – термометры калориметра и оболочки; R_3 и R_4 – постоянные сопротивления, R_N – магазин сопротивлений; E – батарея.

При равенстве температур калориметра и оболочки ($T_1 = T_2$) мост приводится в равновесное состояние подбором параллельного сопротивления R_N . При равновесном состоянии моста выполняются соотношения

$$\frac{R_{T1}}{R_{T2}} = \frac{R_B}{R_4}, \text{ где } R_B = \frac{R_3 R_N}{R_3 + R_N}.$$

Сопротивление R_N после того, как мост сбалансирован, остается постоянным, поэтому равновесие моста нарушается лишь тогда, когда изменяется отношение R_{T1}/R_{T2} . Отношение R_{T1}/R_{T2} будет сохраняться постоянным при изменении температуры калориметра лишь в том случае, если все время происходит такое же изменение и температуры оболочки, т.е. в любой момент $T_1 = T_2$. Тогда оба сопротивления изменяются на одну и ту же долю своей первоначальной величины и их отношение остается постоянным. Последнее возможно при условии, что температурный коэффициент сопротивления термометров одинаков, поэтому термометры калориметра и оболочки должны быть по возможности идентичными. При контроле адиабатических условий с помощью мостовой схемы ведутся наблюдения за показаниями гальванометра и температура оболочки

меняется таким образом, чтобы указатель нуль-инструмента не отклонялся от нулевого положения в течение всего опыта. С помощью предложенной схемы можно обнаружить разность температур калориметра и оболочки около $0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$.

12. ТЕРМОПАРЫ.

Термопары — чрезвычайно распространенные приборы для измерения температуры и в промышленности, и в научных лабораториях. Температурный диапазон их применения достаточно широк — от 1 К до 3000 К , что обусловлено большим разнообразием применяемых термоэлектродных материалов. В калориметрии термопары часто применяются для измерения температуры калориметров, разности температур двух калориметрических систем, калориметра и изотермической оболочки, как датчика для поддержания адиабатических условий и в различных схемах автоматического поддержания температурного режима и т.д. После термометров сопротивления термопары являются самыми распространенными температурными датчиками в прецизионных калориметрических системах.

Принцип действия термопар основан на том, что если взять проводник, концы которого будут находиться при разных температурах ($T_2 > T_1$), то на концах этого проводника возникает разность потенциалов.

$$T_1 \overset{\text{“—”}}{<} \overset{\text{“+”}}{T_2}.$$

Теория этого явления сложна и до сих пор остается неполной. Качественное объяснение заключается в том, что при нагревании часть свободных электронов перемещается с горячего конца проволоки к более холодному. Если температуры T_1 и T_2 высоки (более 1000 К), то в переносе заряда начинают принимать участие и ионы (картина усложняется). Разность потенциалов на концах проводника зависит от разности температур ($T_2 - T_1$), а также от вида проводника.

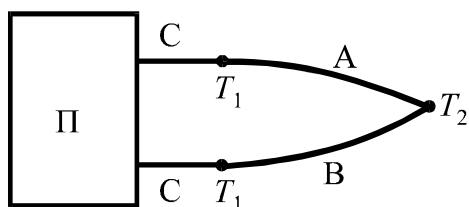


Рис. 11. Термопара.

П - потенциометр;

А и В - термоэлектроды.

Итак, если взять две проволоки из разнородных проводников, спаянные только одними концами, и поместить этот спай в среду с температурой T_2 , то между свободными концами проводников А и В возникает разность потенциалов, которую называют т.э.д.с. (рис. 11). В общем случае термоэлектрическими явлениями называют эффекты возникновения в проводниках электродвижущих сил и электрических токов под воздействием теплоты и выделения теплоты (кроме джоулевой) при протекании тока через проводник. Наибольшее значение имеют три из них: эффект Зеебека и связанные с ним эффекты Пельтье и Томсона.

Эффект Зеебека: в электрической цепи, состоящей из двух разнородных проводников, возникает электродвижущая сила (т.э.д.с.), если контакты этих проводников находятся при разных температурах. В замкнутой цепи при этом появляется электрический ток.

Эффект Пельтье: при протекании через спай двух различных проводников в месте их контакта выделяется или поглощается (в зависимости от направления тока) некоторое количество теплоты, пропорциональное силе тока.

Эффект Томсона: при протекании электрического тока по однородному проводнику при наличии в нем градиента температуры выделяется или поглощается некоторое количество теплоты, пропорциональное силе тока, дополнительно к джоулеву теплу.

При пропускании электрического тока в замкнутой цепи, состоящей из разных проводников, и наличии температурного градиента возникают все три термоэлектрических эффекта. Но поскольку измерения температуры термопарами проводят в отсутст-

вие электрического тока, можно рассматривать эти температурные измерения как основанные только на эффекте Зеебека.

Т.э.д.с. термопары зависит от вида проводников А и В (которые называют термоэлектродами), а также от разности температур ($T_2 - T_1$). Если свободные концы термопары выдерживать при одной и той же и постоянной температуре ($T_1 = \text{const}$, например, поместив их в сосуд Дьюара с таящим льдом), то для данной термопары ее т.э.д.с. будет зависеть только от температуры T_2 , при которой находится спай двух проводников. Возникновение разности потенциалов между свободными концами термоэлектродов А и В также часто называют эффектом Зеебека. Для измерения т.э.д.с. как функции температуры $E = f(T_2)$, к свободным концам термоэлектродов А и В присоединяют проводники С, которые называются компенсационными. Разность потенциалов измеряется с помощью потенциометра между свободными концами проводников С. Спай А и В, находящийся при температуре T_2 , называют рабочим (или основным, или «горячим») спаем, а спаи металлов А и С, В и С — побочными (или вспомогательными, или «холодными»). Именно побочные спаи и нуждаются в термостатировании.

В принципе, при изготовлении термопар проводники А и В (металлы, сплавы, полупроводники) могут быть выбраны произвольным образом, но исходя из практических соображений они должны удовлетворять следующим требованиям:

- А и В должны быть химически устойчивыми в условиях их эксплуатации;
- А и В должны быть физически и химически однородными;
- А и В должны быть достаточно пластичными, поскольку термоэлектроды, как правило, изготавливают в виде проволоки или ленты;
- зависимость $E = f(T_2)$ для данной пары А и В должны быть монотонной, а чувствительность термопары (коэффициент т.э.д.с. $\alpha = dE/dT$) — достаточно большой.

В небольшом интервале температур т.э.д.с. термопары пропорциональна разности температур спаев ΔT и коэффициенту α , зависящему в общем случае как от материала электродов, так и от температуры. Для практических целей удобно для характеристики термоэлектродов определять их коэффициент т.э.д.с. по отношению к какому-либо одному проводнику, свойства которого хорошо известны. В качестве такого эталонного («нормального») проводника обычно принимают платину. Значения α некоторых металлов и сплавов относительно платины представлены в таблице 7, при этом знак dE/dT соответствует заряду в побочном спае данного проводника.

Таблица 7. Свойства наиболее распространенных термоэлектродных материалов.

Материал	dE/dT , мкВ/К при 25 °С	Предельная температура использования в термопарах, °С
Алюмель (95% Ni + 5% {Al, Si, Co, Mn})	–(10,2 – 13,8)	1250
Железо	+18,0	800
Константан (52% Cu + 48% Ni)	–35,0	800
Копель (55% Cu + 45% Ni)	–40,0	800
Медь	+7,6	600
Нихром (80% Ni + 20% Cr)	+(15–25)	1100
Никель	–(15,0–15,4)	1100
Платина	0,00	1600
Платинородий (87% Pt + 13% Rh)	+6,46	1600
Платинородий (90% Pt + 10% Rh)	+13,0	1200
Серебро	+7,2	700
Хромель (89% Ni + 9,8% Cr + 1% Fe + 0,2% Mn)	+(21,1–31,3)	1250

В интервале от 0 °С до 3000 °С применяются десятки термопар, причем обычно каждая из них используется в ограниченном интервале. В таблице 8 приведены основные характеристики наиболее распространенных термопар (в названии термопары первым стоит положительный электрод).

Таблица 8. Основные характеристики наиболее распространенных термопар.

Термопара	Область использования	Чувствительность	
		в интервале	dE/dT , мкВ/К
*платинородий (10% Rh) – платина	(300 – 1600) °С	*(600 – 1600) °С	10 – 14
*платинородий (13% Rh) – платина	(300 – 1600) °С	*(600 – 1600) °С	10 – 14
*хромель – алюмель	(–100 – 1300) °С	*(0 – 1300) °С	35 – 42
*хромель – копель,	(–250 – 1100) °С	*(0 – 1100) °С	64 – 88
*хромель – константан			58 – 81
*медь – копель,	(–200 – 600) °С	*(0 – 400) °С	40 – 60
*медь – константан			
*железо – константан	(–200 – 1100) °С	*(0 – 1100) °С	50 – 64
медь – золотожелезо (Au+0.07% Fe)	(1 – 60) К	(1 – 60) К	9 – 15
хромель – золотожелезо	(1 – 300) К	(1 – 300) К	9 – 23
вольфрамо-рениевые термопары			
вольфрам (5% Re) – вольфрам (20% Re)	(1300 – 2400) °С	(1400 – 2400) °С	10
вольфрам (10% Re) – вольфрам (20% Re)	(1300 – 2500) °С	(1300 – 2500) °С	14 – 7

В настоящее время широко применяемые термопары стандартизированы в международном масштабе. Это означает, что свойства термоэлектродных материалов, а также характеристики изготовленных из них термопар определены нормативными документами Международной электротехнической комиссии. Подобные термопары и рекомендуемые области их использования выделены в таблице 8 символом (*).

Достоинство термопар заключается в возможности измерения температур малых объектов, поэтому они применяются в калориметрах небольших и очень малых размеров. Термопары удобны для измерения разности температур, причем в этом случае обычно используются *дифференциальные термопары*. Они представляют собой две обычные термопары, соединенные навстречу друг другу (рис. 12). Т.э.д.с. дифференциальной термопары зависит от разности температур T_2 и T_1 , при которых находятся рабочие спаи. Они очень часто используются в адиабатической калориметрии для измерения разности температур между калориметром (T_1) и оболочкой (T_2).

Термопары могут быть также использованы для компенсации теплоты, выделяю-

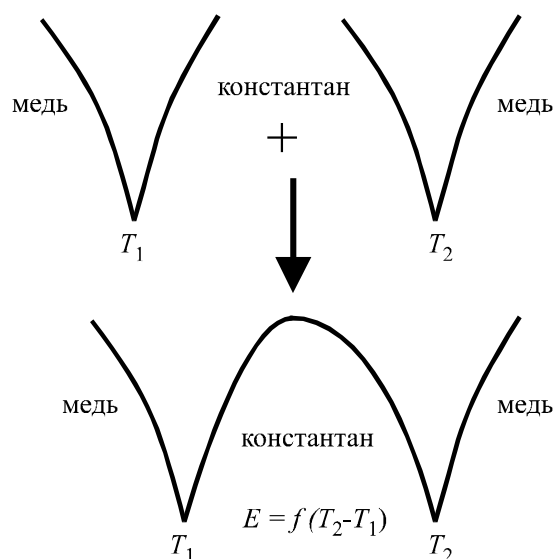


Рис. 12. Дифференциальная термопара.

щейся в калориметре. Если через термопару пропускать постоянный ток (рис. 11, только вместо потенциометра — источник тока), то в побочных спаях термопары будет выделяться теплота, а в рабочем спае — поглощаться. Если поменять направление тока, то характер тепловых явлений, происходящих в побочных и рабочем спаях, изменится на противоположный. Это явление чаще всего называют эффектом Пельтье. Данный эффект пренебрежимо мал для металлических проводников, но весьма велик для полупроводниковых термоэлектродов. Если использовать батарею полупроводниковых термопар, то можно создать холодильник мощностью в несколько сот Ватт. (недостаток в том, что полупроводниковые термопары очень хрупки).

При измерении температуры чрезвычайно важно поддерживать постоянной температуру побочного спая и знать ее точное значение, поскольку термопара по своей сущности является дифференциальным прибором, т.е. позволяет определять только разность температур двух спаев. Непосредственно измеряемой величиной является разность потенциалов главного и побочного спаев. Методы измерения разности потенциалов рассматривались ранее (при изучении термометров сопротивления). Для расчета температуры из полученных значений т.э.д.с. используют интерполяционные уравнения или градуировочные (стандартные) таблицы (обычно с шагом от 1 до 10 К). Следует иметь в виду, что термоэлектроды, из которых изготовлены термопары, не могут быть совершенно идентичными, поэтому показания любой конкретной термопары почти всегда в какой-то степени отличаются от заданных стандартной таблицей. Это вынуждает проводить градуировку термопар по образцовому термометру сопротивления (или другому проградуированному температурному датчику) в нескольких точках МТШ. Нередко для градуировки используют постоянные точки шкалы или хорошо известные температуры фазовых переходов. Результаты градуировки могут представлены в виде эмпирического уравнения, например

$$E = a + bT + cT^2,$$

где E – т.э.д.с. термопары; a , b и c – константы.

Термопары градуируют, как правило, при постоянной температуре побочного спая, равной 0 °С (путем помещения побочного спая в ванну, где находятся в равновесии лед и жидкая вода), хотя возможно использование и других температур (температуры тройной точки воды, температуры термостата). В последнем случае пересчет показаний термопары к значениям ее т.э.д.с. в стандартизированных условиях (например, 0 °С) выполняется на основании *закона промежуточных температур*:

т.э.д.с. цепи, состоящей из двух различных однородных проводников А и В, спаи которых находятся при температурах T_1 и T_3 , равна алгебраической сумме т.э.д.с. той же цепи с температурами спаев (T_1 и T_2) и (T_2 и T_3)

$$E_{AB}(T_1, T_2) + E_{AB}(T_2, T_3) = E_{AB}(T_1, T_3).$$

Применение термопар в калориметрии отличается очень большим разнообразием. Они нередко используются для измерения подъема температуры в калориметрических опытах, хотя широкому применению термопар для этой цели препятствуют их сравнительно невысокая чувствительность (за исключением термобатарей из большого числа спаев) и необходимость поддерживать постоянную температуру побочного спая с высокой точностью. Термопары часто применяются для косвенного измерения температуры калориметра, при этом с помощью термопары измеряется разность температур калориметра и какого-либо тела (оболочки, окружающей калориметр; массивного блока), на котором расположен другой термометр (например, термометр сопротивления).

Особенно часто термопары используют в калориметрии для измерения разности температур двух тел, например, двух калориметрических сосудов, находящихся в одинаковых условиях, калориметра и его оболочки, и т.д. Типичные примеры – многочисленные двойные и адиабатические калориметры. Естественно, что для этих целей используются не одна термопара, а термобатареи (последовательно соединенные простые термопары), насчитывающие до 1000 и более спаев. Термометрическая чувствительность подобных термобатарей может соответствовать нескольким миллионным долям кельвина. В современных адиабатических калориметрах термопары используются не только для контроля, но и для автоматического поддержания адиабатических условий. Например, в калориметрах для измерения теплоемкости при низких температурах чаще всего применяются термопары медь – константан, хромель – медьжелезо (0,15% Fe), медь-золотокобальт (0,21% Co).

Не менее широко термопары используются в сканирующих и теплопроводящих калориметрах, выпускаемых с настоящее время в больших количествах приборостроительной промышленностью. Так, калориметрические исследования в адиабатических дифференциальных сканирующих калориметрах (ДСК) основаны на регулировании разности температур между образцом и адиабатическим экраном. Для обнаружения и контроля этой разности, как правило, служат дифференциальные термобатареи. Батареи термопар используются и тогда, когда необходимо контролировать в ДСК разность температур между «рабочей» и эталонной ампулами. Более специфичным является применение термопар в теплопроводящих калориметрах (калориметрах Кальве), в которых обычно используются одна или две термобатареи (составленных из сотен термопар железо-константан или хромель-константан). В последнем случае одна термобатарея служит для компенсации тепловыделения в калориметрической ячейке эффектом Пельтье, другая предназначена для измерения теплового потока, возникающего между калориметрической ячейкой и внешней оболочкой за счет некомпенсированной части энергии.

13. КВАРЦЕВЫЙ ТЕРМОМЕТР

С 70-х годов XX столетия в научных журналах стали появляться работы, в которых прецизионные калориметрические исследования были выполнены с использованием кварцевых термометров. Их широкому применению в высокоточной калориметрии препятствуют прежде всего их довольно большая инерционность, а также высокая цена (например, фирмы «Хьюлетт-Паккард»). Предназначены они, как правило, для измерения температур от $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. В республиках СНГ кварцевые термометры в готовой для использования форме промышленностью пока не выпускаются.

Действие кварцевого термометра основано на температурной чувствительности пьезокварцевых резонаторов, являющихся генераторами электрических колебаний высокой частоты (от нескольких кГц до нескольких десятков МГц). Характерной особенностью пьезокварцевых резонаторов является высокая стабильность генерируемой частоты, которая при стабилизации источников питания и надлежащем термостатировании может достигать до $1\cdot 10^{-9}$ от величины $(\Delta f/f)$, где Δf – отклонение частоты от номинального значения.

Температурный коэффициент частоты пьезокварцевого резонатора сильно зависит от его ориентации относительно осей кристалла. Возможность создания кварцевых термометров была определена тем, что был найден специальный (ЛК) срез под определенным углом к оси кристалла, при котором чувствительный элемент термометра (кварцевый датчик) проявляет соотношение между резонансной частотой и температурой, очень близкое к линейному. Для этого среза температурный коэффициент частоты равен $3,5\cdot 10^{-5}/\text{град}$. Частота резонатора составляет примерно 28 МГц при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при указанном выше температурном коэффициенте изменяется на $\sim 1000\text{ Гц/град}$, что обеспечивает достаточно высокую чувствительность термометра.

Основные особенности устройства кварцевого термометра заключаются в следующем. Резонатор представляет собой точно вырезанный из кристалла кварца диск толщиной 0,18 мм и диаметром 6,3 мм. С каждой его стороны укреплены золотые электроды, припаянные твердым припоем к платиновым лентам, которые выполняют роль опоры и подводящих проводов. Резонатор запаян в медный футляр, заполненный гелием. Затем резонатор помещают в трубку из нержавеющей стали для защиты медного футляра и проводов от коррозии. Для соединения резонатора с питающим его осциллятором используют коаксиальный кабель малого сечения. Кварцевый резонатор действует как высокоселективный фильтр, который поддерживает частоту осциллятора очень близкой к естественной частоте резонатора. В целом форма температурных датчиков может быть различной в зависимости от характера и задач измерений.

Измерение температуры кварцевым термометром сводится к измерению частоты электрических колебаний, которая и является термометрическим параметром. Это обеспечивает данному термометру определенные преимущества перед другими термометрами, например, перед термометрами сопротивления: во-первых, на результат измерения практически не влияет изменение сопротивления подводящих проводов (можно ограничиться только двумя проводами) и, во-вторых, численный способ отсчета частоты дает возможность легко выводить результат измерения температуры непосредственно на дисплей, исключая при этом сравнение с эталонами сопротивления или балансировку моста.

Кварцевый термометр по своей сущности является интегрирующим прибором, дающим среднее значение температуры за определенный фиксированный отрезок времени. Отрезкам времени 0,1 с, 1 и 10 с соответствует разрешение по температуре 0,01 °С; 0,001 °С и 0,0001 °С. В калориметрии, как правило, кварцевый термометр работает в режиме 10-секундного отрезка времени. Основной вклад в абсолютную погрешность измерения температуры кварцевым термометром вносят погрешности градуировки (0,01 – 0,02 °С), отклонения от линейности (0,02 – 0,15 °С в зависимости от температурного интервала применения), нестабильности резонатора (дрейф нуля обычно не превышает 0,01 °С за 30 дней) и гистерезиса (до 0,05 °С; при перепаде температур не более 10 °С – не более 0,001 °С). Таким образом, кварцевый термометр дает возможность измерять абсолютную температуру с точностью, вполне достаточной для очень многих калориметрических измерений (измерений теплот сгорания, растворения, реакций и т.д.). Более того, при использовании сравнительного метода и подъема температуры в пределах 1 – 2 °С влияние погрешностей градуировки, нелинейности и нестабильности практически не будет сказываться на конечном результате.

Существенно более серьезной является проблема термической инертности кварцевых термометров. Постоянная времени кварцевого датчика в движущейся воде невелика и составляет около 2 с. Однако для обеспечения термометрической чувствительности термометра в 0,0001 °С, необходимой для прецизионных калориметрических работ, требуется отрезок времени в 10 с. Таким образом, во всех расчетах используются не истинные значения температуры, строго привязанные к определенному моменту времени, а средние значения за десятисекундный период.

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

БЛОХИН А.В.

**КУРС ЛЕКЦИЙ
В 2-Х ЧАСТЯХ
ПО СПЕЦИАЛЬНОМУ КУРСУ**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.**

**РАЗДЕЛ 1.
ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ.**

**ЧАСТЬ 2.
КАЛОРИМЕТРИЯ.**

**Минск
2007**

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время налажен выпуск серийных калориметров, поэтому калориметрический метод становится стандартным для проведения физико-химических исследований. *Калориметр* — это прибор для измерения тепловых эффектов различных химических процессов. Обычно это понятие используется в двух смыслах: в более узком — термин «калориметр» означает калориметрический сосуд (контейнер), в котором проводят исследуемый процесс; в более широком — это понятие включает всю установку, предназначенную для измерений (сам сосуд, различные нагреватели, оболочки и т.д.).

Единицей работы и энергии Международной системы единиц (СИ) является джоуль (Дж). Однако до введения СИ было выполнено и опубликовано множество работ, в которых количество теплоты измерялось не в джоулях, а в других единицах. В подавляющем большинстве термохимических работ, выполненных в XIX веке и начале XX века, в качестве единицы энергии (теплоты) была принята калория. На практике чаще всего использовалась «пятнадцатиградусная» калория (по определению — это количество тепла, необходимое для нагревания 1 г воды при давлении 1 атм от 14.5 °C до 15.5 °C). Использовалась и «двадцатиградусная» калория, и другие величины, определяемые аналогичным образом. Подобные определения единицы теплоты были весьма неопределенными, поскольку по мере повышения точности электрических измерений и соответственно определения теплоемкости воды электрическим методом соотношение между калориями и электрическими единицами (и джоулем) постоянно менялось. Начиная с 1930 года стали использовать «условную» калорию на основе соотношения

$$1 \text{ «условная» калория} = 4,1833 \text{ межд. джоуля,}$$

полученного на основе анализа наиболее надежных работ по измерению теплоемкости воды при 15 °C. В 1949 году была окончательно узаконена одна – абсолютная – система электрических единиц и вышеприведенное соотношение было заменено на следующее:

$$1 \text{ «условная» калория} = 4,1840 \text{ абс. джоуля.}$$

Величина «условной» калории осталась неизменной, поскольку было принято, что

$$1 \text{ межд. джоуль} = 1,00020 \text{ абс. джоуля.}$$

Введение системы «СИ» в 1963 году не изменило ни определения, ни величины электрических единиц; отпала лишь необходимость в добавлении слова «абсолютный». Таким образом, начиная с 1930-1934 годов соотношение применяемой в термохимии единицы – «условной» калории с джоулем – строго зафиксировано и уже не связано с теплоемкостью воды. В работах, выполненных в период до ~1930 года, единицы энергии могут варьировать. Для выражения данных этих работ в системе «СИ» может потребоваться как пересчет электрических единиц, так и использование современных данных по теплоемкости воды.

Вплоть до недавнего времени применение калории как внесистемной единицы допускалось многими изданиями и нормативными документами. В калориях приведены все численные данные в фундаментальных справочниках, изданных в СССР (1965-1982 гг) и США (1968-1987 гг). При этом предполагалось, что определением калории (часто называемой «термохимической» калорией) является только ее соотношение с джоулем:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж.}$$

В настоящее время принято (рекомендации IUPAC) все результаты термохимических измерений выражать только в джоулях.

Применяемые в калориметрии методы измерений и аппаратура чрезвычайно разнообразны, поскольку подход к решению калориметрических задач диктуется исследуемым процессом и условиями его протекания. В число же процессов, изучаемых методами калориметрии, может входить практически любой химический, физико-химический или биологический процесс. Создание полной классификации калориметров вряд ли возможно ввиду

многообразия как приборов, так и калориметрических методов. Существующие классификации не являются ни строгими, ни исчерпывающими, тем не менее полезны при изучении основ калориметрии.

Рассмотрим одну из возможных классификаций калориметров, предложенную Хеммингером и Хене и основанную на трех признаках (характеристиках), а именно:

- а) методе калориметрического измерения;
- б) режиме проведения измерений;
- в) принципе конструкции прибора.

Методы калориметрических измерений базируются на следующих принципах:

- 1) измерение количества превращенного при фазовом переходе вещества при компенсации теплового эффекта исследуемого процесса теплотой фазового перехода калориметрического вещества;
- 2) измерение количества энергии электрического тока при компенсации теплового эффекта реакции термоэлектрическими явлениями;
- 3) измерение количества теплоты, выделяющегося при протекании калориметрического процесса, при компенсации теплового эффекта исследуемой реакции теплотой другого химического процесса;
- 4) измерение изменения температуры калориметра в зависимости от времени реакции;
- 5) измерение изменения температуры по пространству калориметра.

Калориметры могут работать в одном из следующих режимов:

- 1) изотермическом,
- 2) изопериболическом,
- 3) адиабатическом,
- 4) сканирующем (адиабатическом сканирующем, изопериболическом сканирующем и при сканировании температуры оболочки).

По принципу конструкции различают калориметры с одной калориметрической системой и дифференциальные, или двойные калориметры. Название калориметра, отражающее метод и режим измерения, а также принцип конструкции дает достаточно полное представление о приборе. Каждый калориметр, кроме того, можно охарактеризовать терминами, указывающими на отличительную особенность действия или конструкции прибора. Например, ледяной калориметр, калориметр сгорания, проточный калориметр, бомбовый калориметр и т.д.

1. МЕТОДЫ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Различают два основных метода измерения: в первом теплота исследуемого процесса компенсируется теплотой фазового перехода, теплотой термоэлектрических явлений (эффекты Джоуля, Пельтье) или теплотой другого химического процесса; во втором — теплота исследуемого процесса определяется на основе измерения изменений температуры ΔT в течение опыта, либо на основании измерения разности температур ΔT между двумя точками реакционного пространства.

1.1. КАЛОРИМЕТРЫ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ (ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ)

Калориметры фазовых переходов

Еще в 1760 году Блейк (Англия) установил, что при подведении тепла к смеси (лед + вода) температура смеси не повышается до тех пор, пока весь лед не расплавится, и предложил использовать теплоту плавления льда для калориметрических измерений. Калориметр Блейка был усовершенствован Бунзеном (Германия) в 1870 году. Современный вид *ледяного калориметра Бунзена* представлен на рисунке 1.

Теплообмен между исследуемым образцом и окружающей средой (термостат) сведен к минимуму. Образец, находящийся в пробирке, обменивается теплотой только с кало-

риметрическим сосудом. Если в образце из-за протекания какого-то процесса происходит выделение теплоты, то в результате определенная часть льда в калориметрическом сосуде превращается в воду и искомая теплота равна

$$Q = \Delta m_{\text{л}} \cdot \Delta_{\text{пл}} h,$$

где $\Delta m_{\text{л}}$ — масса расплавившегося льда, $\Delta_{\text{пл}} h = (333.7 \pm 0.3)$ Дж/г — удельная теплота плавления льда.

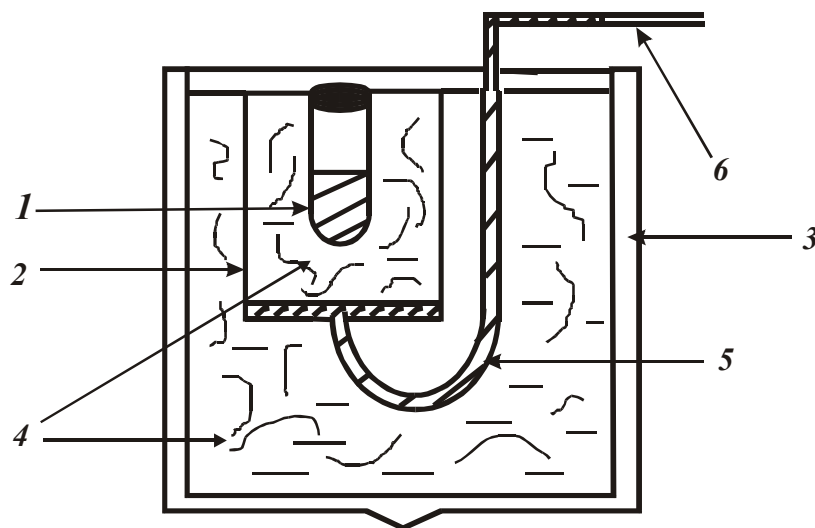


Рис. 1. Принципиальная схема ледяного калориметра Бунзена. 1 – пробирка с образцом, впаиваемая в калориметрический сосуд 2; 3 – термостат; 4 – смесь льда и воды; 5 – трубка с ртутью; 6 – капилляр.

Определить количество расплавившегося льда можно по изменению объема смеси льда и воды, находящихся в калориметрическом сосуде. Это изменение ΔV определяется по смещению ртути в капилляре, причем $\Delta V < 0$ (плотность льда при 0°C меньше плотности воды). Обозначим $\rho_{\text{л}}$ и $\rho_{\text{в}}$ как удельные плотности льда и воды при 0°C . В этом случае при плавлении 1 г льда изменение объема равно $(1/\rho_{\text{в}} - 1/\rho_{\text{л}})$. Тогда

$$\Delta m_{\text{л}} = \frac{\Delta V}{(1/\rho_{\text{в}} - 1/\rho_{\text{л}})} = \frac{\Delta V \cdot \rho_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{л}}}{(\rho_{\text{л}} - \rho_{\text{в}})}, \quad Q = \frac{\Delta V \cdot \rho_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{л}}}{(\rho_{\text{л}} - \rho_{\text{в}})} \cdot \Delta_{\text{пл}} h \text{ [Дж]}.$$

Чувствительность ледяного калориметра равна отношению $\Delta V/Q$ и составляет

$$\frac{\Delta V}{Q} = \frac{(\rho_{\text{л}} - \rho_{\text{в}})}{\rho_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{л}}} \cdot \frac{1}{\Delta_{\text{пл}} h} = \frac{(0.91674 - 0.99984)}{0.91674 \cdot 0.99984} \cdot \frac{1}{333.7} = 2.717 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{Дж} = 0.2717 \text{ мм}^3/\text{Дж}.$$

При сообщении 1 Дж тепла ртуть переместится на 0.2717 мм по капилляру с площадью сечения 1 мм^2 . Ледяные калориметры используются до сих пор. Например, в США он был использован для измерения энтальпий $(H_t - H_0)$ щелочных металлов. С этой целью щелочной металл помещался в стальную ампулу и нагревался в печи до некоторой температуры t , затем ампула сбрасывалась в калориметрический сосуд с последующим проведением стандартных измерений количества теплоты, выделившегося при охлаждении тела от температуры t до 0°C . В результате определялась суммарная разность $(H_t - H_0)_{\text{ампула+металл}}$. Далее проводилась серия таких же опытов при разных значениях t (от 0 до 1200°C). Аналогичные опыты проводятся с пустой стальной ампулой для нахождения $(H_t - H_0)_{\text{ампула}}$. Тогда

$$(H_t - H_0)_{\text{ампула+металл}} - (H_t - H_0)_{\text{ампула}} = (H_t - H_0)_{\text{металл}}.$$

В принципе, вместо льда и воды сосуд можно заполнить смесью кристаллического и жидкого дифенилового эфира $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$ с температурой плавления 300.1 K .

Также калориметрический сосуд можно заполнить смесью жидкости и пара при температуре кипения жидкости (так называемые паровые калориметры). Например, смесью воды и водяного пара при 373.15 K . Тогда (по аналогии)

$$Q = \frac{\Delta V \cdot \rho_{\text{п}} \cdot \rho_{\text{в}}}{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п}})} \cdot \Delta_{\text{исп}} h \text{ [Дж]}, \text{ где } \Delta_{\text{исп}} h \text{ — удельная теплота испарения воды.}$$

Отметим термодинамические характеристики испарения некоторых жидкостей:

жидкость	$T_{\text{н.т.кип.}}, \text{ К}$	$\rho_{\text{ж}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{п}} \cdot 10^3, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{п}}$	$\Delta_{\text{исп}} h, \text{ Дж/г}$
Вода	373.15	0.958	0.598	1600	2256
Аммиак	239.80	0.681	0.897	759	1370
Азот	77	0.404	2.230	176	199

Рассчитаем чувствительность парового водяного калориметра:

$$\frac{\Delta V}{Q} = \frac{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п}})}{\rho_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{п}}} \cdot \frac{1}{\Delta_{\text{исп}} h} = 0.74 \text{ см}^3/\text{Дж}.$$

Чувствительность парового калориметра выше ледяного (740 и 0.2717 мм³/Дж, соответственно), однако проведение подобных исследований осложнено многими экспериментальными трудностями, обусловленными в основном наличием в системе кипящей жидкости.

Калориметры, в которых теплота экзотермического процесса компенсируется теплотой испарения жидкости, часто называют **калориметрами испарения**. Принципиальная схема одного из таких калориметров – азотного калориметра – представлена на рисунке 2.

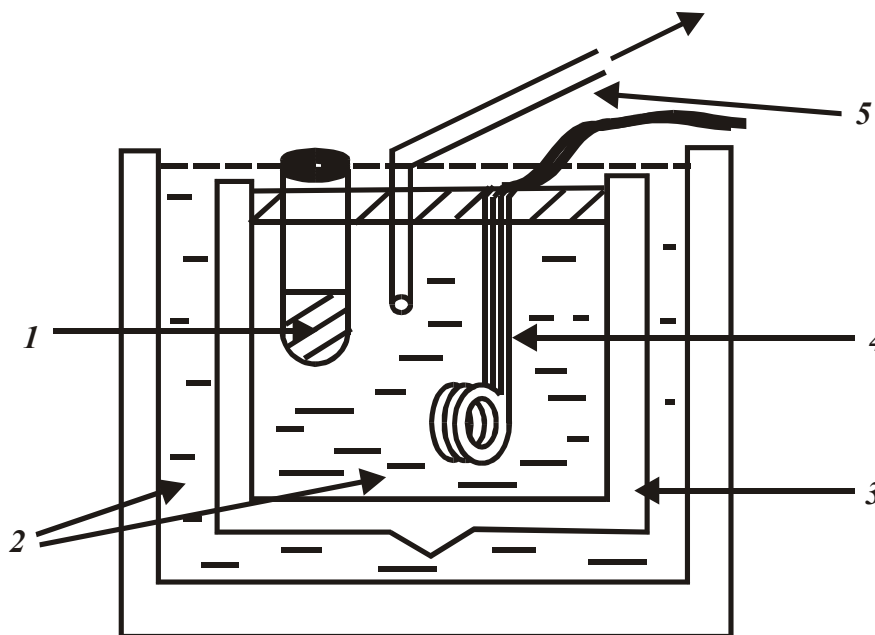


Рис. 2. Принципиальная схема азотного калориметра. 1 – пробирка с образцом; 2 – жидкий азот; 3 – калориметрический сосуд; 4 – нагреватель; 5 – трубка для выхода азота.

Теплообмен между калориметрическим сосудом и окружающей средой сводится к минимуму, но не прекращается полностью, в результате чего азот испаряется из калориметрического сосуда с определенной скоростью W_0 (моль/мин). Если же в трубку, например, сбросить нагретый образец, то скорость испарения азота резко возрастает, а после остывания образца до температуры испарения жидкого азота возвращается к значению W_0 . Зависимость скорости испарения азота от времени в ходе опыта показана на рисунке 3.

Для проведения расчетов необходимо знать количество азота (n в моль), испарившегося за время проведения опыта ($\tau_2 - \tau_1$). Для этого испарившийся азот собирают при температуре T , давлении P в резервуаре объемом V . Тогда $n \cong PV/RT$. Из рис. 3 видно, что заштрихованная площадь соответствует количеству испарившегося азота за счет охлаждения образца:

$$n - W_0 \cdot (\tau_2 - \tau_1) = PV/RT - W_0 \cdot (\tau_2 - \tau_1).$$

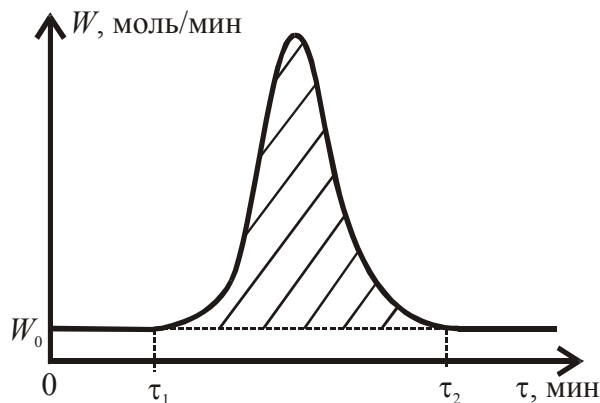


Рис. 3. Зависимость скорости испарения азота от времени при проведении калориметрического опыта.

Тогда

$$Q = \left[\frac{PV}{RT} - W_0(\tau_2 - \tau_1) \right] \cdot \Delta_{\text{исп}} H,$$

где $\Delta_{\text{исп}} H$ — молярная теплота испарения азота, Дж/моль.

Подобный приведенному на рисунке 2 калориметр можно использовать и для определения молярной теплоты испарения жидкости (в этом случае калориметрический сосуд заполнен исследуемой жидкостью). С помощью нагревателя в калориметрический сосуд вводится некоторое количество теплоты Q и определяется количество всей испарившейся жидкости, затем вводится поправка на количество жидкости, испарившейся за счет теплообмена калориметрического сосуда с окружающей средой и рассчитывается $\Delta_{\text{исп}} H$. Именно таким образом были получены наиболее точные данные об энтальпии испарения легколетучих жидкостей.

Компенсация теплового эффекта процесса термоэлектрическими эффектами.

Теплоту, которая выделяется при пропускании электрического тока через нагреватель калориметра, можно рассчитать по закону Джоуля-Ленца:

$$Q = IU\tau,$$

где I — сила тока, U — падение напряжения, τ — время пропускания тока. Если сила тока и напряжение не остаются постоянными то,

$$Q = \int_0^{\tau} IU \, d\tau.$$

Эффект Джоуля может использоваться для компенсации эндотермических эффектов. Допустим, что в калориметре (рисунок 4) происходит растворение соли KCl в воде, которое вызывает понижение температуры в калориметрическом сосуде (эндотермическое растворение). Если через нагреватель пропускать ток так, чтобы температура сосуда не изменялась в течение всего опыта растворения, то количество введенного тепла равно

$$Q_1 = \int_0^{\tau} IU \, d\tau.$$

Единственной поправкой, которую надо вводить в расчетах, является поправка на теплоту перемешивания. Эту поправку определяют в отдельном опыте по повышению температуры раствора конечного состава ΔT в течение времени, равного продолжительности растворения в первом опыте:

$$Q_2 = W \cdot \Delta T,$$

где W — тепловое значение калориметра, т.е. количество теплоты, необходимое для нагревания содержимого калориметра на 1 градус. Тепловое значение W находят методом элек-

трической градуировки (обычно пропуская ток с постоянными I и U в течение времени τ и измеряя поднятие температуры ΔT), тогда

$$W = (IU\tau)/\Delta T.$$

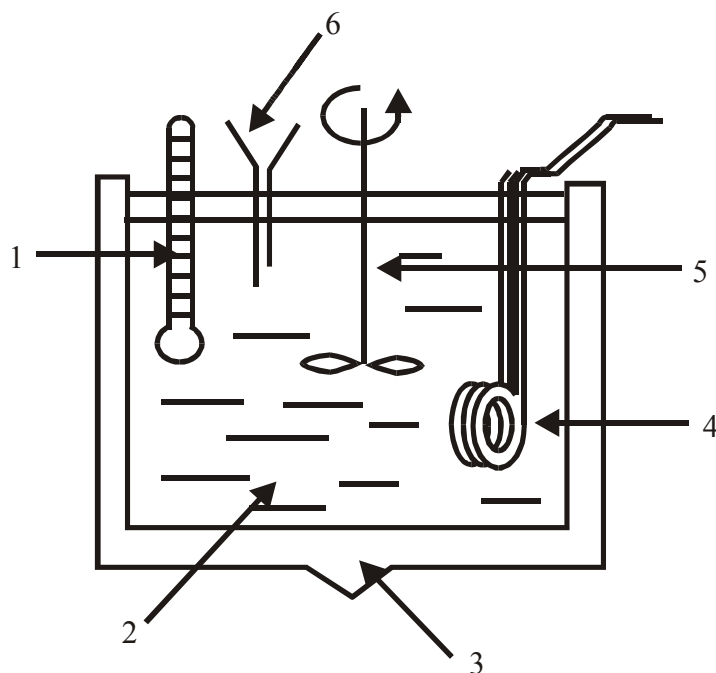


Рис. 4. Принципиальная схема калориметра растворения с компенсацией эндо-эффекта эффектом Джоуля. 1 - термометр; 2 - вода; 3 - калориметрический сосуд; 4 - нагреватель; 5 - мешалка; 6 - воронка для всыпания соли.

В результате выражение для искомой теплоты растворения принимает вид

$$Q_{\text{раств.}} = Q_1 + Q_2 = \int_0^{\tau} IU d\tau + W \Delta T.$$

Эффект Джоуля может использоваться только для компенсации эндотермических эффектов. Для компенсации экзотермических эффектов используют эффект Пельтье. Принципиальная схема использования эффекта Пельтье приведена на рис. 5.

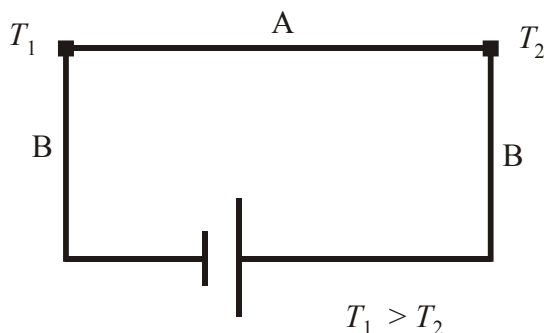


Рис. 5. Принципиальная схема использования эффекта Пельтье. А и В - термоэлектроды.

Если пропускать ток через проводники А и В, то один из спаев нагревается, а другой — охлаждается. При изменении направления протекания тока роль спаев меняется. Количество теплоты, выделившееся в одном спае, по величине равно количеству теплоты, поглощенному в другом спае. Рассмотрим холодный спай (тот, где теплота поглощается): количество поглощенной теплоты за счет эффекта Пельтье равно

$$Q_{\Pi} = \Pi \cdot I \cdot \tau,$$

где Π — коэффициент Пельтье, зависящий от природы проводников А и В. Он невелик для обычных металлов, но достаточно большой в случае использования полупроводников (например, 89%Bi+11%Sb). Так, для пары Cu-Al $\Pi = 0.12$ мДж/Кл, а для Sb-Bi $\Pi = 15$ мДж/Кл.

С другой стороны, в этом же, холодном спае, выделяется теплота за счет эффекта Джоуля:

$$Q_{\text{Дж}} = I \cdot U \cdot \tau = I^2 \cdot R \cdot \tau,$$

где R — сопротивление спая. В результате суммарное количество поглощенной теплоты равно

$$Q_{\text{сумм}} = Q_{\Pi} - Q_{\text{Дж}} = \Pi \cdot I \cdot \tau - I^2 \cdot R \cdot \tau.$$

Естественно, в спае будет действительно поглощаться теплота только при условии, что

$$Q_{\Pi} > Q_{\text{Дж}}, \text{ т.е. } \Pi \cdot I \cdot \tau > I^2 \cdot R \cdot \tau, \\ \text{или } I < \Pi/R.$$

Это означает, что теплота будет поглощаться только при пропускании небольших токов, следовательно, эффектом Пельтье на практике можно компенсировать лишь небольшие экзотермические эффекты. Кроме того, эффект Пельтье реализуется лишь в самом спае, а при пропускании тока происходит выделение тепла по всей длине проводника (см. рис. 5) за счет эффекта Джоуля. В результате возникает неконтролируемый тепловой поток от участка проводника с более высокой температурой в холодный спай, что приводит к систематическим погрешностям в калориметрических измерениях. Принципиальная схема калориметра, в котором теплота экзотермического процесса компенсируется эффектом Пельтье, представлена на рис. 6.

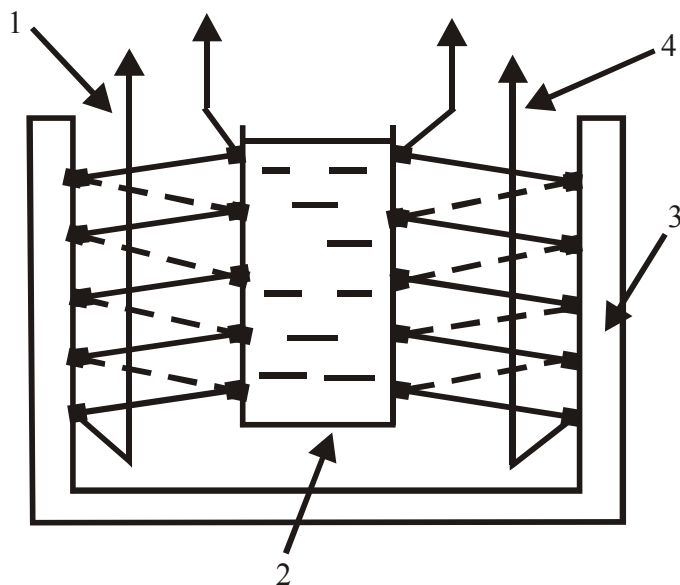


Рис. 6. Принципиальная схема калориметра с компенсацией эффектом Пельтье:
1 — термобатарея; 2 — калориметрический сосуд; 3 — термостат; 4 — термоэлемент Пельтье.

Сосуд соединяется с термостатом двумя термобатареями (батареями последовательно соединенных термопар). Если в калориметрическом сосуде происходит экзотермический процесс, то с помощью термоэлемента Пельтье можно скомпенсировать выделяющуюся теплоту. Вторая термобатарея используется для измерения разности температур между калориметром и термостатом. Этот же прибор можно использовать и для компенсации небольших эндотермических эффектов, для чего следует изменить направление тока в термоэлементе Пельтье.

Калориметры, в которых тепловой эффект процесса компенсируется теплотой химической реакции.

Эти калориметры не имеют каких-либо преимуществ по сравнению с уже рассмотренными и применяются сравнительно редко. В качестве примера можно рассмотреть калориметр, который был использован для измерения теплот испарения сжиженных газов (пропана, бутана и т.п.). Принципиальное устройство прибора показано на рис. 7.

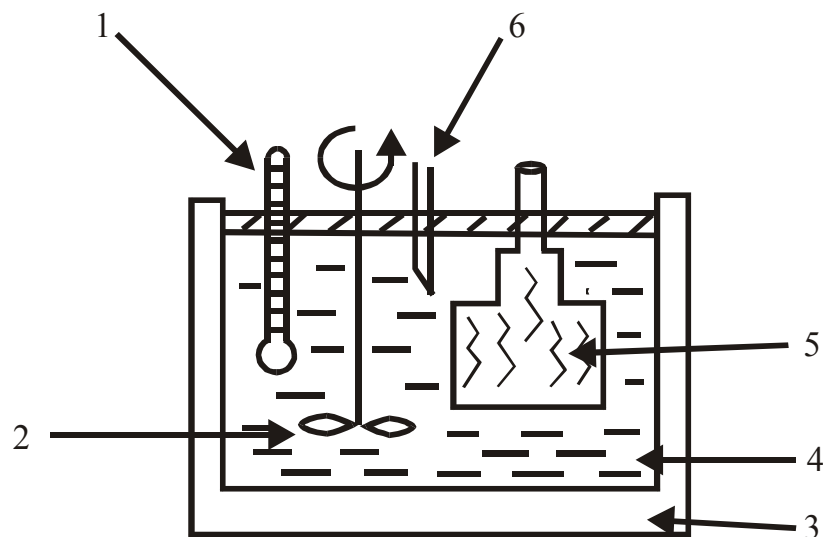


Рис. 7. Принципиальная схема калориметра, в котором тепловой эффект компенсируется теплотой химической реакции. 1 – термометр; 2 – мешалка; 3 – калориметрический сосуд; 4 – вода; 5 – металлический сосуд со сжиженным газом; 6 – бюретка с серной кислотой.

Сжиженный газ (жидкость) испаряется примерно с одинаковой скоростью. В воду из бюретки добавляют серную кислоту так, чтобы компенсировать затраты теплоты на испарение жидкости (разбавление серной кислоты — экзотермический процесс, температура воды в сосуде должна оставаться постоянной). В качестве индикатора используется высокочувствительный ртутный термометр. Для расчетов применяется следующее уравнение:

$$n \cdot \Delta_{\text{исп}} H = m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \Delta_{\text{разб}} h,$$

где n — число молей испарившегося газа, $\Delta_{\text{исп}} H$ — молярная энтальпия испарения газа, $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ — масса (г) добавленной серной кислоты, $\Delta_{\text{разб}} h$ — удельная теплота разбавления серной кислоты водой (справочная величина).

1.2. КАЛОРИМЕТРЫ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Калориметры переменной температуры можно разделить на две группы:

1. калориметры, в которых тепловой эффект химического процесса определяется на основании измерения разности температур калориметра в начале и конце опыта, т.е.

$$\Delta T_{\text{к}} = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач.}}$$

2. калориметры, в которых тепловой эффект химической реакции определяется на основании разности температур ΔT между двумя точками реакционного пространства.

Калориметры, в которых тепловой эффект химического процесса определяется на основании измерения разности температур калориметра в начале и конце опыта

Используемый калориметрический метод исследования в таких приборах основан на том, что калориметрическому веществу передается определенное количество теплоты исследуемым веществом или за счет исследуемого процесса и происходящее в результате этого изменение температуры регистрируется как функция времени. Если исследуемое вещество смешивается с калориметрическим веществом, то работающие по такому принципу приборы называются *калориметрами смешения*. Даже если такое смешение фактически не происходит (например, когда предварительно нагретый образец бросают в калориметрическую жидкость или сосуд), тем не менее за счет теплообмена происходит «смешение» энергий образца и калориметрического вещества, что приводит к одинаковой конечной температуре этих тел. В таких приборах калориметрический сосуд хорошо теплоизолирован от внешней среды.

Принципиальная схема калориметра смешения представлена на рисунке 8 (пробирка с реагентами погружена в сосуд так, чтобы вещества находились ниже уровня калориметрической жидкости). В результате процессов, протекающих в пробирке, выделяется или поглощается теплота Q и температура калориметра после окончания опыта отличается от начальной:

$$\Delta T_{\text{к}} = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач.}}$$

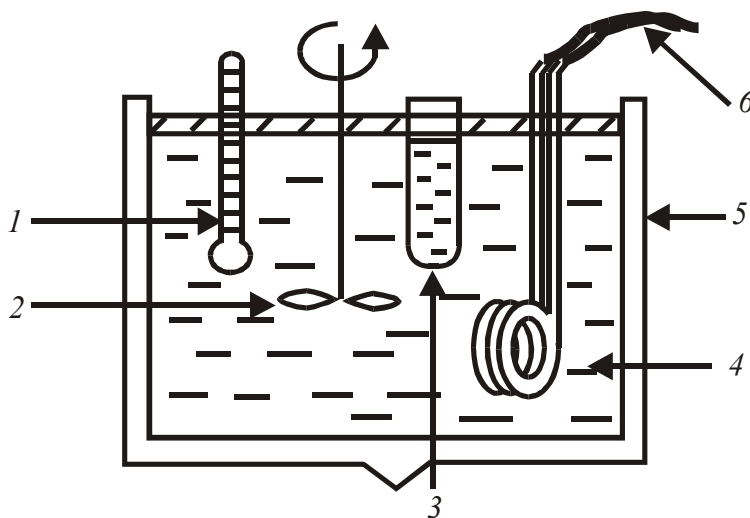


Рис. 8. Принципиальная схема калориметра, тепловой эффект процесса в котором определяется на основании измерения разности температур калориметра в начале и конце опыта.

1 – термометр; 2 – мешалка; 3 – пробирка с реагентами; 4 – калориметрическая жидкость;
5 – калориметрический сосуд; 6 – нагреватель.

Тогда

$$Q = W \cdot \Delta T_{\text{к}} = W \cdot (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач.}}). \quad (1.1)$$

В качестве калориметрической жидкости чаще всего используют воду, но в принципе могут использоваться и другие жидкости при условии, что они малолетучи при температуре опыта и химически инертны. W — тепловое значение калориметра или энергетиче-

ский эквивалент калориметра. По физическому смыслу это то количество теплоты, которое необходимо для нагревания содержимого калориметра на 1 градус. Зная теплоемкость и массу веществ и материалов, которые входят в состав калориметра, можно рассчитать значение W . Однако этот способ дает лишь ориентировочное значение, поскольку калориметрическая система не имеет четких границ: например, многие ее части выступают наружу, в результате чего невозможно точно узнать массу того, что принадлежит собственно калориметру, а что — окружающей среде.

На практике тепловое значение W определяют следующими способами:

1. проведение процесса с заранее известным тепловым эффектом $Q_{\text{калибр}}$, которому соответствует изменение температуры $\Delta T_{\text{калибр}}$; тепловое значение калориметра равно

$$W = \frac{Q_{\text{калибр}}}{\Delta T_{\text{калибр}}}; \quad (1.2)$$

2. проведение электрической градуировки: с помощью нагревателя вводят известное количество тепла $Q_{\text{электр}}$, определяют $\Delta T_{\text{электр}}$ и находят тепловое значение:

$$Q_{\text{электр}} = IU\tau = W \cdot \Delta T_{\text{электр}},$$

$$W = \frac{IU\tau}{\Delta T_{\text{электр}}}. \quad (1.3)$$

Следует отметить, что тепловое значение калориметра зависит от температуры, при которой проводится опыт, и его можно считать практически постоянной величиной только при условии, что изменение температуры ΔT невелико (не более 1 – 3 К). Кроме того, основные опыты по определению тепловых эффектов и градуировочные опыты по определению W следует проводить так, чтобы в этих опытах изменение температуры было примерно одинаковым. Это обусловлено тем, что наблюдаемое изменение температуры в калориметре связано не только с протеканием исследуемого процесса, но и также с теплообменом с окружающей средой.

Рассмотренный калориметр может использоваться и для определения удельной теплоемкости веществ. Для этого исследуемый образец с температурой T_1 вводят в пробирку (заполненную калориметрической жидкостью) или прямо в калориметрическую жидкость с температурой T_0 . По достижении температурного равновесия калориметрический сосуд и образец приобретут одинаковую температуру $T_{\text{см}}$. Тогда

$$C_1 m_1 (T_1 - T_{\text{см}}) = W (T_{\text{см}} - T_0),$$

где C_1 и m_1 — удельная теплоемкость и масса исследуемого вещества; W — тепловое значение калориметрического сосуда, определяемое градуировкой.

В зависимости от агрегатного состояния калориметрического вещества калориметры смешения классифицируют на *жидкостные* (с жидким калориметрическим веществом) и *массивные* или *анероидные* (с твердым калориметрическим веществом). Представленный на рисунке 8 калориметр является жидкостным. При высоких температурах в качестве калориметрической жидкости используются расплавы солей или жидкие металлы (сурьма, алюминий, олово). В массивных калориметрах используются блоки из металлов с хорошей теплопроводностью, чаще всего из меди или серебра.

В зависимости от того, происходит или нет реакция между исследуемым образцом и калориметрическим веществом, жидкостные калориметры подразделяют на

- 1) классические жидкостные калориметры, в которых взаимодействие образца с калориметрической жидкостью не происходит;
- 2) калориметры с реакционным сосудом — в реакционном сосуде с образцом, погруженном в калориметрическую жидкость, происходит реакция (например, калориметры сгорания);

3) калориметры, в которых образец реагирует с калориметрической жидкостью (или калориметры с реагирующим калориметрическим веществом – например, калориметры титрования).

Массивные калориметры подразделяют на

- 1) классические массивные калориметры – образец не участвует в реакции (например, дроп-калориметры);
- 2) калориметры с реакционным сосудом, в которых исследуемый образец участвует в химической реакции, при этом реакционный сосуд выполняет также функцию калориметрического вещества.

По сравнению с жидкостными калориметрами массивные калориметры обладают рядом преимуществ, а именно: постоянная теплоемкость калориметрического вещества при заданной температуре; возможность работы калориметра как при высоких, так и при низких температурах; отсутствие тепловых эффектов перемешивания или испарения; исключена возможность фазового перехода калориметрического вещества при существенном различии температур образца и калориметра. К этой группе калориметров относятся так называемые дроп-калориметры (или калориметры с падающим телом), предназначенные для определения теплот фазовых переходов и теплоемкостей.

Принципиальная схема классического дроп-калориметра представлена на рисунке 9. Теплоемкость исследуемого образца рассчитывают исходя из формулы

$$C_1(T_1 - T_{\text{см}}) = C_K(T_{\text{см}} - T_0),$$

где C_1 – теплоемкость исследуемого образца; C_K – теплоемкость калориметрического вещества (известная величина); T_0 и T_1 – начальные температуры калориметрического вещества и образца (известные величины); $T_{\text{см}}$ – конечная температура калориметрического вещества и образца.

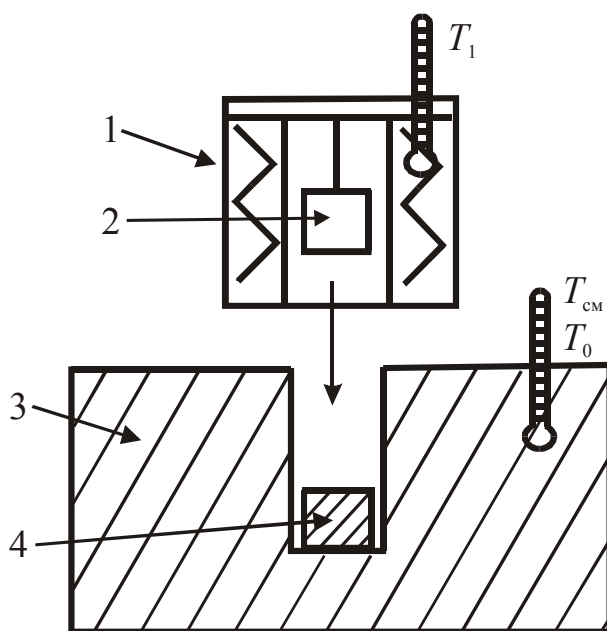


Рис. 9. Принципиальная схема массивного калориметра (дроп-калориметр): 1 – печка; 2 – чашечка для образца; 3 – металлический блок (калориметрическое вещество); 4 – образец.

Калориметры, основанные на измерении разности локальных температур

К этой группе калориметров относятся приборы, которые служат для определения теплоты путем измерения локальной разности температур (разности температур ΔT между двумя точками реакционного пространства) и ее временной зависимости при наличии известного градуировочного фактора.

Данный метод калориметрического исследования используется в **проточных калориметрах**, предназначенных для изучения жидких и газообразных веществ в потоке. С их

помощью можно определять тепловые эффекты химических реакций, теплоты смешения газов и растворов, удельную теплоемкость текучих сред (пропуская через среду известный тепловой поток). При этом определенное количество теплоты подводится к калориметру извне либо образуется в результате реакции. Возникающее изменение температуры в калориметре во времени вследствие непрерывного течения исследуемой среды рассматривается как локальное температурное изменение (по пространству).

Принципиальная схема проточного калориметра представлена на рисунке 10.

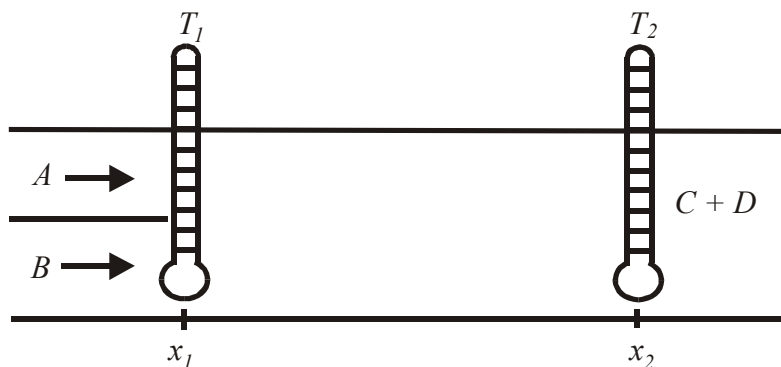
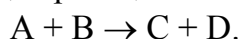


Рис. 10. Принципиальная схема проточного калориметра.

Исходные компоненты A и B (чистые жидкие или газообразные вещества, или их растворы) подаются с некоторой постоянной скоростью в реактор проточного типа (калориметрическую трубку), где происходит реакция



При протекании реакции происходит выделение или поглощение теплоты, поэтому температура продуктов реакции будет отличаться от температуры исходных веществ.

Пусть компоненты A и B подаются при одинаковой температуре T_1 . Если скорость подачи реагентов постоянна, то, при условии установления стационарного режима теплообмена реактора с окружающей средой, температуры в точках x_1 и x_2 принимают некоторые постоянные, но различные значения T_1 и T_2 . Эта разность температур пропорциональна тепловому эффекту химической реакции. Обозначим через $\Delta_r H$ энтальпию реакции в расчете на 1 моль реагентов и примем, что $\Delta_r H < 0$. Тогда количество теплоты, которое выделяется в реакторе за время τ (мин), равно

$$Q = \nu \cdot \tau \cdot \Delta_r H,$$

где ν — скорость подачи компонента A или B, выраженная в моль/мин.

Количество теплоты Q пропорционально разности температур $(T_2 - T_1)$:

$$\nu \tau \Delta_r H = k (T_2 - T_1), \quad (1.4)$$

$$\Delta_r H = \frac{k (T_2 - T_1)}{\nu \tau},$$

где k — градуировочный коэффициент, зависящий от теплофизических свойств продуктов реакции. Его находят методом электрической градуировки, для чего в сечение x_1 помещают нагреватель и пропускают через реактор продукты реакции с той же скоростью подачи, что и в первом опыте для исходных веществ. Измеряют разность температур $(T_2 - T_1)_{\text{град}}$. Тогда

$$Q_{\text{электр}} = k (T_2 - T_1)_{\text{град}} = IU \tau. \quad (1.5)$$

Выразив k из уравнения (1.5) и подставив полученное выражение в уравнение (1.4), получаем

$$\Delta_r H = \frac{k (T_2 - T_1)}{\nu \tau} = \frac{IU \tau (T_2 - T_1)}{\nu \tau (T_2 - T_1)_{\text{град}}} = \frac{P (T_2 - T_1)}{\nu (T_2 - T_1)_{\text{град}}},$$

где $P = IU$ – электрическая мощность нагревателя в градуировочном опыте. Следует отметить, что градуировка проточного калориметра должна быть проведена для каждого эксперимента, поскольку градуировочный коэффициент зависит от удельной теплоемкости и скорости течения исследуемой жидкости или газа.

На измерении локальной разности температур, возникающей при выделении или поглощении теплоты в реакционном пространстве, основан принцип действия калориметров теплового потока. В них теплообмен между калориметрической системой и окружающей средой продолжается до тех пор, пока не установится изотермический или стационарный режим. Теплообмен осуществляется в основном через твердое тело (теплопроводник), поэтому может быть измерен соответствующий тепловой поток, зависящий от температурного градиента вдоль теплопроводника. Принципиальная схема возможного калориметра теплового потока представлена на рисунке 11.

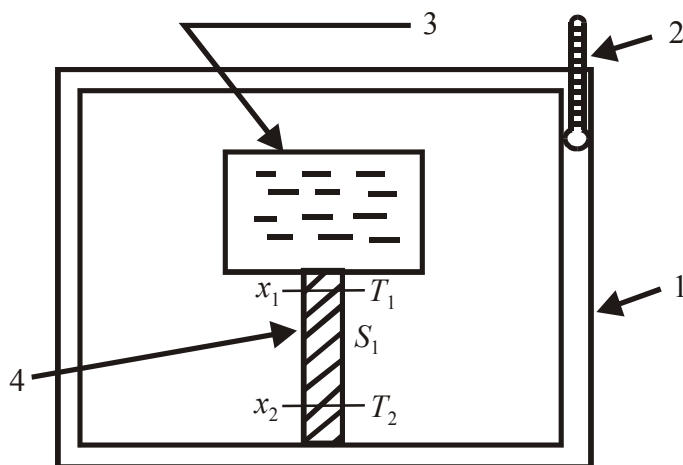


Рис. 11. Принципиальная схема калориметра теплового потока: 1 – термостат; 2 – термометр; 3 – калориметрическая ячейка; 4 – теплопроводник.

Температура термостата T_0 поддерживается постоянной в течение всего опыта. В начале опыта температура калориметрической ячейки равна температуре термостата $T_k = T_0$ и, следовательно, температуры в сечениях теплопроводника x_1 и x_2 — T_1 и T_2 — также одинаковы и равны температуре термостата: $T_1 = T_2 = T_0$. После инициирования экзотермического химического процесса в ячейке (например, разбив с помощью специального устройства ампулу в калориметрической ячейке и смешав реагенты), температура ячейки возрастает и $T_k > T_0$. В результате возникает тепловой поток от калориметрической ячейки к термостату, пропорциональный разности температур между ними.

Количество теплоты, которое проходит через сечение стержня S_1 за единицу времени, равно

$$\delta Q = \frac{\lambda \cdot S_1}{x_2 - x_1} (T_2 - T_1) = \frac{\lambda \cdot S_1}{x_2 - x_1} \Delta T,$$

где λ — коэффициент теплопроводности стержня. Величина $[\lambda \cdot S_1 / (x_2 - x_1)] = \text{const}$ для данного калориметра. После окончания опыта температура калориметра снова возвращается к исходному значению: в конце опыта $T_1 = T_2 = T_0$ и $\Delta T = 0$. Изменение ΔT во времени опыта представлено на рис. 12.

Если принять, что вся теплота, выделившаяся в ячейке, прошла через теплопроводник в термостат, то

$$Q = \frac{\lambda \cdot S_1}{x_2 - x_1} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta T d\tau. \quad (1.6)$$

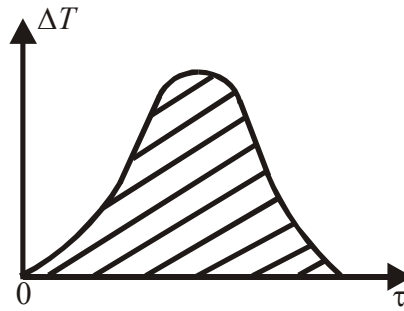


Рис. 12. Зависимость разности температур от времени опыта в калориметре теплового потока.

Следовательно, для определения количества теплоты необходимо регистрировать разности температур ΔT в течение всего опыта. Уравнение (1.6) справедливо при условии, что вся теплота из калориметрической ячейки проходит в термостат только по теплопроводнику. В общем случае необходимо учитывать и другие механизмы теплопередачи: излучение, конвекцию за счет оставшегося газа. В результате на практике вместо ур-я (1.6) для расчета теплового эффекта процесса используется следующее уравнение:

$$Q = k \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta T d\tau$$

где k — константа (градуировочный коэффициент) данного калориметра. Величину k находят либо методом электрической градуировки, либо проведением в ячейке процесса с заранее известным тепловым эффектом. Следует отметить, что величина k зависит от температуры, поскольку температура влияет на теплопроводность всех твердых тел и эффективность процессов утечки тепла.

2. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Выделение или поглощение теплоты в калориметре всегда связано с теплопереносом (теплопередачей). Для учета теплообмена калориметра (калориметрической ячейки или калориметрического сосуда) с окружающей средой его обычно помещают внутри специальной оболочки (рисунок 13). В общем случае теплопередача между калориметрической ячейкой и оболочкой может осуществляться через теплопроводность, конвекцию и излучение. Рассмотрим эти составляющие теплопереноса по отдельности.

Теплопроводность — это процесс теплообмена посредством переноса фононов без какого-либо сопутствующего переноса массы потоком вещества или диффузией. Истинная теплопроводность проявляется лишь в твердом теле: например, если температуры металла и термостата различны, то атомы металла изменяют свои колебания из-за этой разности температур и по решетке как бы «пробегают» волна возмущения.

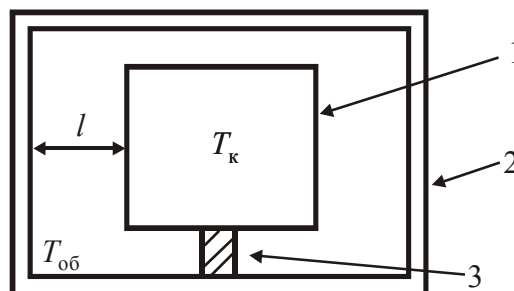


Рис. 13. Принципиальная схема калориметра для рассмотрения вопроса о теплопередаче в калориметрических системах: 1 — калориметрическая ячейка, 2 — теплопроводник, 3 — оболочка.

Тепловой поток, направленный от калориметрической ячейки к оболочке за счет теплопроводности, описывается следующим уравнением:

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \frac{\lambda \cdot S}{h} \cdot (T_{\kappa} - T_{об}),$$

где h и S — длина и сечение теплопроводника, λ — коэффициент его теплопроводности. Термическим сопротивлением проводника называют величину

$$R_T = \frac{h}{\lambda S}.$$

Тогда тепловой поток равен

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = \frac{\lambda \cdot S}{h} \cdot \Delta T = \frac{\Delta T}{R_T}. \quad (2.1)$$

Таким образом, теплообмен между калориметром и оболочкой можно уменьшить, увеличивая термическое сопротивление R_T (улучшая тепловую изоляцию калориметрического сосуда). Также теплообмен можно уменьшить, понижая разность температур $\Delta T = (T_{\kappa} - T_{об})$, т.е. стремясь к тому, чтобы $\Delta T \rightarrow 0$. В последнем случае реализуются адиабатические условия.

Конвекция — это перенос теплоты потоком газа или жидкости посредством переноса массы вещества от более высокой температуры к более низкой. Различают свободную и вынужденную конвекцию. Вынужденная конвекция возникает при дополнительном перемешивании газа или жидкости.

При небольшой разности температур тепловой поток, вызванный свободной конвекцией, приближенно описывается следующим уравнением:

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{своб.}} = b l^3 (T_{\kappa} - T_{об}), \quad (2.2)$$

где l — среднее расстояние между поверхностью калориметрического сосуда и внутренней поверхностью оболочки (рисунок 12), b — коэффициент, зависящий от теплофизических свойств среды, разделяющей сосуд и оболочку, а также от свойств поверхностей сосуда и оболочки.

Тепловой поток от калориметрического сосуда к оболочке, обусловленный теплопроводностью разделяющей среды, выражается уравнением

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{тепл-ть}} = \frac{a}{l} (T_{\kappa} - T_{об}), \quad (2.3)$$

где a — коэффициент, зависящий от характеристик разделяющей среды.

Суммарный тепловой поток от калориметрического сосуда к оболочке за счет свободной конвекции и теплопроводности среды прямо пропорционален разности температур:

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{сумм}} = \left(b l^3 + \frac{a}{l} \right) \cdot (T_{\kappa} - T_{об}) = \left(b l^3 + \frac{a}{l} \right) \cdot \Delta T, \quad (2.4)$$

Расчеты показывают, что если сосуд и оболочка разделены воздухом, то суммарный тепловой поток будет минимальным, если расстояние l будет составлять (11 – 19) мм при разности температур $(T_{\kappa} - T_{об}) = 1 - 3$ К, что учитывается при изготовлении калориметров.

При наличии разности температур ΔT между калориметром и оболочкой возникает также теплообмен за счет **излучения**, который в общем случае описывается уравнением

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{изл}} = \sigma \cdot S_{\kappa} \cdot S_{об} \cdot k \cdot (T_{\kappa}^4 - T_{об}^4), \quad (2.5)$$

где $\sigma = 5.62 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ — коэффициент Стефана-Больцмана, $S_{\text{к}}$ и $S_{\text{об}}$ — площади поверхностей калориметра и оболочки, k — коэффициент, зависящий от геометрических размеров излучающего тела, от температур калориметра и оболочки, от отражательной способности излучающего тела и других факторов. Теоретический расчет k крайне затруднителен, поэтому его величину обычно находят экспериментальным путем.

Из ур-я (2.5) следует, что теплообмен за счет излучения сильно зависит от температуры (четвертая степень). Однако если температуры калориметра и оболочки отличаются незначительно ($\Delta T = 1 - 3 \text{ К}$), то можно принять, что

$$T_{\text{об}} = T_{\text{к}} - \Delta T,$$

$$T_{\text{об}}^4 = (T_{\text{к}} - \Delta T)^4 = T_{\text{к}}^4 - 4 \cdot T_{\text{к}}^3 \cdot \Delta T + 6 \cdot T_{\text{к}}^2 \cdot (\Delta T)^2 + \dots,$$

и ур-е (2.5) приводится к следующему виду:

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{изл}} = 4 \sigma \cdot S_{\text{к}} \cdot S_{\text{об}} \cdot k \cdot T_{\text{к}}^3 \cdot (T_{\text{к}} - T_{\text{об}}). \quad (2.6)$$

Итак, теплообмен по всем механизмам пропорционален разности температур калориметрической ячейки и оболочки $(T_{\text{к}} - T_{\text{об}}) = \Delta T$ при условии, что эта разность невелика и составляет от 1 до 3 градусов.

Обобщенное уравнение, описывающее тепловой поток, имеет вид

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\text{общ}} = A \cdot (T_{\text{к}} - T_{\text{об}}). \quad (2.7)$$

где коэффициент A определяется видом теплопередачи. Следует отметить, что в обычных калориметрах около 80% теплопередачи осуществляется за счет теплопроводности.

3. РЕЖИМЫ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

В калориметре оболочка и калориметрическая система разделены в пространстве, причем различные элементы калориметра (такие как термометры, мешалка, изоляторы термопар и нагревателей) расположены как в калориметрической системе, так и в оболочке. Часть этих устройств, которые находятся внутри калориметрической системы или пересекают ее границы (т.е. принимают участие в теплообмене) относятся собственно к калориметрической системе. Режим, при котором проводится калориметрическое исследование, зависит от устройства оболочки калориметра, которая должна быть тщательно изолирована от окружающей среды для исключения дополнительной погрешности измерений.

В зависимости от того, как изменяется температура оболочки в процессе опыта, различают четыре режима калориметрических измерений:

1. изотермический,
2. адиабатический,
3. изопериболический,
4. сканирующий.

Принципиальная схема, иллюстрирующая режимы калориметрических измерений, представлена на рисунке 14.

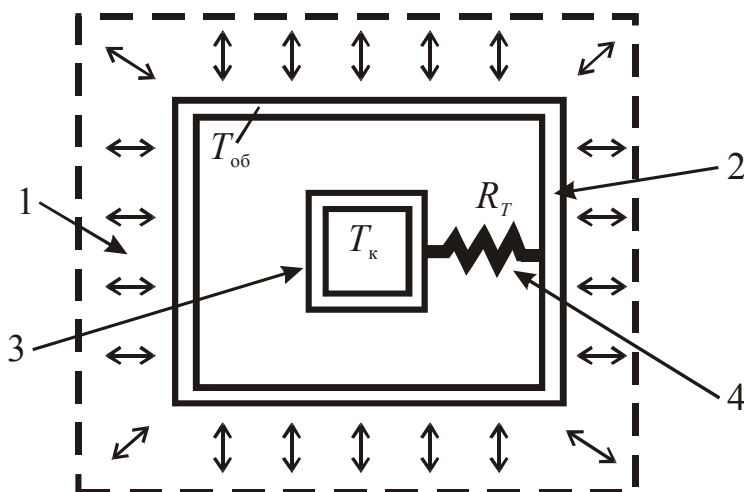


Рис. 14. Принципиальная схема, иллюстрирующая режимы калориметрических измерений:

1 – окружающая среда; 2 – оболочка с температурой $T_{об}$;

3 – калориметрический сосуд с температурой $T_к$; 4 – термическое сопротивление R_T .

Изотермический режим: $T_{об} = T_к = const$, R_T пренебрежимо мало.

Адиабатический режим: $T_к(\tau) = T_{об}(\tau)$, R_T бесконечно велико.

Изопериболический режим: $T_{об} = const$, $T_к(\tau)$, R_T имеет конечное значение.

3.1. Изотермический режим

Это режим, при котором в калориметре во времени и в пространстве поддерживается постоянная и равная температура оболочки и калориметрического сосуда:

$$T_к = T_{об} = const.$$

Изотермический режим реализуется в ледяном калориметре Бунзена, калориметрах фазовых переходов, а также калориметрах, в которых тепловой эффект исследуемого процесса компенсируется эффектами Джоуля или Пельтье при $T = const$. Понятие «изотермический режим» довольно условно, так как в калориметрическом сосуде за счет протекания процесса выделяется или поглощается теплота и в калориметре возникает температурный градиент, без наличия которого была бы невозможна передача тепла от реакционного сосуда к калориметрической жидкости. В калориметрах с термоэлектрической компенсацией всегда присутствуют некоторые нарушения изотермичности, возникающие в результате «натеч-

ки» теплоты вдоль проводов, проводников к нагревателю или к термометру. Термическое сопротивление между калориметрическим сосудом и оболочкой в калориметрах изотермического режима пренебрежимо мало ($R_T \cong 0$).

3.2. Адиабатический режим

В таких калориметрах разность температур между калориметрическим сосудом и оболочкой поддерживается равной нулю в течение всего опыта: ($T_k - T_{об} = 0$). Вследствие этого в адиабатических калориметрах отсутствует теплообмен между калориметром и оболочкой: $T_k(\tau) = T_{об}(\tau)$, т.е. в любой момент времени температуры калориметра и оболочки равны. Изменение температуры идеального калориметра в результате протекания экзотермического процесса представлено на рисунке 15.

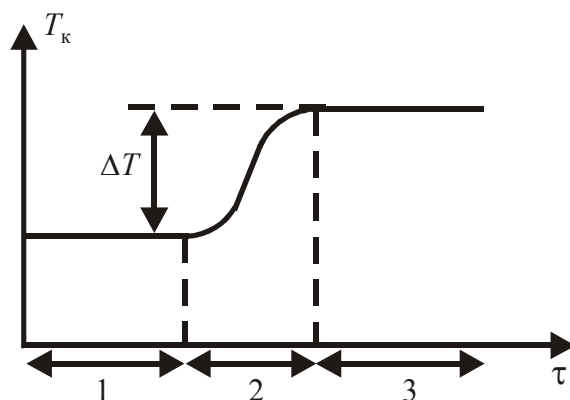


Рис. 15. Изменение температуры при протекании экзотермического процесса в идеальном адиабатическом калориметре: 1, 2 и 3 – начальный, главный и конечный периоды.

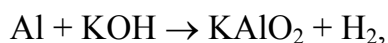
В адиабатических калориметрах термическое сопротивление R_T между калориметрическим сосудом и оболочкой бесконечно велико, а это значит, что вся выделившаяся теплота полностью расходуется на нагревание веществ и (или) продуктов реакции. Адиабатический режим реализуется в жидкостных калориметрах смешения, калориметрах для измерения истинной теплоемкости веществ.

3.3. Изопериболический режим.

В этих калориметрах температура оболочки в течение всего опыта поддерживается постоянной ($T_{об} = const$), в то время как температура калориметра изменяется во времени: $T_k = f(\tau)$. Следовательно, во время опыта $T_k \neq T_{об}$ и между калориметрическим сосудом и оболочкой происходит теплообмен. Наблюдаемое изменение температуры калориметра в процессе опыта обусловлено не только протеканием процесса, но и теплообменом.

К изопериболическим калориметрам относятся жидкостные и массивные калориметры смешения (например, бомбовые калориметры сгорания и калориметры растворения), проточные калориметры, калориметры теплового потока. В качестве изотермической оболочки используются либо жидкостные термостаты, либо массивные металлические блоки с хорошей теплопроводностью (из меди, серебра). Принципиальная схема изопериболического калориметра растворения представлена на рисунке 16.

В определенное время ампула с алюминием с помощью специального устройств разрушается и начинается реакция



в результате которой выделяется теплота и температура калориметрического сосуда повышается. Типичная зависимость $T_k = f(\tau)$ показана на рисунке 17 (отмечена $T_{об} = 25^\circ\text{C} = const$, указаны начальный, главный и конечный периоды) при условии, что $T_k < T_{об}$ в начале опыта, а в конце $T_k > T_{об}$. Разность температур ($T_{кон} - T_{нач}$) должна быть исправлена на теплообмен.

Следует отметить, что в русскоязычной литературе для калориметров, работающих в изопериболическом режиме, используется термин «калориметр с изотермической оболочкой». В этих калориметрах термическое сопротивление между калориметром и оболочкой равно некоторой примерно постоянной величине.

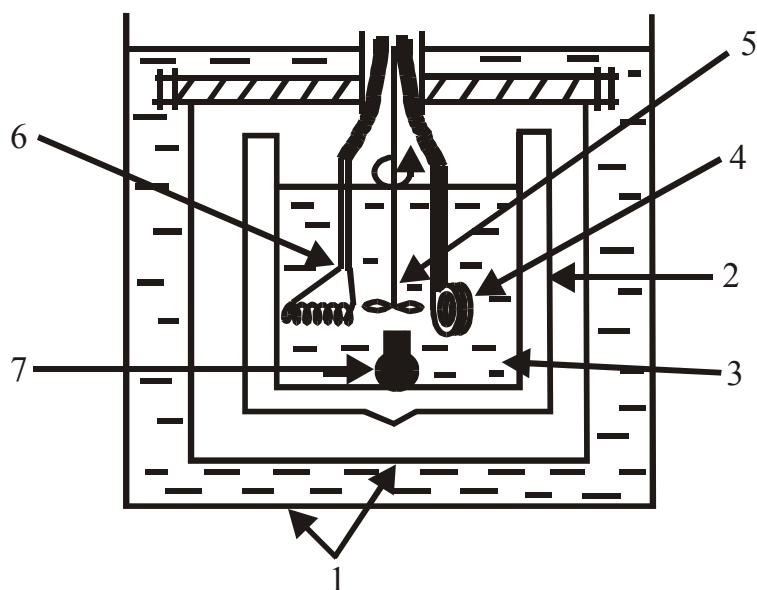


Рис. 16. Принципиальная схема изопериболического калориметра растворения: 1 – термостат; 2 – калориметрический сосуд; 3 – раствор KOH; 4 – нагреватель; 5 – мешалка; 6 – термометр сопротивления; 7 – ампула с алюминием.

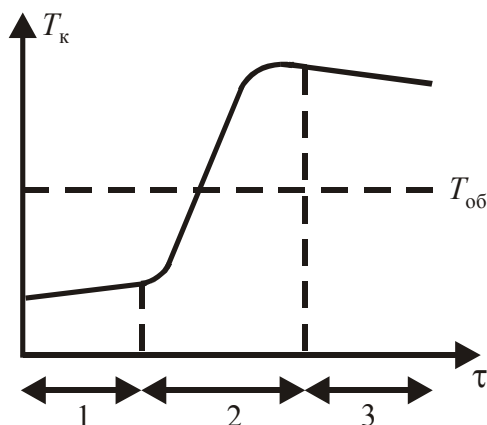


Рис. 17. Изменение температуры в изопериболическом калориметре при протекании экзотермического процесса. 1, 2 и 3 – начальный, главный и конечный периоды опыта.

3.4. Сканирующий режим.

Сканирующим называют такой режим, при котором либо температура оболочки, либо температура калориметрического сосуда, либо и температура калориметрического сосуда, и температура оболочки изменяются с некоторой постоянной скоростью.

Различают три способа сканирования:

1. Сканирование температуры оболочки — в этом режиме температура оболочки изменяется с определенной скоростью, обычно линейно: $T_{об}(\tau) = (T_{об})_0 + a\tau$, где $(T_{об})_0$ — температура оболочки в начальный момент времени, a — скорость ее нагрева. Термическое сопротивление R_T имеет малое конечное значение, поэтому температура калориметрической системы также будет изменяться со временем, но с некоторым запаздыванием по отношению к температуре оболочки.

2. Адиабатический сканирующий режим — температуры калориметрической ячейки и оболочки изменяются с некоторой постоянной скоростью, при этом $T_{об}(\tau) = T_k(\tau) = (T_{об})_0 + \alpha\tau$ и $(T_k - T_{об}) = 0$ в любой момент времени. Термическое сопротивление R_T очень велико.
3. Изопериболический сканирующий режим — температура оболочки остается постоянной ($T_{об} = const$), а температура калориметрического сосуда изменяется с постоянной скоростью: $T_k(\tau) = (T_k)_0 + \alpha\tau$. Термическое сопротивление R_T имеет конечное значение.

Принципиальные схемы сканирующих калориметров различных режимов представлены на рисунке 18.

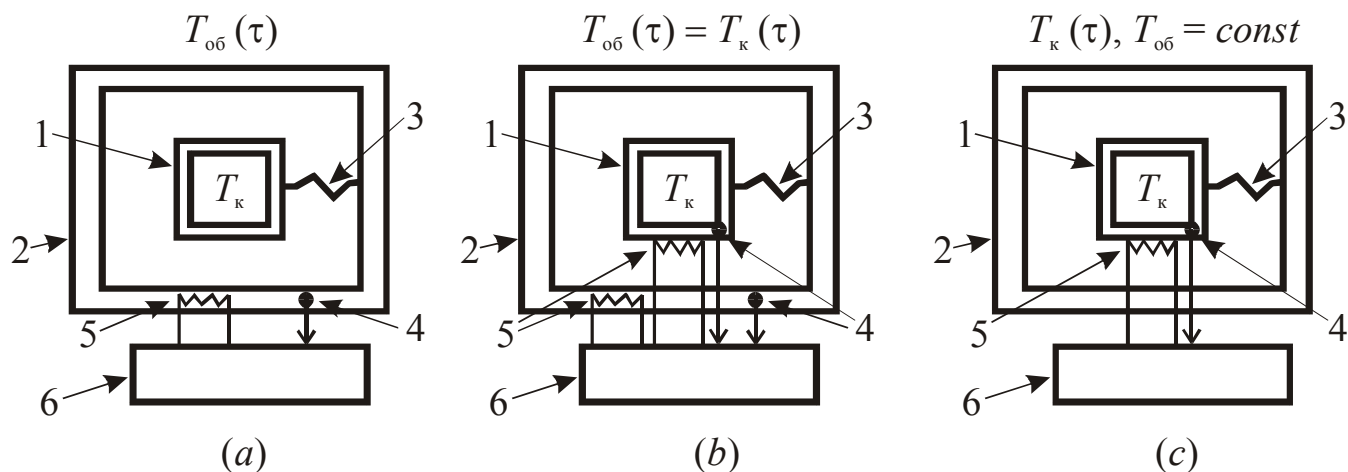


Рис. 18. Принципиальные схемы сканирующих калориметров, работающих (a) в режиме сканирования оболочки, (b) в адиабатическом сканирующем режиме, (c) в изопериболическом сканирующем режиме. 1 – калориметрический сосуд; 2 – оболочка; 3 – термическое сопротивление; 4 – датчики температуры; 5 – нагреватели; 6 – блок управления.

3.4.1. Калориметры теплового моста

В этих калориметрах осуществляется режим сканирования температуры оболочки. Приборы используются для измерения теплоемкости и теплот фазовых превращений веществ в интервале от 200 до 700 К. Принципиальная схема ДСК *тройного теплового моста* приведена на рисунке 19.

В основе метода лежит условие соответствия тепловых потоков, направленных к ячейкам с исследуемым образцом и веществом сравнения (эталоном) при их нагреве с некоторой постоянной скоростью. Оболочка калориметра (печка) представляет собой медный цилиндр 1 с крышкой 2, по внешней поверхности которого бифилярно намотан нихромовый нагреватель 3. На дне блока закреплена массивная цилиндрическая медная пластина 4 (нижний блок), к верхней части которой припаяны симметрично расположенные копелевые стержни 5. К стержням сверху припаяны очень близкие по весу и по геометрии медные чашки (калориметрические ячейки) 6 объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ с плотно закрывающимися крышками.

Медные чашки, копелевые стержни и нижний (медный) блок образуют три дифференциальные термопары, т.э.д.с. силы которых пропорциональны разности температур между ячейками и нижним блоком. Температура чашек измеряется медь-константановыми термопарами. В одну из медных чашек (X) помещается контейнер из нержавеющей стали с исследуемым веществом, герметизирующийся при помощи гайки и алюминиевой прокладки, в другую (S) вставляется эталон из меди, третья чашка (0) остается незаполненной. Вся конструкция размещается на специальной подставке в стальной вакуумной камере. Камера заполняется аргоном, давление которого во время измерений поддерживается близким к 2 кПа.

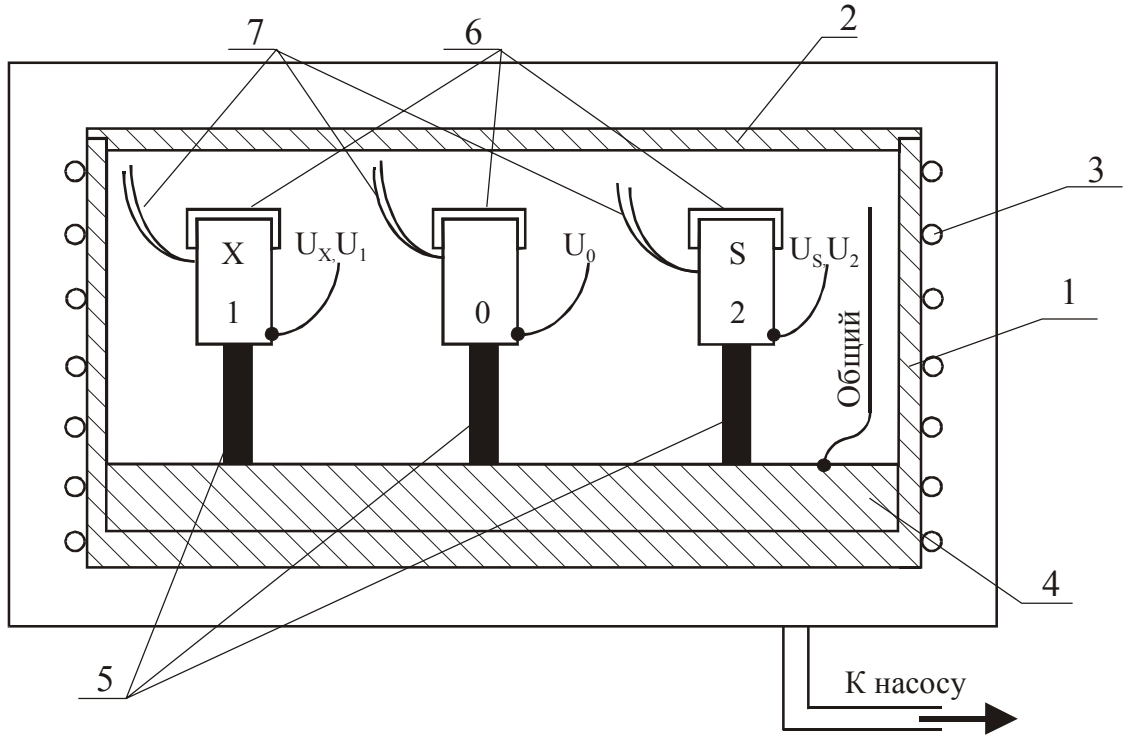


Рис. 19. Принципиальная схема ДСК тройного теплового моста.
 1 – оболочка; 2 – крышка; 3 — нагреватель; 4 — нижний блок; 5 – копелевые стержни;
 6 — медные чашки; 7— медь-константановые термопары.

В режиме нагрева с постоянной скоростью теплота от оболочки к ячейкам передается в основном за счет теплопроводности по копелевым стержням (через нижний блок), а также за счет теплопроводности и конвекции аргона и излучения. Разности температур между чашками и нижним блоком пропорциональны при $T < 700$ К суммарным тепловым потокам к ячейкам и, следовательно, их теплоемкости, зависящей от степени заполнения чашек и вида вещества.

Тепловой поток, направленный к чашке с исследуемым веществом, равен

$$\delta Q_x = k(T_x - T_6) d\tau$$

где k – коэффициент теплопередачи, T_x и T_6 – температуры чашки с образцом и блока. Подведенная теплота расходуется на нагревание чашки и исследуемого образца, поэтому

$$\delta Q_x = (C_x m_x + C_q m_q) dT_x,$$

где m_x и m_q – массы образца и чашки, C_x и C_q – их удельные теплоемкости. Тогда

$$(C_x m_x + C_q m_q) dT_x = k(T_x - T_6) d\tau,$$

$$(C_x m_x + C_q m_q) \frac{dT_x}{d\tau} = k(T_x - T_6). \quad (3.1)$$

Аналогичные уравнения можно записать для чашки с эталоном и пустой чашки:

$$(C_s m_s + C_q m_q) \frac{dT_s}{d\tau} = k(T_s - T_6). \quad (3.2)$$

$$(C_q m_q) \frac{dT_0}{d\tau} = k(T_0 - T_6). \quad (3.3)$$

Ур-я (3.1) и (3.2) разделим поочередно на ур-е (3.3). Принимая, что

$$\frac{dT_x}{d\tau} = \frac{dT_0}{d\tau} \text{ и } \frac{dT_s}{d\tau} = \frac{dT_0}{d\tau},$$

получаем

$$1 + \frac{C_x m_x}{C_q m_q} = \frac{T_x - T_6}{T_0 - T_6},$$

$$\frac{C_x m_x}{C_q m_q} = \frac{T_x - T_6}{T_0 - T_6} - 1 = \frac{T_x - T_0}{T_0 - T_6} \quad (3.4)$$

$$\frac{C_s m_s}{C_q m_q} = \frac{T_s - T_0}{T_0 - T_6} \quad (3.5)$$

Разделим ур-е (3.4) на ур-е (3.5):

$$\frac{C_x m_x}{C_s m_s} = \frac{T_x - T_0}{T_s - T_0},$$

$$C_x = \frac{T_x - T_0}{T_s - T_0} \frac{C_s m_s}{m_x} \quad (3.6)$$

Ур-е (3.6) является исходным (идеальным) уравнением для расчета C_x . Для нахождения теплоемкости исследуемого вещества необходимо знать массу вещества, массу и теплоемкость эталона, а также разности температур между чашкой с образцом (X) и пустой чашкой (0) и между чашкой с эталоном (S) и пустой чашкой.

В реальных приборах медные чашки, которые должны быть абсолютно идентичными, все же отличаются друг от друга (и по размерам, и по массам). Для учета влияния асимметрии прибора, обусловленной различием в теплоемкости незаполненных ячеек, теплоемкость образца (в Дж·К⁻¹) рассчитывается по уравнению

$$C_x = C_s \frac{U_x - K_1(T) \cdot U_0}{U_s - K_2(T) \cdot U_0}, \quad (3.7)$$

где C_s – теплоемкость медного эталона (Дж·К⁻¹);

U_x , U_s и U_0 – т.э.д.с. (сигналы) дифференциальных термопар ячеек с исследуемым веществом, эталоном и без вещества соответственно;

$K_1(T) = \frac{U_1}{U_0}(T)$ и $K_2(T) = \frac{U_2}{U_0}(T)$ – функции, определяемые в ходе калибровочных опытов

с незаполненными чашками; U_1 и U_2 – сигналы дифференциальных термопар в опытах с незаполненными ячейками (X) и (S).

В ходе контрольных измерений с образцами KCl, RbNO₃ и меди установлено, что погрешность измерения теплоемкости при использовании ур-я (3.7) не превышает ±2 %.

Для упрощения процедуры измерений и уменьшения влияния асимметрии прибора предложено можно использовать конфигурацию прибора только с двумя ячейками (*ДСК теплового моста*), представленную на рисунке 20.

Теплоемкость образца (Дж·К⁻¹) рассчитывается из соотношения

$$C_x = A(T) \frac{U_x}{U_s} - B(T), \quad (3.8)$$

где U_x и U_s – т.э.д.с. дифференциальных термопар ячеек с исследуемым веществом и эталоном соответственно; A и B – калибровочные коэффициенты, учитывающие влияние асимметрии прибора, обусловленной как различием в теплоемкости пустых ячеек, так и различием в их чувствительности (отношении сигнала данной дифференциальной термопары к величине теплового потока U/W).

Температурные зависимости $A(T)$ и $B(T)$ определяются по результатам двух калибровочных серий измерений, в которых в качестве образца используется гранулированная медь различной массы. Скорость нагрева в пределах 0.8 – 0.9 К·мин⁻¹ воспроизводимо меняется с температурой. Измерения теплоемкости меди, алюминия, бензойной кислоты показали, что погрешность величин C_s лежит в пределах 1 – 2 %.

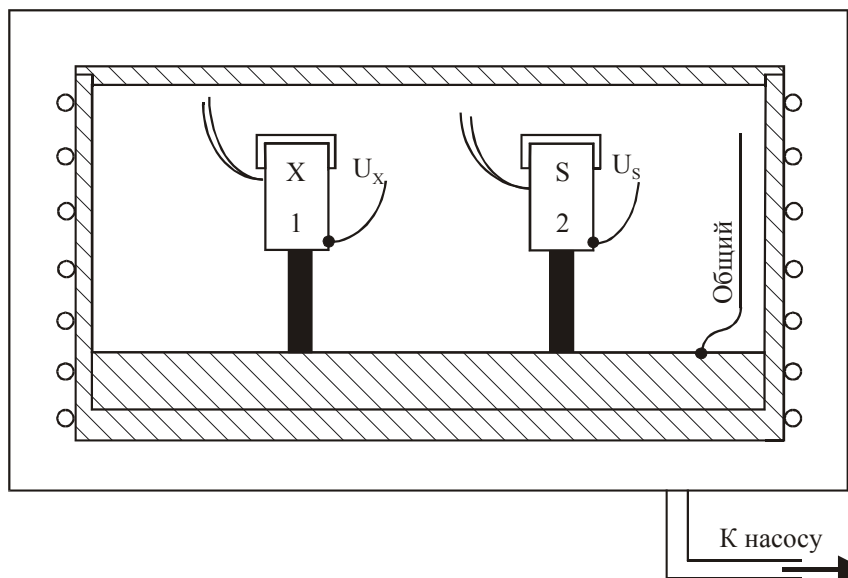


Рис. 20. Конфигурация ДСК теплового моста (с двумя ячейками).

3.4.2. Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) адиабатического режима.

Используется для измерения теплоемкости и теплот фазовых превращений, тепловых эффектов процессов, а также кинетики процессов. (Сканирующие калориметры называют дифференциальными, если в состав их входит две или несколько калориметрических ячеек). Принципиальная схема ДСК представлена на рисунке 21.

При реализации адиабатического сканирующего режима оболочка и обе калориметрические ячейки (одна — с исследуемым веществом, другая — с эталоном) нагреваются с одинаковой скоростью, причем $T_{об} = T_X = T_{Эт}$. Обычно в ячейках помещается примерно по 0.05 г и менее вещества. У оболочки и обеих калориметрических ячеек имеются свои собственные независимые нагреватели.

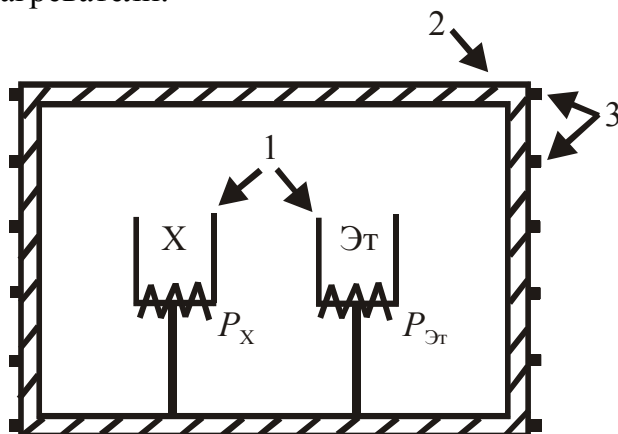


Рис. 21. Принципиальная схема ДСК адиабатического режима:
1 – калориметрические ячейки; 2 – оболочка; 3 – нагреватели оболочки.

Электрические мощности, подводимые к исследуемой и эталонной ячейкам для поддержания адиабатического режима, обозначим как P_X и $P_{Эт}$. Количество теплоты, подводимое за время $d\tau$ в ячейку с образцом, равно $P_X d\tau$. Это количество теплоты затрачивается на нагрев образца, в результате чего температура его повышается на величину dT_X . Тогда

$$P_X d\tau = C_X m_X dT_X \text{ и } P_X = C_X m_X \frac{dT_X}{d\tau}.$$

Аналогичное уравнение можно записать для эталона:

$$P_{\text{эт}} = C_{\text{эт}} m_{\text{эт}} \frac{dT_{\text{эт}}}{d\tau}.$$

По условию адиабатичности процесса нагревания

$$\frac{dT_x}{d\tau} = \frac{dT_{\text{эт}}}{d\tau},$$

тогда

$$P_x - P_{\text{эт}} = (C_x m_x - C_{\text{эт}} m_{\text{эт}}) \frac{dT_x}{d\tau},$$

$$C_x = \frac{C_{\text{эт}} m_{\text{эт}}}{m_x} + \frac{P_x - P_{\text{эт}}}{m_x \frac{dT_x}{d\tau}}.$$

Величина $(P_x - P_{\text{эт}})$ непрерывно фиксируется в течение всего опыта специальным прибором как функция времени.

3.5. Некоторые замечания по поводу классификации калориметров

Классификация, основанная на использовании сочетания трех признаков (метод калориметрических измерений, режим измерений, устройство калориметра) дает достаточно полное представление об используемом приборе и принципе его работы. Так, например, в таблице 1 указаны режимы измерений, применяемые в калориметрах с разными методами измерения.

Таблица 1. Классификация калориметров по методу и режиму измерения.

Метод измерения	Режим измерения			
	изотермический	изопериболический	адиабатический	сканирующий
Компенсация фазовым переходом	+		+	
Компенсация термоэлектрическими эффектами	+	+	+	+
Измерение разности температур ΔT во времени		+	+	
Измерение локальной разности температур		+		+

Специфика научных термохимических исследований такова, что наиболее распространенными в лабораторной практике до сих пор остаются калориметры переменной температуры, в которых мерой количества теплоты является изменение температуры калориметра. Для исследований, проводимых при комнатных температурах, универсальными приборами являются жидкостные калориметры; при высоких температурах чаще всего используются массивные калориметры. Как жидкостные, так и массивные калориметры могут быть двойными, или дифференциальными. В таких приборах один из калориметрических сосудов (или блоков) используют для проведения изучаемого процесса. Второй сосуд (блок), идентичный первому, служит для сравнения известного и неизвестного количества энергии. Например, в рабочей калориметрической системе проводят химическую реакцию, а другую систему с тем же энергетическим эквивалентом нагревают электрическим током, добиваясь одинаковой скорости нагрева.

В качестве примера двойного калориметра (кроме рассмотренных ДСК) можно привести дифференциальный калориметр Джоуля, предназначенный для измерения удельной теплоемкости (рисунок 22). Калориметр содержит два совершенно одинаковых сосуда: в один из них заливается исследуемая жидкость, в другой – вода (как образец сравнения). Массы исследуемой жидкости и воды равны. В каждый сосуд помещаются нагревательные

спирали приблизительно равного сопротивления. Через некоторое время после включения электрического тока измеряется повышение температуры воды ΔT_1 и исследуемой жидкости ΔT_2 . Удельная теплоемкость жидкости рассчитывается по уравнению

$$C = C_e \cdot \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}.$$

Если оба нагревателя включают и выключают одновременно, силу электрического тока и время его пропускания можно не измерять, поскольку они не играют никакой роли при расчете теплоемкости. Калориметр Джоуля можно классифицировать как дифференциальный калориметр с измерением локальной разности температур (воды и исследуемой жидкости).

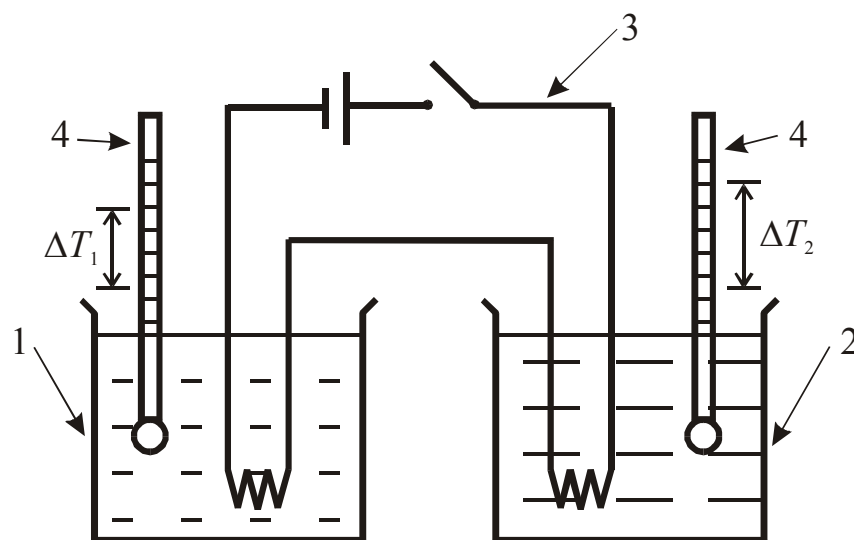


Рис. 22. Принципиальная схема измерения удельной теплоемкости методом Джоуля:
1 – калориметрический сосуд с водой; 2 – калориметрический сосуд с исследуемой жидкостью;
3 – электрическая цепь нагревателей; 4 – термометры.

Калориметры-контейнеры (обычно тонкостенные металлические сосуды), применяемые для измерения теплоемкости, также относятся к категории калориметров переменной температуры. Средой, воспринимающей энергию, в данном случае является находящееся в калориметре-контейнере вещество. По режиму проведения измерений калориметры переменной температуры можно разделить на калориметры с изотермической оболочкой и калориметры с адиабатической оболочкой. Способ учета теплообмена калориметра с окружающей средой полностью определяется режимом проведения измерений.

Калориметры постоянной температуры (изотермические, или компенсационные) по сравнению с калориметрами переменной температуры используются реже и обычно применяются для определения тепловых эффектов длительных процессов. Дифференциальные сканирующие калориметры по своей сущности относятся к категории калориметров переменной температуры с непрерывным вводом энергии.

Как уже ранее отмечалось, создание полной классификации калориметров практически невозможно из-за многообразия как приборов, так и калориметрических методов. Например, в монографии М.М. Попова (1954 год) было выделено три принципиально различных метода измерения количества теплоты: метод смешения, метод ввода тепла и метод потока, и два типа калориметров: калориметры с переменной температурой и калориметры с постоянной температурой. Как правило, каждая классификация всегда включает в себя приборы, которые нельзя отнести к определенному типу. Например, калориметр Кальве может использоваться как изотермический с электрической компенсацией теплового потока, либо как изопериболический калориметр теплового потока (работающий по методу измерения локальных разностей температур).

4. ГРАДУИРОВКА КАЛОРИМЕТРОВ

4.1. Градуировка жидкостных и массивных калориметров с изотермической оболочкой

Эти калориметры наиболее распространены и доступны. Если в калориметре протекает процесс, тепловой эффект которого равен Q , то он вызывает изменение температуры калориметра на величину ΔT и в результате $Q = W \cdot \Delta T$, где W — тепловое значение калориметра. Расчет теплового значения по формуле $W = \sum m_i C_i$ дает неточные результаты, поэтому величину W находят градуировкой калориметра.

Для этого в калориметре проводят процесс, тепловой эффект $Q_{\text{эт}}$ которого точно известен, и измеряют изменение температуры $\Delta T_{\text{эт}}$. Тогда $W = Q_{\text{эт}} / \Delta T_{\text{эт}}$. Найденное значение W используют для расчетов в последующих опытах. Опыты по градуировке и определению искомых теплот должны проводиться по возможности в одинаковых условиях, при этом следует стремиться к тому, чтобы $\Delta T_{\text{эт}} \approx \Delta T$.

Примеры: При сжигании веществ, содержащих водород, кислород и углерод, в калориметрической бомбе для градуировки применяют бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ чистотой 99.995%. При сгорании 1 г кислоты в бомбе, заполненной кислородом под давлением 30 атм, выделяется (26436 ± 2) Дж/г. Для веществ, содержащих С, О, Cl и Н, обычно используют 3-хлорбензойную кислоту. Для соединений, содержащих С, О, N и Н, — мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или иннуровую кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-CH}_2\text{-COOH}$.

В калориметрии растворения в качестве эталона обычно используется KCl (теплота растворения KCl в воде).

При измерениях теплоемкости в качестве эталона используются α -корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), кристаллическая бензойная кислота, медь, платина, алюминий, нафталин, *n*-гептан.

Градуировку жидкостных и массивных калориметров также проводят и электрическим способом. Для этого калориметрический сосуд снабжают нагревателем, через который пропускают электрический ток. Для точного измерения количества введенной электрической энергии используется схема, представленная на рисунке 23 (к нагревателю параллельно подсоединен делитель напряжения).

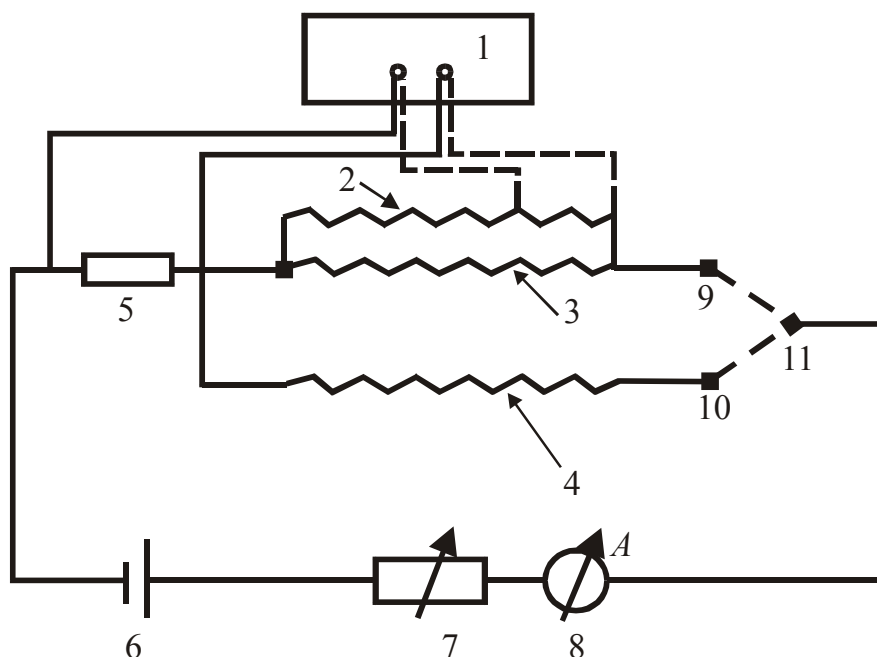


Рис. 23. Потенциометрическая схема для точного измерения вводимой электрической энергии.
1 – потенциометр; 2 – делитель; 3 – нагреватель; 4 – балластное сопротивление; 5 – образцовая катушка сопротивления; 6 – источник питания; 7 – регулировочное сопротивление; 8 – амперметр; 9, 10, 11 – клеммы переключателя.

Падение напряжения на нагревателе нельзя измерить непосредственно, так как оно обычно довольно велико (от 10 до 30 В), а предельное измеряемое потенциометром напряжение составляет около 3 В. Поэтому для измерения падения напряжения U на нагревателе используют делитель напряжения, причем потенциометром снимается падение напряжения только с части делителя (десятые или сотые доли). Пусть R_d и R_x — общее сопротивление делителя и сопротивление той части делителя, на которой измеряется падение напряжения, равное U_x . Падение напряжения на делителе равно

$$U_d = \frac{R_d}{R_x} U_x.$$

Поскольку $U = U_d$, то

$$I_d = \frac{U_d}{R_d} = \frac{U}{R_d}, \quad I_{обр} = \frac{U_{обр}}{R_{обр}}.$$

Сила тока I , протекающего через нагреватель, равна

$$I = I_{обр} - I_d = \frac{U_{обр}}{R_{обр}} - \frac{U}{R_d}.$$

Количество энергии, вводимое с помощью нагревателя за время τ , равно

$$Q = IU\tau = \left(\frac{U_{обр}}{R_{обр}} - \frac{U}{R_d} \right) U\tau.$$

Прежде чем пропускать ток через нагреватель (клеммы 9 и 11), его пропускают через балластное сопротивление (клеммы 10 и 11) для ориентировочной оценки силы тока. По такой схеме можно измерять падение напряжения с точностью до 10^{-6} В. Время нагрева определяется с помощью хронографа или других высокоточных приборов. Количество вводимой электрической энергии представленным методом измеряется с погрешностью не более 0.01%.

4.2. Градуировка калориметров-контейнеров.

Калориметры-контейнеры используются обычно для измерения теплоемкости веществ. Принципиальная схема измерительной ячейки адиабатического калориметра, предназначенного для измерения теплоемкости веществ в интервале 5 – 370 К и определения теплот твердофазных переходов и плавления и используемого на кафедре физической химии БГУ, представлена на рисунке 24.

Исследуемый образец помещается внутри контейнера-калориметра, представляющего собой тонкостенный цилиндр из титана объемом $\sim 1 \text{ см}^3$. Титановая крышка контейнера уплотняется индиевым кольцом с помощью бронзовой гайки. Заполненный веществом контейнер выдерживается в вакууме ($\sim 3 \text{ Па}$) в течение 0.5 часа и заполняется гелием при давлении 4 кПа при 290 К. Контейнер плотно помещается в нагревательную гильзу, подвешенную внутри медной адиабатической ширмы (оболочки) на нейлоновых нитях. Температура измеряется с помощью откалиброванного во ВНИИФТРИ (г. Москва) по шкале ITS-90 железо-родиевого термометра сопротивления, расположенного на внутренней поверхности адиабатической ширмы. Разность температур между калориметром и оболочкой контролируется с помощью термопары (медь + 0.1 мас. % железа) – хромель, одиннадцать спаев которой приклеены к медной фольге нагревательной гильзы, а двенадцать спаев находятся на внутренней поверхности средней и нижней частях адиабатической ширмы.

Температурные контакты для электрических проводов расположены на верхней части ширмы. Когда разность температур между ширмой и охлаждающей ванной велика, эти провода (и труба, которая держит ширму) вызывают значительный температурный градиент по длине ширмы, который может приводить к дополнительной систематической погрешности измерений. Для контроля за температурным градиентом, между средней и

верхней частью ширмы имеется дополнительная 3-4 спайная термопара (медь + 0.1 мас. % железа) – хромель (градиентная). В ходе измерений температурный градиент по длине ширмы держится на нулевом уровне с помощью дополнительного градиентного нагревателя, расположенного под термическими контактами ширмы.

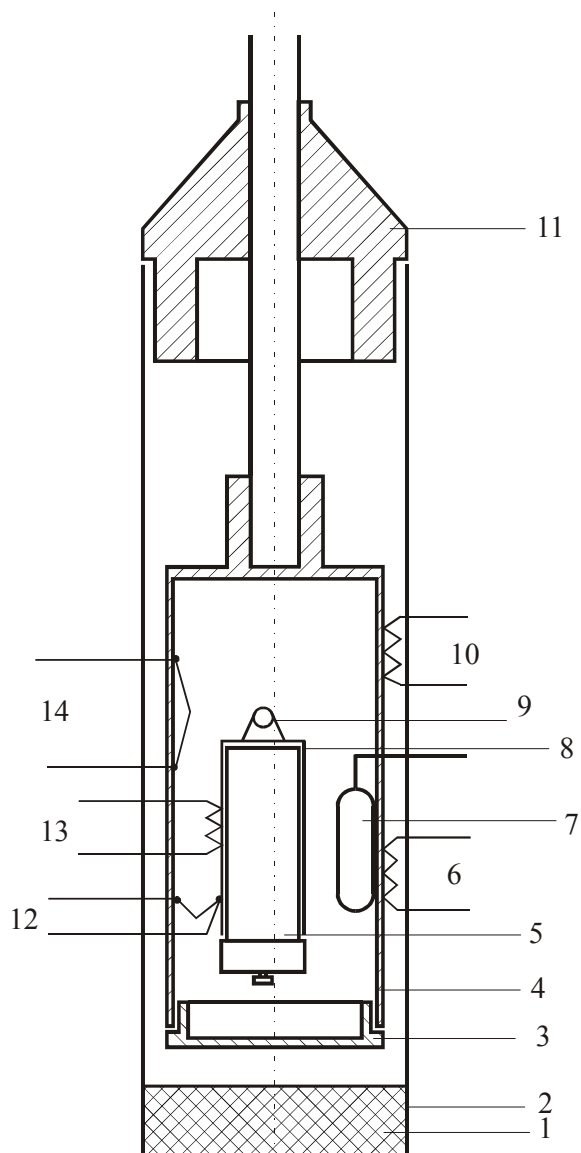


Рис. 24. Принципиальная схема адиабатического калориметра ТАУ-10.

- 1 – угольный адсорбер;
- 2 – вакуумный стакан;
- 3 – нижняя крышка адиабатического экрана;
- 4 – адиабатический экран;
- 5 – калориметр-контейнер;
- 6 – основной нагреватель адиабатического экрана;
- 7 – железо-родиевый термометр сопротивления;
- 8 – нагревательная гильза;
- 9 – нейлоновые нити;
- 10 – вспомогательный (градиентный) нагреватель адиабатической оболочки;
- 11 – медный фланец;
- 12 – основная термопара (Cu+0.1%Fe)/Chromel;
- 13 – нагреватель гильзы;
- 14 – вспомогательная (градиентная) термопара (Cu+0.1%Fe)/Chromel.

Для автоматизации эксперимента используется измерительно-управляющее устройство АК-6.25, функционирующее совместно с РС IBM. Для взаимодействия компьютера с АК-6.25 использовалась программа «Heat», поддерживающая текстовый и графический режимы в интерфейсе пользователя. После окончания калориметрического опыта результаты выводились в отчет на жесткий диск. Программа измерения теплоемкости, реализующая метод дискретного ввода теплоты, работает в двух режимах: постоянного инкремента по температуре или постоянного количества вводимой энергии. Оба режима могут быть использованы при измерениях нормальной теплоемкости вещества. Второй режим применяется при исследовании фазовых переходов, когда большим количествам вводимой энергии соответствуют малые инкременты температуры.

Перед началом основных опытов по определению теплоемкости исследуемого вещества определяется тепловое значение пустого калориметра-контейнера $W_{\text{конт}}$, снабженного нагревателем, в зависимости от температуры. В каждом отдельном опыте измеряют количество введенной электрической энергии Q и определяют повышение температуры $\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$. Тогда

$$W_{\text{конт}} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}.$$

Значение $W_{\text{конт}}$ относят к средней температуре опыта

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{нач}} + T_{\text{кон}}}{2} = T_{\text{нач}} + \frac{\Delta T}{2}.$$

Поскольку значение $W_{\text{конт}}$ зависит от температуры, то и величина ΔT (калориметрическая ступень или температурный шаг) зависит от вида функции $W_{\text{конт}} = f(T)$. Так, в области низких температур (5 – 10 К) эта зависимость очень резкая и поэтому $\Delta T \approx 0.03 - 0.05$ К. При $T > 150$ К зависимость обычна почти линейна и слабо меняется, поэтому ΔT составляет от 5 до 6 К.

При измерениях теплоемкости в интервале 5 – 370 К проводят не менее 100 опытов по установлению зависимости $W_{\text{конт}} = f(T)$, далее экспериментальные результаты сглаживаются и полученную зависимость проводят в виде соответствующих полиномов. После окончания градуировки приступают к измерению теплоемкости вещества. Калориметр заполняют исследуемым веществом и на основании аналогичных экспериментов находят суммарное количество ($W_{\text{конт}} + W_X$). Тогда $W_X = (W_{\text{конт}} + W_X) - W_{\text{конт}}$ и теплоемкость вещества $C_X = W_X/m_X$.

5. ПРОВЕДЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПЫТА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

При проведении опыта в изопериболическом и адиабатическом калориметре искомая теплота равна $Q = W \cdot \Delta T$, где ΔT — изменение температуры калориметра, обусловленное протеканием изучаемых процессов (истинное изменение температуры $\Delta T_{\text{ист}}$). Значение $\Delta T_{\text{ист}}$ совпадает с наблюдаемым изменением $\Delta T_{\text{набл}}$ лишь при проведении опыта в идеальном адиабатическом калориметре. В реальных калориметрах всегда происходит теплообмен между калориметрической ячейкой и окружающей средой (оболочкой), вносящий свой вклад в наблюдаемое изменение температуры. Величину $\Delta T_{\text{ист}}$ не удастся измерить непосредственно, ее рассчитывают из соотношения:

$$\Delta T_{\text{ист}} = \Delta T_{\text{набл}} - \delta,$$

где δ — поправка на теплообмен. Величина δ не может быть рассчитана строго из-за неполных сведений о механизме теплообмена. При проведении опытов величину δ следует по возможности уменьшать, так как при этом повышается точность в определении $\Delta T_{\text{ист}}$.

В общем случае теплообмен происходит за счет

- 1) излучения между внешней поверхностью калориметра и внутренней поверхностью оболочки;
- 2) теплопроводности слоя воздуха, находящегося между калориметром и оболочкой;
- 3) конвекции в слое воздуха, находящегося между калориметром и оболочкой;
- 4) теплопередачи по выступающим из калориметра деталям.

Для уменьшения излучения поверхности полируют. На эти поверхности электролитически наносят различные металлы с высокой отражательной способностью: золото, серебро, никель, хром. Расстояние между калориметром и оболочкой выбирают равным 10 – 15 мм при условии, что разность температур ($T_{\text{к}} - T_{\text{об}}$) не превышает 1 – 3 К. В этих условиях общий теплообмен за счет конвекции и теплопроводности воздуха минимален.

Если калориметр используется для измерения теплоемкости при низких температурах, то воздух между калориметром и оболочкой откачивают. Для уменьшения теплопередачи по деталям, выступающим за пределы калориметра, применяются теплоизоляторы. Например, верхняя часть мешалки может быть изготовлена из тефлона и других теплоизолирующих материалов. При изготовлении массивных калориметров на дно оболочки устанавливают упоры из теплоизоляторов, при этом их число минимально и обычно равно

трем, а площадь соприкосновения упоров с калориметром также минимальна. Если калориметр имеет небольшую массу, то его подвешивают внутри оболочки, используя нити. Подводящие провода к калориметру предварительно приводят в тепловой контакт с поверхностью оболочки (тепловое заземление проводов).

Для быстрого выравнивания температуры в различных частях калориметра используют: в жидкостных калориметрах — мешалки, в массивных калориметрах — металлы с высокой теплопроводностью (серебро, медь, алюминий).

Однако, несмотря на все сказанное, полностью исключить теплообмен калориметра с окружающей средой не удастся и его необходимо по возможности более точно учитывать. Для расчета поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой (оболочкой) необходимо измерять температуру калориметра не только во время проводимого процесса, но и некоторое время до его начала, а также после его окончания. Весь калориметрический опыт делится на три периода: начальный, главный и конечный.

Начальный период — часть опыта, которая предшествует началу исследуемого процесса. Температура калориметра в этом периоде изменяется равномерно в результате теплообмена калориметрической ячейки с оболочкой, а также протекания побочных тепловых процессов. К ним относятся: выделение тепла в результате перемешивания жидкости, в измерительных проводах при прохождении тока, возможное химическое взаимодействие калориметрической жидкости со стенками (материалом) калориметра.

Изменение температуры, отнесенное к единице времени, называют *температурным ходом калориметра*: $dT_K/d\tau$ или $\Delta T_K/\Delta\tau$.

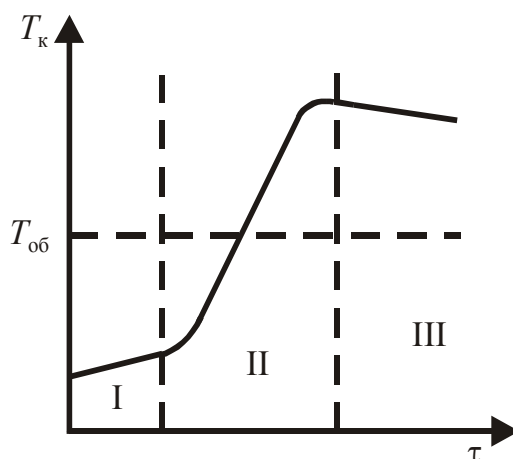


Рис. 25. Изменение температуры в ходе экзотермического процесса, протекающего в изопериболическом калориметре: I, II и III — начальный, главный и конечный периоды опыта.

В главном периоде в калориметре протекает исследуемый процесс, а затем происходит выравнивание температуры в различных частях калориметра. Температура калориметра изменяется резко и неравномерно. За конец главного периода принимается момент, после которого температура калориметра вновь изменяется равномерно.

Конечный период следует за главным и характеризуется равномерным изменением температуры калориметра.

В течение всего опыта температуру калориметра измеряют через равные промежутки времени (от 1 до 30 с). Интервал времени в калориметрии условно принимается за единицу. Длительность каждого из периодов составляет 15 — 20 мин. Если температура оболочки выше температуры калориметра в начале опыта, но ниже, чем температура калориметра в конце опыта, то для экзотермического процесса, протекающего в изопериболическом калориметре, изменение температуры калориметрической ячейки со временем имеет вид, представленный на рисунке 25.

6. РАСЧЕТ ПОПРАВКИ НА ТЕПЛООБМЕН ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОПЫТОВ В КАЛОРИМЕТРАХ С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Поправку на теплообмен δ в течение главного периода определяют исходя из закона охлаждения Ньютона, согласно которому изменение температуры калориметра со временем прямо пропорционально разности температур между калориметром и оболочкой:

$$\frac{dT_K}{d\tau} = k \cdot (T_K - T_{об}), \quad (6.1)$$

$$\frac{\Delta T_K}{\Delta \tau} = k \cdot (T_K - T_{об}), \quad (6.2)$$

где $dT_K/d\tau$ или $\Delta T_K/\Delta \tau$ — температурный ход калориметра, k — константа охлаждения. Соотношения (6.1) и (6.2) справедливы, если $(T_K - T_{об}) \leq 1 - 3$ К. Из ур-й (6.1) и (6.2) следует, что при разности температур между калориметром и оболочкой $\Delta T = 1$ К температурный ход калориметра $V = \Delta T_K/\Delta \tau = k$.

Изменение температуры калориметра в результате теплообмена с окружающей средой в течение главного периода равно

$$\delta = \int_{T_0}^{T_n} dT_K = \int_{\tau_0}^{\tau_n} k \cdot (T_K - T_{об}) d\tau, \quad (6.3)$$

где τ_0 и τ_n — начальный и конечный моменты главного периода. Если $T_{об} = const$, то

$$\delta = \int_{\tau_0}^{\tau_n} k T_K d\tau - k T_{об} (\tau_n - \tau_0). \quad (6.4)$$

Значение константы охлаждения k можно рассчитать по ур-ю (6.2), измеряя температурный ход калориметра в начальном и конечном периодах:

$$V_0 = \left(\frac{\Delta T_K}{\Delta \tau} \right)_{нач.} = k \cdot (T_K - T_{об})_{нач.}, \quad (6.5)$$

$$V_n = \left(\frac{\Delta T_K}{\Delta \tau} \right)_{кон.} = k \cdot (T_K - T_{об})_{кон.}. \quad (6.6)$$

Значения V_0 и V_n , строго говоря, не могут быть постоянными, так как температура калориметра зависит от времени, т. е. $T_K = f(\tau)$ и $T_K \neq const$. Однако продолжительность начального и конечного периодов невелика (от 15 до 20 мин) и за это время изменение температуры калориметра относительно мало. В первом приближении можно считать, что V_0 и V_n постоянны и, следовательно, их можно отнести к средним температурам в начальном и конечном периодах, соответственно. Тогда

$$V_0 = k \cdot (\Theta_0 - T_{об}), \quad (6.7)$$

$$V_n = k \cdot (\Theta_n - T_{об}), \quad (6.8)$$

где Θ_0 и Θ_n — средние температуры калориметра в начальном и конечном периодах, соответственно. Из ур-й (6.7) и (6.8) следует, что

$$k = \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0}. \quad (6.9)$$

Зная константу охлаждения k , можно рассчитать поправку на теплообмен δ по ур-ю (6.4), при этом величину интеграла обычно находят методом численного интегрирования (рис. 26, T_0 и T_n — начальная и конечная температура калориметра в главном периоде, весь интервал времени разбит на n равных отрезков).

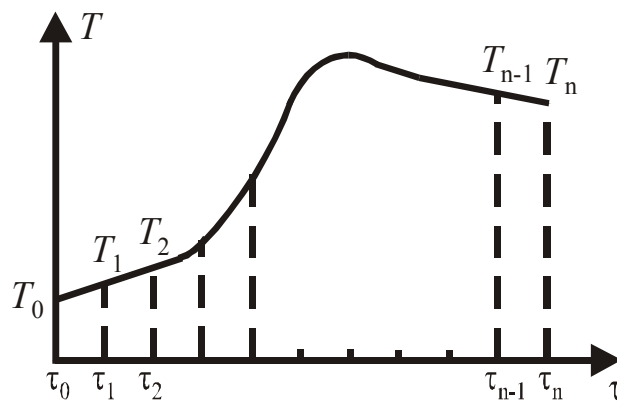


Рис. 26. Изменение температуры калориметра в главном периоде калориметрического опыта.

Тогда

$$\int_{\tau_0}^{\tau_n} T_k d\tau \cong \frac{T_0 + T_1}{2} (\tau_1 - \tau_0) + \frac{T_1 + T_2}{2} (\tau_2 - \tau_1) + \dots + \frac{T_{n-1} + T_n}{2} (\tau_n - \tau_{n-1}) = \frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i.$$

при этом интервалы времени $(\tau_1 - \tau_0) = (\tau_2 - \tau_1) = \dots = (\tau_n - \tau_{n-1})$ приняты за 1 отсчет.

Ур-е (6.4) запишется в следующем виде:

$$\delta = k \cdot \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - T_{об} (\tau_n - \tau_0) \right]. \quad (6.10)$$

Так как $(\tau_n - \tau_0) = n$ отсчетов, то

$$\delta = k \cdot \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - T_{об} \cdot n \right]. \quad (6.11)$$

Из ур-й (6.7) и (6.8) следует, что

$$T_{об} = \Theta_0 - V_0 / k, \quad (6.12)$$

$$T_{об} = \Theta_n - V_n / k. \quad (6.13)$$

После подстановки ур-й (6.9), (6.12) и (6.13) в ур-е (6.11), получаем

$$\delta = \left[\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \right] \cdot \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n \cdot \Theta_0 \right] + nV_0, \quad (6.14)$$

$$\delta = \left[\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \right] \cdot \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n \cdot \Theta_n \right] + nV_n. \quad (6.15)$$

Ур-я (6.14) и (6.15) впервые были получены Реньо и Пфаундлером. Итак,

$$\Delta T_{ист} = \Delta T_{набл} - \delta = (T_n - T_0) - \left[\frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \right] \cdot \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n \cdot \Theta_0 \right] + nV_0. \quad (6.16)$$

7. ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТА В КАЛОРИМЕТРАХ С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ.

Итак, теплообмен между калориметром и оболочкой описывается законом Ньютона

$$\frac{dT_k}{d\tau} = \frac{\Delta T_k}{\Delta \tau} = k \cdot (T_k - T_{об}), \quad (7.1)$$

если $(T_k - T_{об}) < 3$ К. Этот закон охлаждения должен выполняться и при наличии побочных тепловых процессов, постоянных во времени. Приступая к работе, важно убедиться, что теплообмен калориметра с окружающей средой следует закону охлаждения Ньютона, при этом критерием надежности опыта будет постоянство значения k . Чтобы убедиться в этом,

измеряют величину k при постоянной температуре оболочки, задавая определенную разность температур между калориметрической ячейкой и оболочкой и измеряя температурный ход калориметра $\Delta T_k / \Delta \tau$ в течение 10 – 15 отсчетов. Далее по ур-ю (7.1) находят значение k , используя средние значения температуры калориметра и оболочки в данной серии. Аналогично проводят опыты при других температурах.

Например, пусть температура оболочки постоянна и равна 22.300 °С. В результате опытов были получены следующие результаты:

$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_k / \Delta \tau, ^\circ\text{C}/\text{отсчет}$	$k, 1/\text{отсчет}$
20.024	0.0033	–0.00145
20.217	0.0030	–0.00144
20.415	0.0027	–0.00143
-----	-----	-----
22.796	–0.0007	–0.00141
Среднее значение:		–(0.00144 ± 0.00003)

Некоторое непостоянство значения k вызвано погрешностью измерения температурного хода. При проведении точных опытов следует определять значение k каждый раз, так как изотермическая оболочка не полностью исключает теплообмен калориметра с окружающей средой. Обычно изменение k не превышает 5%. Если значения константы охлаждения сильно отличаются от опыта к опыту, систематическая ошибка возрастает.

Точность измерения теплоты Q , как правило, определяется точностью измерения температуры, так как все остальные величины измеряются с большей относительной точностью. Пусть изменение температуры определяется с точностью $\pm 0.002 \text{ K}$ ($\Delta T \pm 0.002 \text{ K}$), относительная погрешность измерения при $\Delta T = 1 \text{ K}$ составит

$$\delta = \frac{0.002}{\Delta T} = \frac{0.002}{1} = 0.002 \text{ или } 0.2\%.$$

Для увеличения точности измерения разности температур необходимо либо увеличивать значение ΔT , либо повышать точность измерения температуры. Однако при этом ΔT не должна превышать 2 – 3 К. Поэтому в изопериболических калориметрах обычно используются высокочувствительные термометры сопротивления.

Кроме того, в опытах приходится измерять температуру калориметра при ее непрерывном изменении, поэтому надо учитывать и поправку на инертность термометра. Так как начальная и конечная температуры измеряются при различных температурных ходах калориметра, то поправки на инертность в обоих случаях будут отличаться. Эти поправки учитывают в том случае, если они превышают погрешность измерения температуры. Более того, при введении поправок на термическую инертность термометра возникают сложности с их учетом в главном периоде, где температура калориметра меняется неравномерно и резко. Поправки на инертность можно не вводить, если калориметр градуируется по известному тепловому эффекту, при этом градуировочный опыт проводят так, чтобы характер изменения температуры в градуировочном и основных опытах был примерно одинаков. Тогда принимается, что влияние поправок, связанных с инертностью термометра, в обоих случаях одинаково.

Продолжительность начального и конечного периодов обычно составляет около 10 мин (15 – 20 отсчетов). Это время выбрано с тем расчетом, чтобы надежно установить температурный ход калориметра. Продолжительность главного периода зависит от характера исследуемого процесса и скорости выравнивания температуры в калориметре после завершения процесса. Величина поправки на теплообмен δ зависит от продолжительности главного периода и поэтому следует принимать все меры для сокращения его продолжительности. Для этого, например, измельчают реагенты перед опытом, подбирают оптимальные концентрации реагентов, используют катализаторы. Конец главного периода ус-

танавливается по постоянству температурного хода калориметра, при этом, если все же возникают сомнения, в состав главного периода можно включить несколько отсчетов из конечного периода (при этом, однако, величина δ не должна значительно измениться).

Скорость выравнивания температуры существенно зависит от наличия в калориметре массивной детали с плохой теплопроводностью. Величина поправки на теплообмен δ зависит от разности температур между калориметром и оболочкой и всегда рассчитывается с некоторой погрешностью, поэтому следует добиваться, чтобы она была небольшой.

Рассмотрим три варианта проведения опыта в калориметре с изотермической оболочкой, представленные на рисунке 27. Из этих трех вариантов поправка на теплообмен δ будет минимальна в варианте *а*).

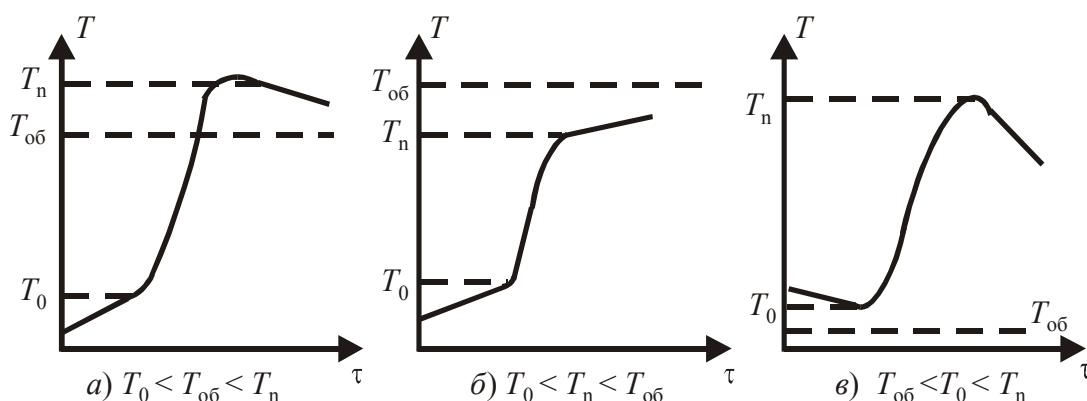


Рис. 27. Варианты проведения опыта в изопериболическом калориметре.

8. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА В АДИАБАТИЧЕСКИХ КАЛОРИМЕТРАХ

В идеальном адиабатическом калориметре в течение всего опыта температуры калориметра и оболочки равны и теплообмен между калориметром и окружающей средой отсутствует (рис. 24, $\Delta T_{\text{ист}} = \Delta T_{\text{набл}} = T_n - T_0$).

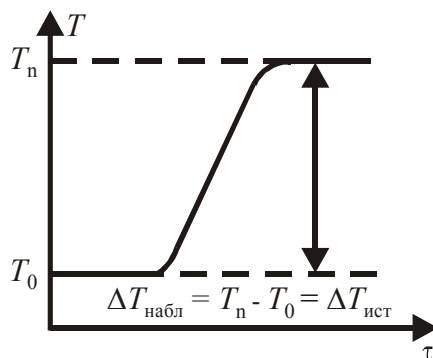


Рис. 28. Изменение температуры при проведении опыта в идеальном адиабатическом калориметре.

В реальных калориметрах трудно реализовать это условие в течение опыта, особенно в начале и в конце главного периода, когда температура калориметра изменяется наиболее резко. В результате приходится вводить поправку на неадиабатичность калориметра в течение главного периода (δ_1). В реальных калориметрах допускаются небольшие отклонения температуры калориметра от температуры оболочки, при этом температурный ход калориметра в начальном и конечном периодах уже не будет равным нулю. Чтобы учесть и поправку на теплообмен калориметра с оболочкой, весь опыт в адиабатическом калориметре также делят на три периода.

В начальном и конечном периодах измеряют температуру калориметра и определяют температурные хода V_0 и V_n с тем расчетом, чтобы эти хода можно было экстраполировать на весь главный период. В результате становится возможным рассчитать и поправку

на температурный ход калориметра δ_2 . Опыт проводят следующим образом: в начальном периоде определяют температурный ход V_0 , затем инициируют процесс. Конец главного периода устанавливают по постоянству хода калориметра. В течение всего главного периода фиксируют через определенные промежутки времени разность температур между калориметром и оболочкой ($T_k - T_{об}$). Тогда

$$\delta_1 = k \cdot \int_{\tau_0}^{\tau_n} (T_k - T_{об}) d\tau \approx k \cdot \sum_1^n (T_k - T_{об}),$$

где n — число отсчетов в главном периоде. Величину константы охлаждения k можно найти так же, как и для изопериболического калориметра. Разность ($T_k - T_{об}$) удобно измерять дифференциальной термопарой. Для расчета поправки на температурный ход (теплообмен) δ_2 можно использовать следующее выражение:

$$\delta_2 = \left[\frac{V_0 + V_n}{2} \right] \cdot n.$$

Тогда

$$\Delta T_{ист} = (T_n - T_0) + \delta_1 - \delta_2 = (T_n - T_0) + k \cdot \sum_1^n (T_k - T_{об}) - \left[\frac{V_0 + V_n}{2} \right] \cdot n$$

Следует отметить, что за последние 20 лет разработаны схемы, позволяющие поддерживать условия адиабатичности и в главном периоде, поэтому в современных приборах обычно $\delta_1 \cong 0$.

Рассмотрим расчет поправки δ_2 при измерении энтальпии процесса (рис. 29).

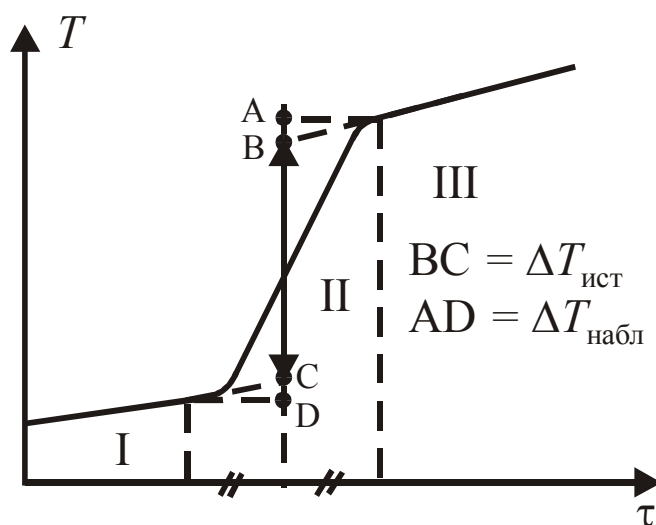


Рис. 29. Расчет поправки на теплообмен при измерении энтальпии процесса в адиабатическом калориметре.

Исправленный на теплообмен подъем температуры равен

$$\begin{aligned} \Delta T_{ист} &= BC = AD - AB - CD, \\ CD &= V_0 \cdot [\tau_{гл} / 2], \quad AB = V_n \cdot [\tau_{гл} / 2], \\ \Delta T_{ист} &= (T_n - T_0) - \left[\frac{V_0 + V_n}{2} \right] \cdot \tau_{гл} = (T_n - T_0) - \left[\frac{V_0 + V_n}{2} \right] \cdot n, \end{aligned}$$

где $\tau_{гл}$ — продолжительность главного периода, выраженная в отсчетах.

Расчет δ_2 в калориметре, предназначенном для измерения теплоемкости, несколько иной (рис. 30). Весь главный период продолжительностью $\tau_{гл}$ разбивается на два интервала: период нагрева (продолжительностью $\tau_{нагр}$) и период выравнивания температуры. Истинное повышение температуры относится к середине периода нагревания.

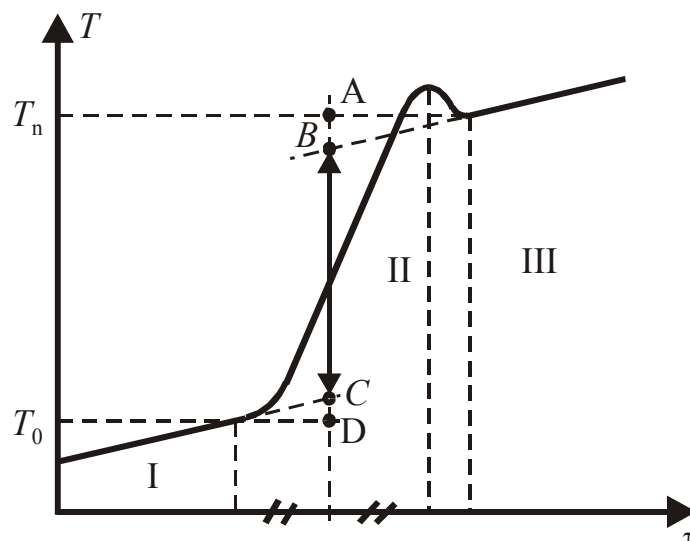


Рис. 30. Расчет поправки на теплообмен при измерении теплоемкости в адиабатическом калориметре-контейнере.

Тогда

$$\Delta T_{\text{ист}} = BC = AD - AB - CD,$$

$$AB = V_n \cdot \left[\tau_{\text{гл}} - \frac{\tau_{\text{нагр}}}{2} \right] = V_n \cdot \left[\frac{2\tau_{\text{гл}} - \tau_{\text{нагр}}}{2} \right], \quad CD = V_0 \cdot \frac{\tau_{\text{нагр}}}{2},$$

$$\Delta T_{\text{ист}} = (T_n - T_0) - V_n \cdot \left[\frac{2\tau_{\text{гл}} - \tau_{\text{нагр}}}{2} \right] - V_0 \cdot \frac{\tau_{\text{нагр}}}{2}.$$

9. ТЕМПЕРАТУРА, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗМЕРЕННЫЙ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ

Если в калориметре меняется температура, то к какой температуре надо относить измеренные тепловые эффекты? Так, начало реакции соответствует начальной температуре T_0 и в калориметре находятся исходные вещества, в конце химической реакции мы имеем продукты, которые находятся при температуре T_n . Тепловой эффект реакции

$$Q = W \cdot \Delta T_{\text{ист}}.$$

Важны два вопроса:

- 1) Какое тепловое значение калориметра (начальное или конечное) мы должны использовать для расчета теплового эффекта?
- 2) К какой температуре (начальной, конечной или средней) следует отнести искомый тепловой эффект?

Для ответа на эти вопросы рассмотрим следующую схему: пусть опыт проводится в идеальном адиабатическом калориметре, для которого $\Delta T_{\text{набл}} = \Delta T_{\text{ист}}$. Из начального состояния в конечное можно перейти двумя способами (рис. 31).

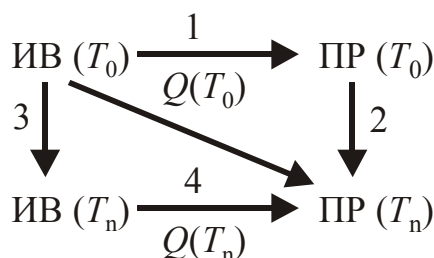


Рис. 31. Путь перехода системы из начального в конечное состояние.

Если процесс 12 является адиабатическим, то весь тепловой эффект реакции $Q(T_0)$ полностью расходуется на нагрев продуктов реакции. Аналогично, если процесс 34 —

адиабатический, то весь тепловой эффект $Q(T_n)$ расходуется на нагрев исходных веществ. Поэтому:

$$Q(T_0) = W_n \cdot \Delta T,$$

$$Q(T_n) = W_0 \cdot \Delta T,$$

где W_0 и W_n – начальное и конечное тепловое значение калориметра. Таким образом, если использовать конечное тепловое значение калориметра, то тепловой эффект соответствует начальной температуре. И наоборот.

Если проводить опыты в калориметре с изотермической оболочкой, то $\Delta T_{\text{набл}} \neq \Delta T_{\text{ист}}$, однако для наших рассуждений это несущественно, поскольку в узком интервале температур тепловой эффект слабо зависит от температуры (далее рассуждаем как в случае с адиабатическим калориметром и приходим к тем же выводам).

10. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ В КАЛОРИМЕТРАХ ТИАНА И КАЛЬВЕ

Первый подобный калориметр был изготовлен Тианом в 1923 году. В нем (рис. 32) исследуемое вещество помещалось в стеклянную пробирку из тонкого стекла, а сама пробирка плотно вставлялась в серебряный стакан (патрон). Для улучшения теплового контакта стекла с патроном поверхность стекла была металлизирована (электролитическим нанесением слоя серебра).

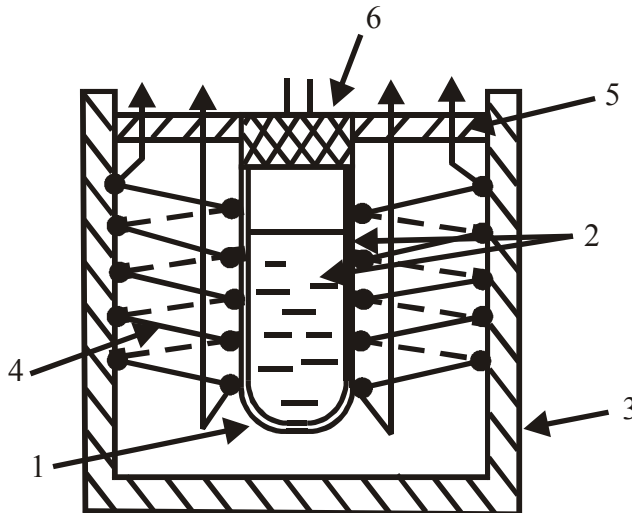


Рис. 32. Принципиальная схема калориметра Тиана: 1 – серебряный патрон; 2 – пробирка с образцом; 3 – термостат; 4 – термобатарея; 5 – фланец; 6 – пробка.

Патрон заправлялся во фланец из теплоизолятора и помещался внутрь термостата (медный цилиндр с двумя стенками, в промежуток между стенками заливалось 5 л воды). Серебряный патрон сверху закрывался пробкой, к которой присоединялся манипулятор либо для раздавливания ампулы, либо для напуска газа в пробирку (при изучении процессов адсорбции). В пространстве между внешней поверхностью патрона и внутренней поверхностью термостата размещались две термобатареи, в каждой из которых было по 42 спаи. Одна термобатарея использовалась для измерения разности температур между поверхностью серебряного патрона и термостата. Другая могла быть использована для компенсации теплоты, выделяющейся в пробирке, за счет эффекта Пельтье. При необходимости обе термобатареи могли быть последовательно соединены и использоваться для измерения разности температур. Для термостатирования использовался следующий метод: вся установка опускалась в подвал с практически постоянной температурой около 17 °С.

При протекании в пробирке экзотермического процесса выделяющаяся теплота вначале воспринимается серебряным патроном. Поскольку серебро обладает хорошей теплопроводностью, довольно быстро происходит усреднение температуры поверхности патрона. Спаи термопары электрически изолированы от поверхности серебра при помощи тонкой слюды толщиной 0.01 мм. При нагревании поверхности патрона возникает разность температур между поверхностью серебра и термостатом, которая непрерывно регистрируется в течение всего опыта. В конце опыта, как и в начале, температуры термостата и серебряного патрона одинаковы (рис. 33).

Особенность калориметра такого типа: теплота от поверхности серебряного патрона лишь частично передается по термопарным проводам, другая часть тепла передается за счет теплопроводности и конвекции воздуха, а также за счет излучения. Поэтому важно, чтобы соотношение между этими частями теплоты оставалось постоянным и не зависело от природы процесса. Для реализации этого условия число термопарных спаев должно быть большим и спаи должны равномерно распределяться по всей поверхности серебра. Однако верхняя часть серебряного патрона открыта и должна быть теплоизолирована (на-

пример, пробкой). Более того, часть открытой поверхности и верхняя часть стакана должны иметь малую поверхность, чтобы практически вся теплота проходила через поверхность, на которой расположены спаи термодатчиков. Так, сам Тиан использовал серебряный патрон сечением 1 см^2 и длиной 7 см , для которого доля поверхности, на которой отсутствовали спаи, составляла всего около 4%.

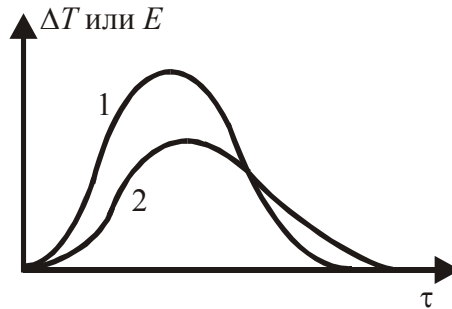


Рис. 33. Зависимость разности температур между патроном и термостатом или т.э.д.с. термобатареи в ходе опыта в калориметре Тиана.

Пусть S — поверхность серебра, на которой расположено n спаев. Отношение S/n дает величину поверхности, приходящуюся на один спай. Если эта величина мала, то в первом приближении можно не учитывать температурные градиенты на этой элементарной площадке и принять, что ее температура равна T_i . В общем случае другие элементарные участки поверхности имеют свои собственные значения T_i . Тепловой поток, направленный от i -участка поверхности серебра в термостат по термопарным проводам, равен

$$\left(\frac{\delta Q_i}{d\tau} \right)_1 = \lambda \cdot (T_i - T_T), \quad (10.1)$$

где T_T — температура термостата, λ — коэффициент теплопроводности термопарных проводов. Тепловой поток i -площадки за счет излучения и теплопроводности воздуха равен

$$\left(\frac{\delta Q_i}{d\tau} \right)_2 = \gamma \cdot (T_i - T_T), \quad (10.2)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, который можно считать постоянным при условии, что $(T_i - T_T) \leq 3 \text{ К}$. Общий тепловой поток от i -участка поверхности равен

$$\left(\frac{\delta Q_i}{d\tau} \right)_1 + \left(\frac{\delta Q_i}{d\tau} \right)_2 = (\lambda + \gamma) \cdot (T_i - T_T), \quad (10.3)$$

Для n идентичных термопар, расположенных на i -участках, получаем

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_\Sigma = (\lambda + \gamma) \cdot \sum_{i=1}^n (T_i - T_T). \quad (10.4)$$

Т.э.д.с. одной термопары описывается уравнением

$$E_i = \frac{dE}{dT} (T_i - T_T), \quad (10.5)$$

где dE/dT — чувствительность термопары, зависящая от ее природы. Если термопары соединены последовательно, то суммарная термоЭДС термобатареи равна

$$E = \sum_{i=1}^n E_i, \quad (10.6)$$

$$E = \frac{dE}{dT} \sum_{i=1}^n (T_i - T_T).$$

Комбинируя ур-я (10.4) и (10.6), получаем

$$E = \frac{dE}{dT} \frac{1}{\lambda + \gamma} \left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\Sigma} . \quad (10.7)$$

Т.э.д.с. термобатарей прямо пропорциональна общему тепловому потоку и не зависит от распределения температур на поверхности серебряного патрона, а также внутри пробирки. Поэтому можно ввести понятие «средней температуры поверхности серебра», которой соответствует т.э.д.с., равная

$$E = n \frac{dE}{dT} (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}) . \quad (10.8)$$

где $T_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^n T_i / n$ и есть средняя температура поверхности серебра. Величина $T_{\text{ср}}$ хорошо определяется ур-ем (10.8), если температура термостата остается постоянной.

С учетом уравнений (10.7) и (10.8) можно получить следующее выражение:

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_{\Sigma} = \frac{\lambda + \gamma}{dE/dT} E = \frac{\lambda + \gamma}{dE/dT} n \frac{dE}{dT} (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}) = (\lambda + \gamma) \cdot n \cdot (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}) = p \cdot (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}), \quad (10.9)$$

где $p = (\lambda + \gamma) \cdot n$ — коэффициент тепловых процессов. Общий тепловой поток равен p , если $\Delta T = (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}) = 1$ К. Размерность p : [Дж/(К·сек)].

Для определения всей теплоты, которая выделяется в результате процесса, необходимо проинтегрировать ур-е (10.9):

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \delta Q d\tau = \frac{\lambda + \gamma}{dE/dT} \int_{\tau_1}^{\tau_2} E d\tau = k \int_{\tau_1}^{\tau_2} E d\tau . \quad (10.10)$$

где $k = [(\lambda + \gamma)/(dE/dT)]$ — коэффициент пропорциональности, τ_1 и τ_2 — моменты времени, соответствующие началу и концу процесса. Коэффициент k определяют либо при помощи электрической градуировки (в пробирку помещается нагреватель), либо проведением процесса с заранее известным тепловым эффектом.

Недостаток калориметра Тиана: некоторое непостоянство температуры термостата. При комнатных температурах чувствительность термопары железо-константан составляет $dE/dT = 53$ мкВ/К. Если термобатарея состоит из $n = 50$ спаев, то результирующая т.э.д.с. при $\Delta T = (T_{\text{ср}} - T_{\text{т}}) = 1$ К равна $E = 53 \cdot 50 = 2650$ мкВ. Чувствительность измерительной схемы позволяет измерять т.э.д.с. с точностью 0.1 мкВ. Следовательно, можно измерять изменение температуры поверхности серебра с точностью $0.1/2650 = 4 \cdot 10^{-5}$ К, однако такая высокая чувствительность схемы не может быть реализована, так как колебания температуры термостата неизмеримо выше (около 0.01 К). Именно это не позволяло исследовать в калориметре Тиана медленные процессы со слабыми тепловыми эффектами.

Позднее Кальве и Пратт усовершенствовали калориметр Тиана

- 1) увеличив число спаев, доведя их число до нескольких сотен и тысяч,
- 2) используя вместо одной калориметрической ячейки две, помещенные в металлический блок (рис. 34, ячейки А и В).

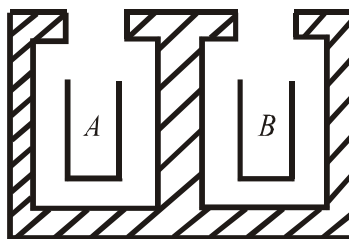


Рис. 34. Принципиальная схема калориметра Кальве и Пратта.

Измерительные термопары ячеек А и В включены навстречу друг другу (рис. 35).

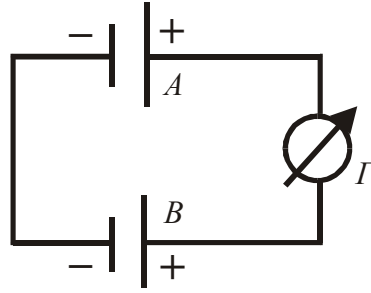


Рис. 35. Схема подключения измерительных термобатарей ячеек в калориметре Кальве.

Т.э.д.с. измерительных батарей ячеек А и В равны

$$E_A = n \frac{dE}{dT} (T_{A, \text{cp}} - T_T),$$

$$E_B = n \frac{dE}{dT} (T_{B, \text{cp}} - T_T).$$

Тогда

$$E = E_A - E_B = n \frac{dE}{dT} (T_{A, \text{cp}} - T_{B, \text{cp}}).$$

Данная схема уже не зависит от небольших изменений температуры термостата. Обычно опыт проводится в одной из ячеек, а другая остается «свидетелем» и ее роль сводится к тому, чтобы обеспечить постоянство экспериментального нуля при небольших колебаниях температуры термостата. Сам термостат изготовлен из металла с хорошей теплопроводностью и, в свою очередь, окружен несколькими экранами, температура которых поддерживается близкой к температуре термостата. В таких условиях температура термостата изменяется очень мало и эти изменения не влияют на результаты измерений.

Термостат снабжен нагревателем, а также приспособлением для охлаждения термостата до -150°C . Верхний предел — $+250^\circ\text{C}$. Конструкция калориметра дает возможность проводить исследования не при одной температуре, а в широком интервале, и, кроме того, предоставляет возможность компенсации теплоты, выделяющейся в одной из ячеек.

Рассмотрит теплообмен, происходящий в ячейке с исследуемым веществом. Пусть N — мощность теплового потока в момент времени τ . Часть теплового потока переходит в термостат по термопарным проводам, за счет излучения, конвекции остаточного воздуха и т.д. и этот общий тепловой поток от ячейки в термостат равен

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_\Sigma = p \cdot (T_{\text{cp}} - T_T).$$

Другая часть теплового потока аккумулируется в ячейке, вызывая ее нагревание. Если тепловое значение ячейки с ее содержимым W , то тепловая мощность, расходуемая на нагревание ячейки, равна $W \cdot (dT_{\text{cp}}/d\tau)$. Уравнение теплового баланса (уравнение Тиана) запишется в виде

$$N = p \cdot (T_{\text{cp}} - T_T) + W \cdot (dT_{\text{cp}}/d\tau).$$

Кальве и Пратт предложили компенсировать мощность теплового потока N при помощи тепловой мощности такой же величины, но противоположного знака N_1 (мощность теплового потока экзотермического процесса компенсировать эффектом Пельтье, а эндотермического — эффектом Джоуля). При этом возможно использование как полной, так и частичной компенсации.

При полной компенсации: $N = N_1$, $T_{\text{cp}} \approx \text{const}$ и на основе зависимости $N = N_1 = f(\tau)$ возможно исследование кинетики процессов. При неполной компенсации уравнение Тиана принимает вид

$$N = N_1 + p \cdot (T_{\text{cp}} - T_{\tau}) + W \cdot (dT_{\text{cp}}/d\tau).$$

Частичную или полную компенсацию применяют при исследовании быстрых процессов. При изучении же медленных процессов (напр., затвердевании цемента — около 1 мес) нет смысла использовать компенсацию, так как в этом случае $(\delta Q/d\tau) = f(\tau)$. Метод Кальве широко используется для изучения кинетики различных процессов (адсорбции, растворения и т.д.). Особенно широко применяется в биологических исследованиях (напр., при изучении превращений белков). Метод позволяет фиксировать тепловой поток, возникающей от жизнедеятельности одной мушки весом 1 мг.

11. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА В СКАНИРУЮЩИХ КАЛОРИМЕТРАХ

Как правило, эти калориметры используются с двумя ячейками, т.е. являются дифференциальными сканирующими калориметрами — ДСК.

11.1. Режим сканирования (температуры) оболочки (ДТА).

Метод ДСК со сканированием температуры оболочки часто называют дифференциальным термическим анализом (ДТА). В этом режиме $T_{\text{об}} = (T_{\text{об}})_0 + a\tau$, где a — скорость нагрева оболочки. Принципиальная схема такого ДСК представлена на рисунке 36 (внутри оболочки с нагревателями и термометром сопротивления находится держатель (теплопроводник), на верхней поверхности которого расположены две платиновые ячейки: в одну помещается алюминиевая чашка с эталоном, в другую — алюминиевая чашка с исследуемым веществом).

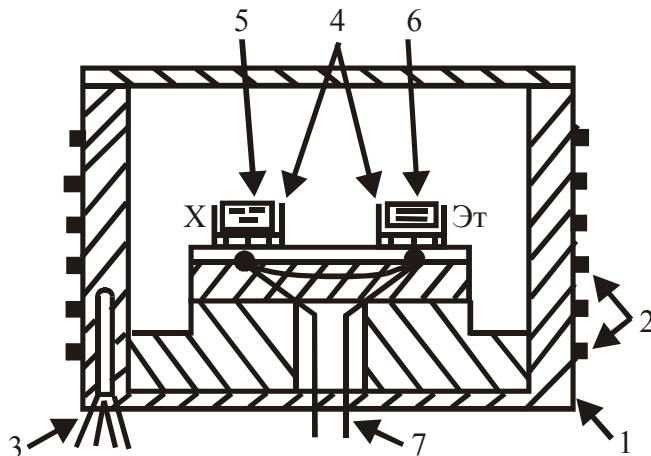


Рис. 36. Принципиальная схема ДСК со сканированием температуры оболочки (ДТА): 1 — оболочка; 2 — нагреватели; 3 — термометр сопротивления; 4 — платиновые ячейки; 5 — алюминиевая чашка с образцом; 6 — алюминиевая чашка с эталоном; 7 — дифференциальная термопара.

Разность температур между чашками регистрируется дифференциальной термопарой (обычно Au-Ni-Au). Мощность нагревателей регулируется так, чтобы оболочка нагревалась с постоянной скоростью. Эталон и исследуемое вещество X также будут нагреваться, однако их температуры будут запаздывать по сравнению с температурой оболочки. Отставание температуры чашек зависит от термического сопротивления между оболочкой и чашками, а также от массы, теплоемкости и теплопроводности вещества X и эталона.

При использовании установки термического анализа (прибора с одной ячейкой) в общем случае кривая T_X идет ниже кривой $T_{\text{об}}$ при отсутствии превращений в образце (рис. 37а). Если исследуемый образец X испытывает превращения (переходы), то — При протекании экзотермического процесса (рис. 37б) температура образца начинает резко возрастать (эту точку принимают за температуру превращения). Увеличение T_X приводит к тому, что разность температур $(T_{\text{об}} - T_X)$ уменьшается и тепловой поток от оболочки к образцу ослабевает. Превращение заканчивается при температуре T_f . При дальнейшем

нагревании изменение температуры образца стабилизируется (продолжение почти линейной зависимости от времени).

– При эндотермическом процессе температура T_X вначале практически не меняется, а разность $(T_{об} - T_X)$ растет и достигает максимального значения в конце процесса при T_f . При дальнейшем нагревании изменение температуры образца стабилизируется (рис. 37в).

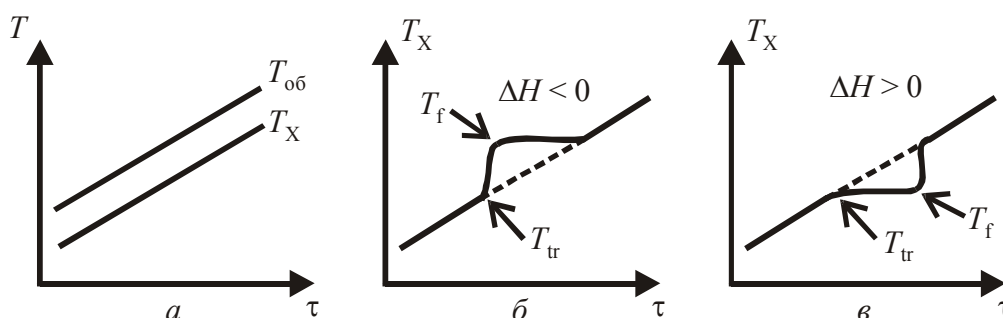


Рис. 37. Изменение температуры ячейки с образцом (термический анализ) в ходе опыта.

- a* – образец не испытывает фазовых превращений;
- б* – образец претерпевает экзотермический переход;
- в* – образец претерпевает эндотермический переход.

Если используется дифференциальный вариант (ДТА), то в процессе опыта непрерывно измеряется разность $\Delta T = (T_X - T_{Эт})$. Зависимость $\Delta T = f(\tau)$ представлена на рисунке 38 для трех случаев: образец не испытывает фазовых превращений, образец испытывает либо экзо-, либо эндотермическое превращение.

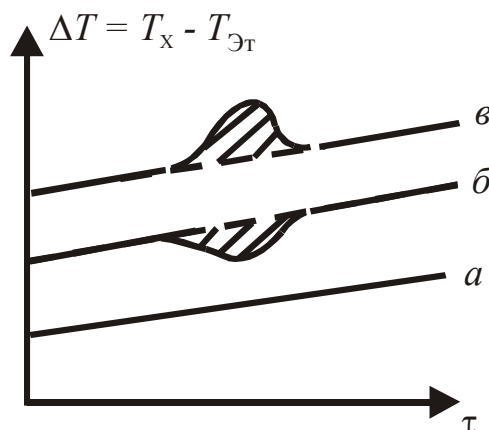


Рис. 38. Изменение разности температур ячеек с образцом и эталоном в ходе опыта (ДТА):

- a* – образец не испытывает фазовых превращений;
- б* – образец претерпевает эндотермический переход;
- в* – образец претерпевает экзотермический переход.

Площадь под кривой в области пика пропорциональна величине теплового эффекта превращения: $Q = k \cdot S$. Коэффициент k , зависящий от температуры (что является основным недостатком рассматриваемого ДСК), находится методом градуировки: для этой цели используются вещества (напр., металлы: индий, олово, цинк, сурьма) с хорошо известными теплотами $\Delta_{пл}H$ и температурами плавления. По результатам градуировочных опытов определяется температурная зависимость $k = f(T)$. Достоинства ДТА: простота работы с прибором, возможность исследования малых масс образцов.

11.2. Изопериболический сканирующий режим (режим сканирования температуры ячеек).

В этом режиме $T_{об} = const$, а температура ячеек изменяется с некоторой постоянной скоростью. Схема изопериболического ДСК представлена на рисунке 39 (две платиновые ячейки, расположенные на держателе, со встроенными платиновыми термометрами сопротивления и нагревателями; в ячейках находятся алюминиевые чашки с исследуемым веществом X и эталоном). Обе ячейки выполнены из платины, а сами чашки — из алюминия. В качестве датчиков используются платиновые термометры сопротивления (в принципе возможно использование и дифференциальной термопары). Нагреватели также изготовлены из платиновой проволоки. В качестве электроизолятора для них используется оксид алюминия — Al_2O_3 . Нагреватель, термометр и ячейка спрессованы в «сэндвич» массой от 0.5 до 2 г, благодаря чему осуществляется быстрый подвод тепла от нагревателя к чашке.

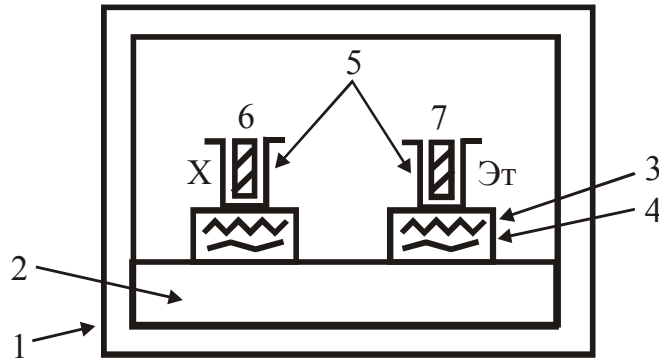


Рис. 39. Принципиальная схема изопериболического ДСК: 1 — оболочка; 2 — держатель; 3 — термометр сопротивления; 4 — нагреватель; 5 — ячейки; 6 — чашка с образцом; 7 — чашка с эталоном.

В процессе опыта непрерывно измеряется разность мощностей, подаваемых на нагреватель образца и нагреватель эталона:

$$\Delta P = P_X - P_S = I_1 \cdot U_1 - I_2 U_2,$$

где I_1 и U_1 — сила тока и падение напряжения на нагревателе образца, I_2 и U_2 — на нагревателе эталона. Тепловой поток к чашке с образцом равен

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_X = (W + m_X C_X) \cdot \left(\frac{dT_X}{d\tau} \right),$$

где W — тепловое значение пустой чашки, m_X и C_X — масса и удельная теплоемкость образца. Тепловой поток к чашке с эталоном равен

$$\left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_S = (W + m_S C_S) \cdot \left(\frac{dT_S}{d\tau} \right),$$

где m_S и C_S — масса и удельная теплоемкость эталона. В опытах всегда, даже если образец испытывает фазовые превращения, мощности на нагреватели ячеек подаются таким образом, чтобы температуры образца и эталона были равны: $T_X = T_S$. Тогда

$$\left(\frac{dT_X}{d\tau} \right) = \left(\frac{dT_S}{d\tau} \right),$$

$$\Delta P = \left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_X - \left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_S = (m_X C_X - m_S C_S) \cdot \left(\frac{dT_X}{d\tau} \right).$$

В случае, если одна чашка пустая (отсутствует эталон), то

$$\Delta P = m_X C_X \cdot \left(\frac{dT_X}{d\tau} \right).$$

На рисунке 40 представлены различные случаи термического поведения образца:

- 1) Образец не испытывает фазовых превращений: зависимость $\Delta P = f(T)$ или $\Delta P = f(\tau)$ монотонна и почти линейна ($T_x = (T_x)_0 + a\tau$).
- 2) При протекании экзотермического процесса разность ΔP будет убывать из-за саморазогрева образца.
- 3) При протекании эндотермического процесса разность ΔP будет возрастать, чтобы скомпенсировать дополнительное количество поглощаемой теплоты.

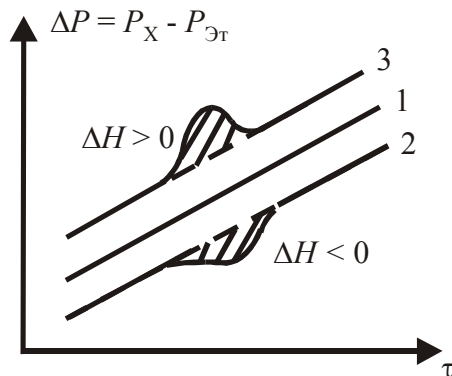


Рис. 40. Изменение разности мощностей в ходе опыта в изопериболическом ДСК:

- 1 – образец не испытывает фазовых превращений;
- 2 – наличие экзотермического перехода;
- 3 – наличие эндотермического перехода.

Площади пиков на рисунках 40 (б и в) пропорциональны теплотам фазовых превращений (в координатах $\Delta P = f(\tau)$ равны тепловым эффектам). Из-за того, что термометр показывает завышенную температуру по сравнению с температурой образца (особенно при больших скоростях нагрева), прибор следует откалибровать по температуре при выбранной скорости нагрева по металлам: индию, олову, цинку, свинцу, алюминию и др. Интервал работы изопериболических ДСК: от $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

11.3. Адиабатический сканирующий режим.

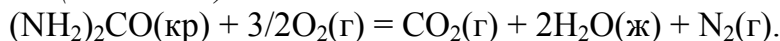
В этом режиме (пример в разделе 3.4.2) сканируются температуры и ячеек, и оболочки так, чтобы $T_x = T_{\text{эт}} = T_{\text{об}} = T_0 + a\tau$. Теплообмен между ячейками с образцом и эталоном и оболочкой практически исключен и результаты измерений в принципе должны быть более точными по сравнению с ДСК других типов.

12. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРОЦЕССОВ

В термохимическом исследовании органических веществ особое место занимает калориметрия сгорания (сжигания) в калориметрических бомбах. В результате сжигания веществ, состоящих из С, О, Н и N, в избытке кислорода образуются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{N}_2(\text{г})$ и следы HNO_3 . Следует отметить, что при сжигании вещества в бомбе ($V = \text{const}$) измеряется изменение внутренней энергии $\Delta_c U$.

а) Реакции сгорания (сжигания).



$$\Delta_c U^\circ = -633.30 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta(pV) = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа моль газов в результате реакции: $\Delta n = 2 - 3/2 = 1/2$. Тогда

$$\Delta_c H^\circ = -633.30 + (1/2 \cdot 8.31451 \cdot 298.15)/1000 = -632.06 \text{ кДж/моль}.$$

Далее:

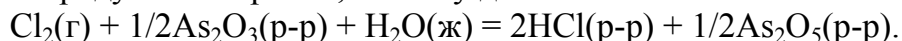
$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{г})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] + \Delta_f H^\circ[\text{N}_2(\text{г})] - \Delta_f H^\circ[(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{кр})] - 1.5\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{г})] = \\ &= \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{г})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] - \Delta_f H^\circ[(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{кр})]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ[(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{кр})] &= \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{г})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{ж})] - \Delta_c H^\circ = \\ &= -393.51 + 2 \cdot (-285.83) - (-632.06) = -333.11 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом были получены энтальпии образования других азотсодержащих веществ. Величины энтальпий образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ являются опорными.

Сжигание других органических веществ, содержащих атомы S, Hal, Si, P и металлы, затрудняется из-за протекания вторичных процессов и сложностей анализа продуктов химической реакции. Так, при сжигании фторсодержащих соединений образуются CO_2 , H_2O , раствор HF, $\text{CF}_4(\text{г})$, что увеличивает погрешность измерения.

При сжигании хлорорганических соединений образуются CO_2 , H_2O , раствор HCl, Cl_2 — поэтому внутренняя поверхность бомбы должна быть покрыта платиновым слоем. Чтобы упростить анализ продуктов сгорания, в бомбу добавляются восстановители, например

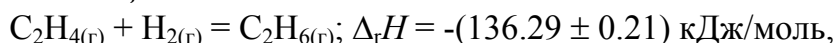


После сжигания определяют количество израсходованного As_2O_3 и вносят поправку в вычисления.

При сжигании кремнийорганических веществ образуются оксиды SiO_2 разных модификаций, имеющие существенно различные энтальпии образования, что приводит к неопределенности и сложности расчетов конечных величин. Еще большее количество проблем возникает при сжигании металлоорганических соединений, поскольку в продуктах реакции присутствуют оксиды металлов разной валентности.

Кроме реакций сгорания, при изучении органических веществ иногда удается измерить энтальпии и других химических реакций, например:

б) реакции гидрогенизации



в) реакции гидролиза (в биохимии),

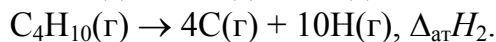
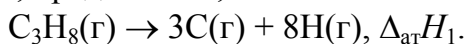
г) реакции полимеризации



На основании энтальпий образования органических веществ можно проводить различные термохимические расчеты. Важной характеристикой, например, является энтальпия атомизации вещества — энергия, необходимая для разложения газообразного вещества на отдельные атомы. Например, для этана



Если известны энтальпии атомизации двух предельных углеводородов, то можно рассчитать энергии связей С–С и С–Н, предполагая, что они постоянны для данного ряда веществ:



$$\Delta_{\text{ат}}H_1 = 2\varepsilon(\text{C-C}) + 8\varepsilon(\text{C-H}), \Delta_{\text{ат}}H_2 = 3\varepsilon(\text{C-C}) + 10\varepsilon(\text{C-H})$$

Отсюда, зная $\Delta_{\text{ат}}H_1$ и $\Delta_{\text{ат}}H_2$, можно получить $\varepsilon(\text{C-C})$ и $\varepsilon(\text{C-H})$.

Данные по энергиям связей дают возможность проводить оценку энтальпий химических реакций в газовой фазе, а также другие интересные расчеты. Вычислим, например, *энергию напряжения* в кольце циклопропана C_3H_6 , используя следующие данные:

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})] = 53.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{г}), \Delta_f H^\circ [\text{C}(\text{г})] = 715 \text{ кДж/моль},$$

$$0.5\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}(\text{г}), \Delta_f H^\circ [\text{H}(\text{г})] = 218 \text{ кДж/моль},$$

$$\varepsilon(\text{C-C}) = 355.6 \text{ кДж/моль}, \varepsilon(\text{C-H}) = 407.9 \text{ кДж/моль}.$$

Если бы кольцо было не напряжено, то энтальпия атомизации циклопропана была бы равна $\Delta_{\text{ат}}H(\text{ид.}) = 3 \cdot \varepsilon(\text{C-C}) + 6 \cdot \varepsilon(\text{C-H}) = 3514.2 \text{ кДж/моль}$.

С другой стороны, для реакции



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ат}}H(\text{реал.}) &= 3 \cdot \Delta_f H^\circ [\text{C}(\text{г})] + \Delta_f H^\circ [\text{H}(\text{г})] - \Delta_f H^\circ [\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})] = \\ &= 3 \cdot 715 + 6 \cdot 218 - 53.2 = 3399.8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

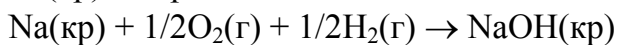
Энергия напряжения в кольце равна

$$E_{\text{напряжения}} = \Delta_{\text{ат}}H(\text{ид.}) - \Delta_{\text{ат}}H(\text{реал.}) = 3514.2 - 3399.8 = 114.4 \text{ кДж/моль}.$$

В неорганической химии применение калориметрии еще более разнообразно:

- окисление металлов и других элементов*: наиболее надежные значения энтальпий образования оксидов были получены при непосредственном измерении энтальпий окисления чистых веществ: напр., $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, SO_3 , P_4O_{10} , B_2O_3 и оксидов металлов;
- изучение взаимодействия с водородом, азотом и т.д.*, например
 - $\text{Ba}(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{BaH}_2(\text{кр})$;
 - $\text{B}(\text{кр}) + 1/2\text{N}_2(\text{г}) \rightarrow \text{BN}(\text{кр})$, $\Delta_f H = -251 \text{ кДж/моль}$ при $T = 1573 \text{ К}$.
- фторная калориметрия*: например, энтальпия реакции $\text{Si}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{кр})$ не может быть определена напрямую из-за неполного сгорания кремния, для ее нахождения проводят две реакции:
 - $\text{Si}(\text{кр}) + 2\text{F}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{г})$, $\Delta_f H_1$.
 - $\text{SiO}_2(\text{кр}) + 2\text{F}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$, $\Delta_f H_2$.
$$\Delta_f H(\text{SiO}_{2(\text{кр})}) = \Delta_f H_1 - \Delta_f H_2.$$
- изучение реакций в растворах*: энтальпии образования щелочных металлов можно определить с помощью калориметрии растворения, например:
 - $\text{Na}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1000\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{р-р в } 1000 \text{ H}_2\text{O}) + 1/2\text{H}_2(\text{г})$, ΔH_1 ;
 - $\text{NaOH}(\text{кр}) + 1000\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{р-р в } 1000 \text{ H}_2\text{O})$, ΔH_2 ;
 - $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, ΔH_3 .

Реакции образования $\text{NaOH}(\text{кр})$ из простых веществ



соответствует тепловой эффект, равный $\Delta_f H(\text{NaOH}_{(\text{кр})}) = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3$.

12.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВ.

При низких температурах (от 4.2 до 300 К) для измерения теплоемкости применяется адиабатическая калориметрия. В области средних температур (от 300 до 900 К) — адиабатическая и дифференциальная сканирующая калориметрия. При высоких температурах (более 900 К) указанные методы уже непригодны из-за сложности учета теплообмена калориметра с окружающей средой, отсутствием надежных и миниатюрных термометров, окислением деталей калориметра (что усложняет все электрические измерения). Кроме того, в этой области все измерительные провода в горячей зоне должны быть изготовлены из тугоплавких металлов, поскольку медь или серебро начинают заметно сублимировать при этих температурах, в результате происходит металлизация поверхности изолятора и электрические измерения становятся невозможны.

При высоких температурах (более 900 К) теплоемкость обычно определяют косвенным методом — методом смешения. Суть этого метода заключается в следующем: контейнер с образцом нагревается в печи до некоторой температуры T , а затем сбрасывается в ледяной калориметр. Определяется суммарное изменение энтальпии, затраченное на охлаждение контейнера с образцом от T до 273.15 К — $[H(T) - H(273)]_{\text{сумм}}$. Такие опыты проводятся при различных температурах T , в результате получают функцию $\phi(T)$. В предварительной серии опытов с пустым контейнером находят значения $[H(T) - H(273)]_{\text{конт}}$ и находят функцию $\gamma(T)$. Затем находят величину $[H(T) - H(273)]_{\text{обр}} = f(T) = \phi(T) - \gamma(T)$. Дифференцируя по температуре функцию $f(T)$, находят температурную зависимость средней теплоемкости вещества:

$$C_p = \frac{d[H(T) - H(273)]_{\text{обр}}}{dT} = \frac{df(T)}{dT}.$$

Теплоемкость является одним из фундаментальных свойств вещества. Ее измерение необходимо для понимания структуры вещества и внутреннего движения ее составных частиц. В технических расчетах теплоемкость необходима при составлении тепловых балансов реакторов, печей и т.д. Однако есть и целый ряд частных приложений сведений по теплоемкости веществ:

- 1) для изучения фазовых превращений,
- 2) изучения процессов разупорядочения в сплавах и металлах,
- 3) изучения критических явлений,
- 4) определения энергии активации и концентрации дефектов в металлах,
- 5) для определения чистоты вещества,
- 6) для изучения состояния адсорбированного вещества.

Кроме того, данные по теплоемкости необходимы для проверки и совершенствования различных теоретических моделей. По этим данным могут быть рассчитаны значения энтропии и энтальпии вещества при температуре T :

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_p d \ln T, \quad (12.1)$$

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT, \quad (12.2)$$

составляющие основу для **расчета констант равновесия химических реакций**.

Приведенная энтальпия $(H_T - H_0)/T$ (по сути представляет собой среднюю теплоемкость вещества в интервале от 0 К до T К) и приведенная энергия Гиббса Φ связаны между собой следующим соотношением:

$$\Phi_T = -\frac{G_T - H_0}{T} = \frac{H_0 - H_T + TS_T}{T} = -\frac{H_T - H_0}{T} + S_T. \quad (12.3)$$

Далее

$$G_T = -T \cdot \Phi_T + H_0, \quad (12.4)$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_a, \quad (12.5)$$

$$\Delta_r G_T^0 = -T \cdot \Delta_r \Phi_T + \Delta_r H_0, \quad (12.6)$$

где $\Delta_r H_0$ — энтальпия химической реакции при абсолютном нуле. Тогда

$$-T \cdot \Delta_r \Phi_T + \Delta_r H_0 = -RT \ln K_a, \quad (12.7)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta_r \Phi_T}{R} - \frac{\Delta_r H_0}{RT} = \frac{1}{R} \left[\Delta_r \Phi_T - \frac{\Delta_r H_0}{T} \right]. \quad (12.8)$$

Расчет остаточной энтропии. Ур-е (12.1) позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии для правильно образованных кристаллических веществ ($S_0 = 0$). Для полимеров, неупорядоченных сплавов, стекол остаточная энтропия S_0 при $T = 0$ К отлична от нуля (до 40 Дж/(моль·К)).

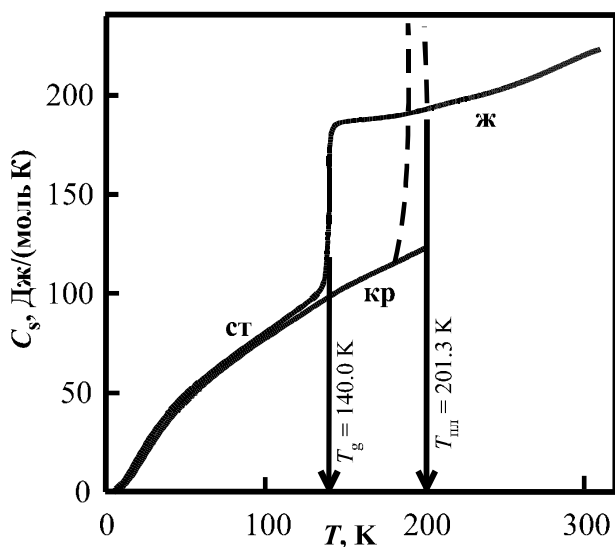


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости циклогексилформиата в конденсированном состоянии.

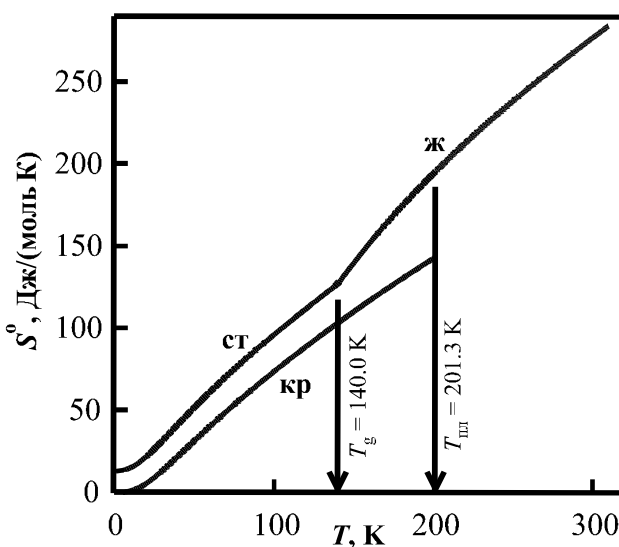


Рис. 2. Температурная зависимость энтропии циклогексилформиата в конденсированном состоянии.

Рассмотрим расчет S_0 стеклообразной фазы на основании измерения теплоемкости: многие органические жидкости при охлаждении не кристаллизуются, а переходят в стеклообразное состояние (рис. 1). Чтобы закристаллизовать такое вещество, приходится длительно выдерживать переохлажденную жидкость при температурах на 20–30 К ниже ее температуры плавления. Стекло является по сравнению с кристаллом неустойчивой фазой, однако может сохраняться неограниченно долгое время, так как процессы диффузии в нем протекают очень медленно.

Жидкость (рис. 1, 2) при температуре плавления можно получить двумя способами:

1. нагреванием кристалла от 0 К до температуры плавления и его плавлением при этой температуре, тогда (если $S_0(\text{кр}) = 0$)

$$S(\text{ж}; T_{\text{пл}}) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T_{\text{пл}}};$$

2. нагреванием стекла от 0 К до температуры его расстекловывания T_g и нагреванием переохлажденной жидкости от T_g до $T_{\text{пл}}$, тогда

$$S(\text{ж}; T_{\text{пл}}) = S_0(\text{ст}) + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{ст, ж})}{T} dT.$$

Поскольку абсолютная энтропия жидкости (рис. 2) не зависит от того, каким путем она получена, то

$$S_0(\text{ст}) = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{кр})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T_{\text{пл}}} - \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{ст, ж})}{T} dT.$$

Калориметрические исследования фазовых превращений.

При возбуждении дополнительных степеней свободы (плавление, испарение, полиморфные превращения и т.д.) теплоемкость вещества резко изменяется, что используется для определения температуры и энтальпии фазовых превращений. Особенности поведения теплоемкости вблизи температуры фазового превращения позволяют исследовать механизм процесса. Интересным является изучение возбуждения вращательного движения молекулы в так называемых пластических кристаллах (рис. 3-5).

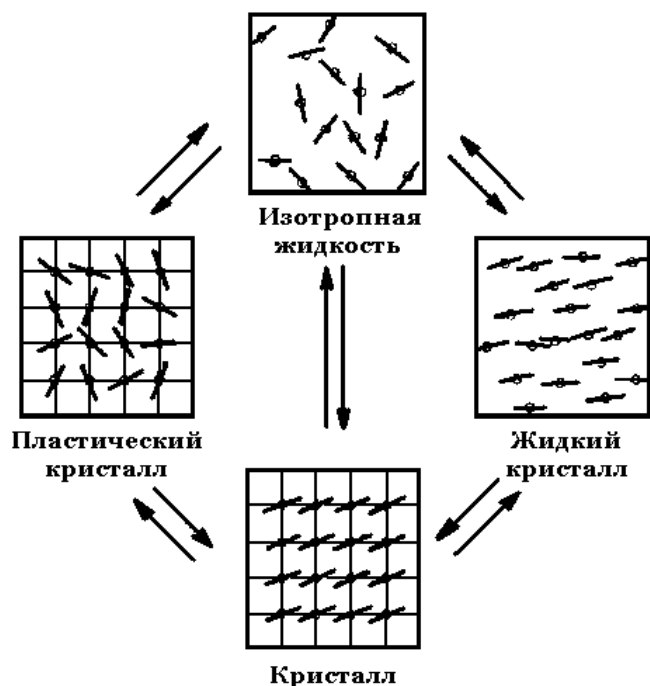


Рис. 3. Возможные пути перехода из полностью упорядоченного кристалла в изотропную жидкость.

ными (сферическими) молекулами: CH_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, CCl_4 , CBr_4 , адамантан, а также циклогексан, хлорциклогексан и т.д.

Изучение процессов разупорядоченности в сплавах.

Многие сплавы, по существу, являются твердыми растворами. При образовании, например, бинарных сплавов, возможно различное заполнение кристаллических узлов элементами A и B , предельными случаями которого являются образование полностью разупорядоченной и полностью упорядоченной системы. При рассмотрении сплавов исходят из того, что вероятность найти элемент A в определенном узле кристаллической решетки сплава равна мольной доле этого элемента. В полностью упорядоченном (идеальном) сплаве элементы A и B образуют подрешетки. В реальных твердых растворах реализуется множество промежуточных вариантов, в которых степень упорядоченности меньше 100%.

При нагревании сплава его степень упорядоченности уменьшается, при этом само разупорядочение связано с затратой энергии, что должно проявляться на кривой зависимости теплоемкости сплава от температуры. На основании исследования теплоемкости сплавов на основе меди: Cu-Au , Cu-Zn , Cu-Al и др., было показано, что в определенной области

Для веществ, образующих такие ориентационно-разупорядоченные кристаллы, характерно то, что

$$\Delta_{\text{trs}} H > \Delta_{\text{fus}} H \text{ и } \Delta_{\text{trs}} S > \Delta_{\text{fus}} S.$$

Энтальпия и энтропия плавления таких соединений мала, поскольку в пластических кристаллах уже достигается высокая степень разупорядоченности за счет переориентаций молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки, и снятия запретов на внутреннее вращение молекул. Следует отметить, что теплоемкости пластического кристалла и жидкости в точке плавления практически одинаковы, что доказывает близость их природы. В отличие от обычных кристаллов, пластические кристаллы резко отличаются от них по своим механическим свойствам (они пластичны, мягки — отсюда и название). Эти кристаллы, как правило, образуют соединения с высокосимметрич-

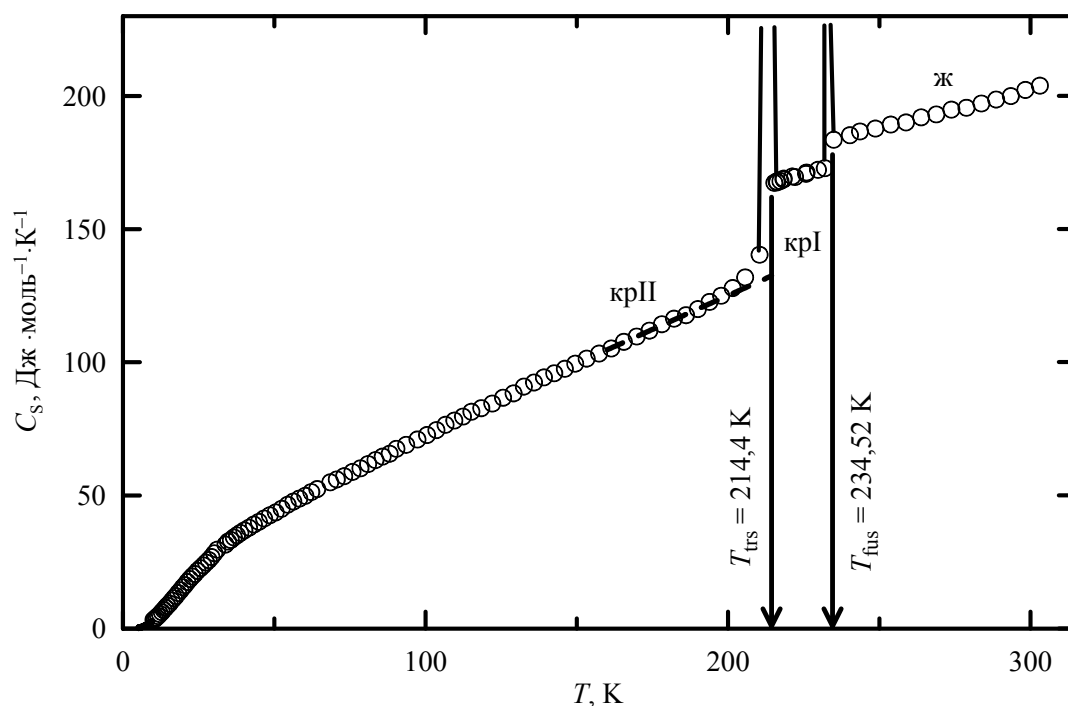


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости 1-метил-1-хлорциклогексана в конденсированном состоянии (крI – пластический кристалл).

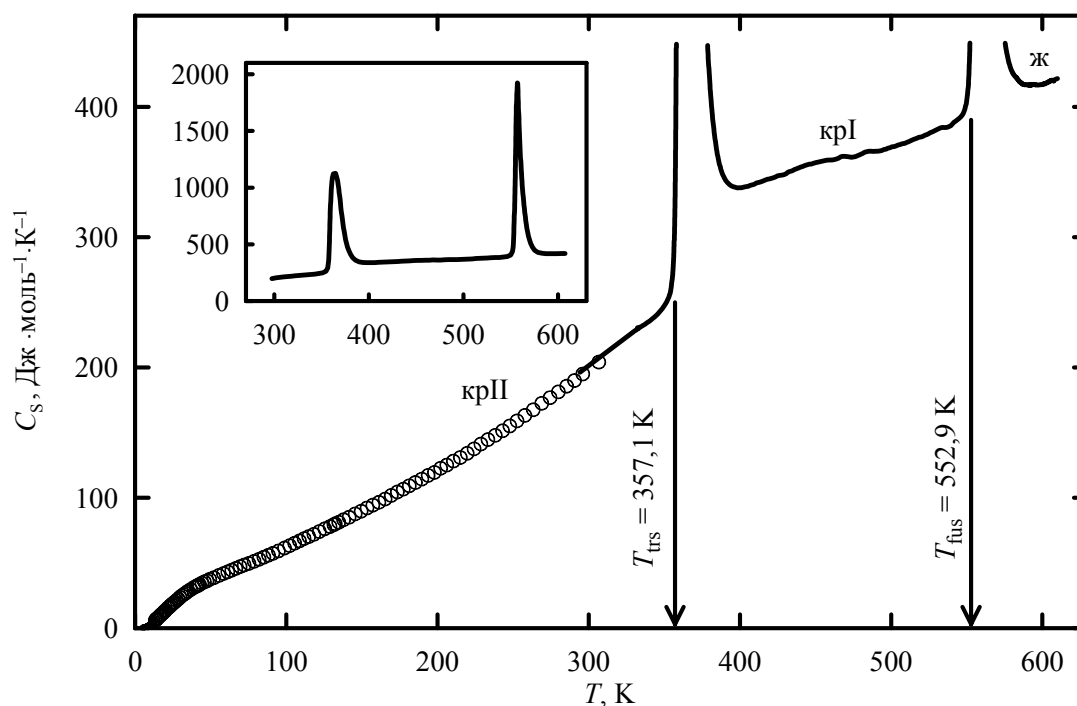


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости 1-адамантанола в конденсированном состоянии ((крI – пластический кристалл): $\circ$ – результаты измерений методом адиабатической калориметрии, сплошные линии – методом ДСК.

температур теплоемкость сплавов изменяется аномальным образом, причем зависимость $C_p = f(T)$ примерно одинакова для всех сплавов, содержащих небольшое количество второго компонента. На рис. 6 представлена зависимость $C_p = f(T)$ для сплава 83%Cu+17%Al, температура плавления которого равна 850 °С. В области 212 – 342 °С наблюдается резко выраженное аномальное увеличение теплоемкости сплава. Кривые *a* и *b* отражают зависимости $C_p = f(T)$ при различных скоростях нагревания: кривая *a* — нагрев 1.2 К/мин, кривая

b — нагрев 4.5 К/мин. Кривые a и b получены методом адиабатической сканирующей калориметрии. Кривая c (почти линейна) получена методом аддитивности:

$$C_p(\text{адд}) = 0.83 \cdot C_p(\text{Cu}) + 0.17 \cdot C_p(\text{Al}).$$

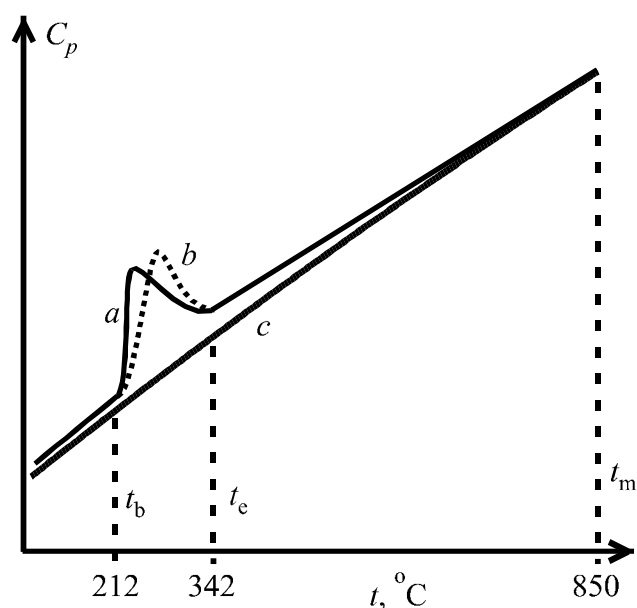


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости сплава 83%Cu+17%Al.

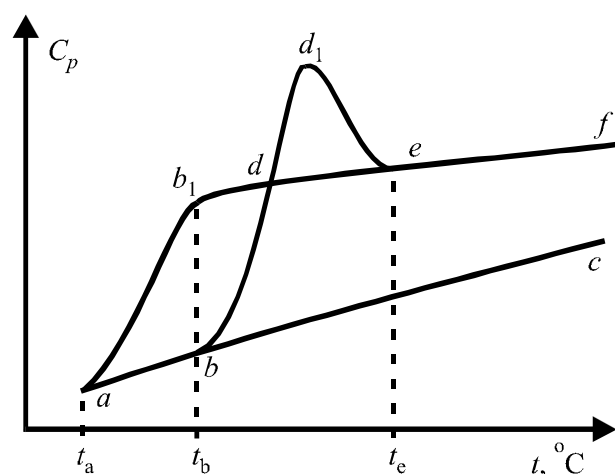


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости сплавов с различной степенью упорядоченности.

Теплоемкость сплава скачком изменилась бы до величины b_1 . Однако в реальности процесс достижения равновесия идет медленно и теплоемкость изменяется по кривой $abdd_1ef$. При температуре вблизи t_e подвижность атомов уже очень высока и равновесие устанавливается очень быстро. Итак, в интервале от t_b до t_e реальная степень упорядоченности сплава будет выше, чем равновесная. Наличие пика связано с тем, что площади под кривыми b_1de и bdd_1e , характеризующие общее увеличение энтальпии сплава в интервале от t_b до t_e , должны быть равны:

$$\int_{t_b}^{t_e} f(b_1de) dT = \int_{t_b}^{t_e} f(bdd_1e) dT$$

При увеличении скорости нагрева пик смещается в сторону более высоких температур и становится более выраженным. Разность между экспериментально определенной теплоемкостью и аддитивной величиной служит для расчета энергии, необходимой для разупорядочения сплава (рис. 6):

Чтобы объяснить полученную зависимость, необходим еще один график, представленный на рис. 7. Если бы степень упорядоченности сплава не изменялась в процессе нагревания, то теплоемкость сплава, обусловленная лишь “колебаниями атомов решетки”, изменялась бы по кривой abc . Это может быть реализовано лишь при очень быстром нагреве сплава (когда упорядоченность сплава не успевает измениться). Если бы при каждой температуре наверняка устанавливалось равновесное значение степени упорядоченности, то теплоемкость изменялась бы по кривой ab_1def . Кривая ab_1def лежит выше кривой abc , поскольку разупорядочение требует затраты дополнительной энергии. Кривая abc практически совпадает с теплоемкостью, рассчитанной по правилу аддитивности Коппа-Неймана.

При полной разупорядоченности обе кривые (ab_1def и abc) должны совпадать, однако на практике даже при самом медленном охлаждении будет достигнута некоторая температура t_b , ниже которой подвижность атомов очень мала. При дальнейшем охлаждении сплава степень упорядоченности как бы «замораживается» и при комнатной температуре получается сплав, степень разупорядоченности которого соответствует t_b . При нагревании такого сплава до t_b теплоемкость меняется по кривой ab .

Если бы при температуре вблизи t_b равновесие могло установиться мгновенно, то теплоемкость сплава скачком изменилась бы до величины b_1 . Однако в реальности процесс

достижения равновесия идет медленно и теплоемкость изменяется по кривой $abdd_1ef$. При температуре вблизи t_e подвижность атомов уже очень высока и равновесие устанавливается очень быстро. Итак, в интервале от t_b до t_e реальная степень упорядоченности сплава будет выше, чем равновесная. Наличие пика связано с тем, что площади под кривыми b_1de и bdd_1e , характеризующие общее увеличение энтальпии сплава в интервале от t_b до t_e , должны быть равны:

$$E = \int_{t_b}^{t_m} [C_p(\text{эксп}) - C_p(\text{адд})] dT = 780 \text{ Дж/моль}.$$

Температура t_m соответствует полной разупорядоченности сплава, нижняя температура t_b — некоторому ее равновесному значению, которое в принципе может быть определено на основании рентгеноструктурных исследований.

Калориметрическое определение степени кристалличности полимеров.

Полимеры существуют в одном из агрегатных состояний: кристаллическом, стеклообразном и жидком (два последних называют еще просто аморфным). Полимер не плавится при одной температуре, так как его кристаллы отличаются размерами и могут иметь различные дефекты (несовершенства). Поэтому под температурой плавления полимера понимают самую высокую температуру, при которой полностью исчезает кристаллическая фаза. При температурах намного ниже температуры плавления полимер обычно существует в виде смеси кристаллической и стеклообразной фаз. В первом приближении можно считать, что теплоемкость такой системы описывается правилом аддитивности:

$$C_p = W \cdot C_p(\text{кр}) + (1 - W) \cdot C_p(\text{ам}),$$

где W — степень кристалличности полимера (молярная доля кристаллической фазы в смеси). При температурах вблизи температуры плавления теплоемкость полимера равна

$$C_p = W \cdot C_p(\text{кр}) + (1 - W) \cdot C_p(\text{ам}) + \Delta_{\text{пл}} H \frac{dW}{dT},$$

где $\Delta_{\text{пл}} H$ — энтальпия плавления полимера.

Энтальпию плавления полимера легко найти, если имеется полностью закристаллизованный образец. Однако получить полностью кристаллический полимер удастся в очень редких случаях, на практике удастся определить энтальпию плавления только частично закристаллизованного полимера $\Delta_{\text{пл}} H^*$. Степень кристалличности есть не что иное как отношение энтальпий плавления частично и полностью закристаллизованного образцов:

$$W = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^*}{\Delta_{\text{пл}} H}. \quad (12.9)$$

По ур-ю (12.9) можно рассчитать W при известных величинах двух энтальпий плавления. Если получить полностью кристаллический полимер невозможно, то его энтальпию плавления $\Delta_{\text{пл}} H$ можно оценить следующими способами:

- 1) определив степень кристалличности полимера независимым методом (по плотности и данным рентгеноструктурного анализа);
- 2) методом экстраполяции, при этом необходимо знать энтальпии плавления соединений с малой молекулярной массой.

Например, в случае полиэтилена эта задача решается так: на основании энтальпий плавления нормальных парафинов строят график в координатах $\Delta_{\text{пл}} H - n$, где $n \geq 20$ — число атомов углерода в молекулах парафинов, а затем экстраполируют полученную зависимость на бесконечность (для кристаллического полиэтилена $\Delta_{\text{пл}} H = 274 \text{ Дж/г}$).

В том случае, если полимер полностью аморфен (стеклообразен), то зависимость его теплоемкости от температуры такая же, как и

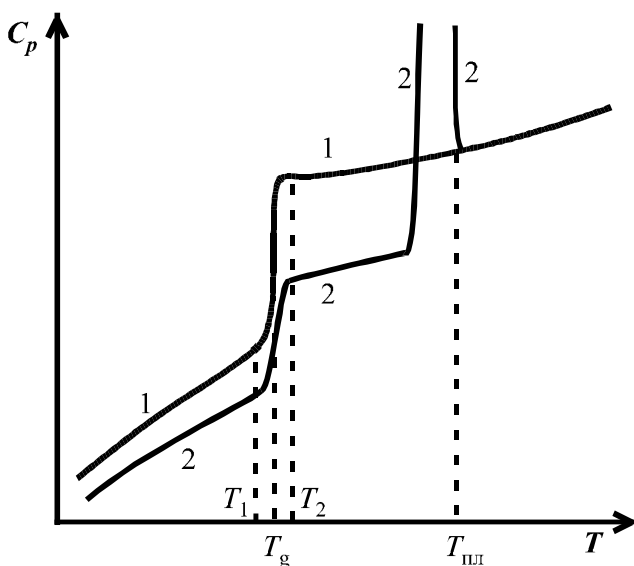


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости полимера: кривая 1 — полностью аморфного, кривая 2 — частично кристаллического.

для любого органического стекла (рис. 8). Область резкого увеличения теплоемкости от T_1 до T_2 называется областью расстекловывания (расстеклования). В этой области подвижность звеньев в полимере сильно возрастает, в результате резко изменяется вязкость полимера и коэффициент его объемного расширения, а теплоемкость изменяется скачком на величину ΔC_p . Температуру, соответствующую среднему значению теплоемкости в области расстеклования ($C_p(T_1) + \Delta C_p/2$), называют температурой стеклования T_g .

На кривой температурной зависимости теплоемкости частично закристаллизованного полимера наблюдается два аномалии (рис. 8), связанные с расстеклованием и плавлением. Теплоемкость кристалла всегда меньше теплоемкости стекла, поэтому в области расстекловывания скачок теплоемкости менее выражен, хотя сама величина температуры стеклования не зависит от количества аморфной фазы.

Если для одного полимера можно получить два образца разной степени кристалличности, то можно определить степени кристалличности обоих образцов. Обозначим массу первого образца через m , массу кристаллической фазы в нем — $m_{кр1}$, аморфной — $m_{ам1}$:

$$m = m_{кр1} + m_{ам1}. \quad (12.10)$$

Для другого образца той же массы:

$$m = m_{кр2} + m_{ам2}. \quad (12.11)$$

Тогда

$$\frac{m_{кр1}}{m_{кр2}} = \frac{\Delta_{пл} H_1^*}{\Delta_{пл} H_2^*}, \quad (12.12)$$

$$\frac{m_{ам1}}{m_{ам2}} = \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}, \quad (12.13)$$

где ΔC_{p1} и ΔC_{p2} — скачки теплоемкости образцов полимера в области стеклования.

$$\frac{m_{кр1}}{m_{кр2}} = \frac{W_1}{W_2} = \frac{\Delta_{пл} H_1^*}{\Delta_{пл} H_2^*}, \quad (12.14)$$

$$\frac{m_{ам1}}{m_{ам2}} = \frac{(m - m_{кр1})}{(m - m_{кр2})} \frac{m}{m} = \frac{1 - W_1}{1 - W_2} = \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}, \quad (12.15)$$

Решая систему уравнений (12.14) и (12.15), получаем

$$W_2 = \frac{1 - \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}}{\frac{\Delta_{пл} H_1^*}{\Delta_{пл} H_2^*} - \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}}, \quad W_1 = \frac{\frac{\Delta_{пл} H_1^*}{\Delta_{пл} H_2^*} \cdot \left(1 - \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}\right)}{\frac{\Delta_{пл} H_1^*}{\Delta_{пл} H_2^*} - \frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{p2}}}.$$

Калориметрическое определение чистоты вещества и температуры плавления.

Величина теплоемкости твердого вещества вблизи точки плавления может служить ценным критерием его чистоты. На рис. 9 показано, как меняется теплоемкость вещества в области температур, близких к точке плавления, в зависимости от количества примесей в нем. Пунктирной линией 1 отмечена теплоемкость абсолютно чистого вещества (примеси отсутствуют). Некоторое увеличение теплоемкости кристалла при повышении температуры объясняется изменением энергии, связанной с колебаниями атомов в кристаллической решетке. Кривые теплоемкостей 2 и 3 реальных образцов вещества, содержащих некоторое количество примесей (в образце 3 количество примесей больше, чем в образце 2), заметно отличаются от кривой 1. Итак, теплоемкость имеющего примеси вещества быстро растет при приближении к точке плавления, причем это возрастание тем больше, чем выше содержание примесей.

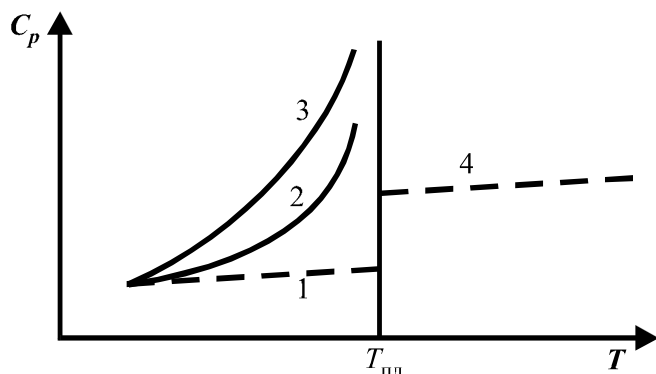


Рис. 9. Типичные кривые теплоемкости вещества в непосредственной близости к точке плавления: 1 - теплоемкость (гипотетическая) абсолютного чистого кристалла; 2 и 3 - теплоемкость реальных кристаллических образцов вещества с различным содержанием примесей; 4 - теплоемкость жидкости.

Повышение теплоемкости загрязненного вещества по сравнению с теплоемкостью чистого, наблюдаемое при температурах ниже температуры плавления, можно объяснить дополнительным поглощением теплоты в результате плавления некоторой части загрязненного вещества. Для тех случаев, когда примесь не может образовывать твердых растворов с основным компонентом, зависимость между избыточной удельной теплоемкостью образца по сравнению с теплоемкостью чистого вещества ΔC_p и числом молей примеси n в 1 г основного вещества можно, основываясь на законах разбавленных растворов, приближенно выразить следующей формулой:

$$\Delta C_p \approx \frac{nRT_0^2}{(T_0 - T_1)^2}, \quad (12.16)$$

где T_0 – температура плавления чистого вещества, а T_1 – температура, к которой относится найденное значение избыточной удельной теплоемкости ΔC_p .

Другой метод вычисления количества примесей связан с определением понижения точки плавления вещества. Из законов идеальных растворов можно вывести следующее соотношение между мольной долей примесей в образце вещества и понижением его температуры плавления по сравнению с температурой плавления чистого вещества:

$$N = \frac{\Delta_{пл}H}{RT_0^2} (T_0 - T_1), \quad (12.17)$$

где N – мольная доля примесей; $\Delta_{пл}H$ – изменение энтальпии при плавлении одного моля чистого вещества при температуре его плавления T_0 ; T_1 – температура плавления данного образца вещества. Ур-е (12.17), так же как и ур-е (12.16), с достаточной точностью справедливо для реальных разбавленных растворов (кроме систем, образующих твердые растворы). Как видно из ур-я (12.17), для вычисления мольной доли примесей необходимо знать величины $\Delta_{пл}H$, T_0 и T_1 . Наиболее надежными для их определения являются калориметрические методы, позволяющие найти эти величины с высокой точностью из одной только серии измерений, проведенных в процессе плавления вещества.

Для определения количества примесей чаще всего используют калориметры, предназначенные для измерения истинной теплоемкости. Для определения T_0 и T_1 обычно измеряют температуру равновесия T между жидкой и твердой фазами при последовательном введении точно измеренных количеств теплоты. Для каждой температуры T определяют долю F расплавленного вещества. Величину F легко рассчитать, так как она представляет собой отношение количества теплоты L , затраченного на частичное плавление вещества (от температуры $T_{нач}$ до температуры T) к энтальпии плавления вещества $\Delta_{пл}H$: $F = L/\Delta_{пл}H$.

Величины L и $\Delta_{пл}H$ находят следующим образом (рис. 10): для определения энтальпии плавления вещества образец нагревают от $T_{нач}$ до $T_{кон}$, при этом затрачивается теплота Q (Дж). Тогда

$$\Delta_{пл}H = \frac{Q}{m} M - \int_{T_{нач}}^{T_0} C_p(\text{кр}) dT - \int_{T_0}^{T_{кон}} C_p(\text{ж}) dT,$$

где m – масса образца (г), M – молярная масса вещества (г/моль), C_p в Дж/(моль·К). Далее проводят нагревание образца от $T_{\text{нач}}$ до некоторой T (рис. 10), при которой устанавливается равновесие между твердой и жидкой фазами, затрачивая на это теплоту Q_1 , и находят L :

$$L = \frac{Q_1}{m} M - \int_{T_{\text{нач}}}^T C_p(\text{кр}) dT.$$

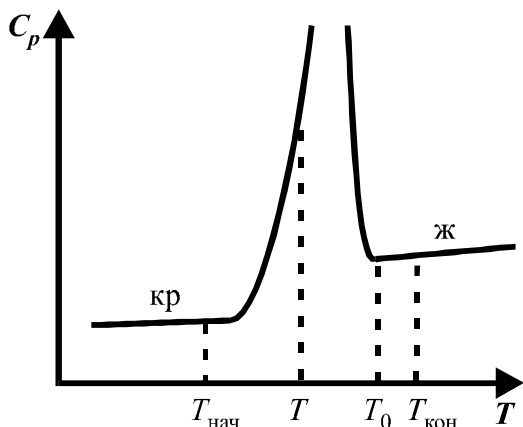


Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости кристалла и жидкости в области плавления.

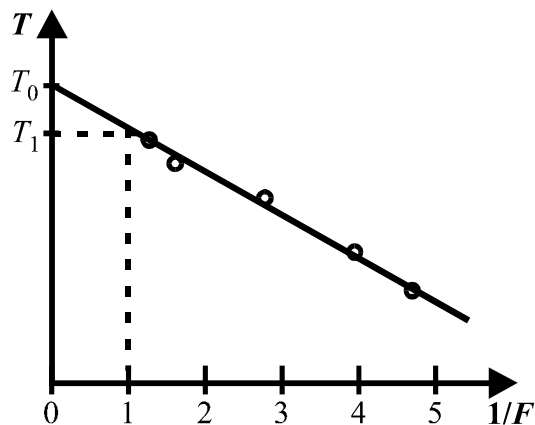


Рис. 11. Определение температуры плавления исследуемого образца и температуры плавления абсолютно чистого вещества.

Таким образом можно определить отношение $F = L/\Delta_{\text{пл}}H$ для нескольких температур $T < T_0$. Если примеси нерастворимы в твердой фазе, то мольная доля N' примесей в жидкой фазе при температуре T может быть вычислена по формуле: $N' = N/F$. Так как согласно ур-ю (12.17) понижение точки плавления пропорционально мольной доле примесей, то

$$T_0 - T = \frac{1}{F}(T_0 - T_1). \quad (12.18)$$

Построим график в координатах $T - 1/F$ (рис. 11). Из ур-я (12.18) видно, что эта зависимость должна быть линейной:

$$T = T_0 - \frac{1}{F}(T_0 - T_1).$$

При $1/F = 1$ $T = T_1$, а при $1/F = 0$ $T = T_0$, что позволяет найти величины T_1 и T_0 путем продолжения прямой линии до пересечения с $1/F = 1$ и с осью ординат (рис. 11). Зная величины T_0 и T_1 , по ур-ю (12.17) рассчитывается мольная доля примесей в веществе. Погрешность найденной величины N определяется, в основном, относительной погрешностью, с которой измерена разность $(T_0 - T_1)$. Поскольку T_0 и T_1 могут быть измерены с точностью до 0.001 К, то мольную долю примесей можно определить с точностью по крайней мере ± 0.005 мол.%. Данный метод определения доли примесей очень ценен для определения чистоты органических веществ, особенно малоизученных, когда охарактеризовать ее другими методами затруднительно (из-за возможного существования азеотропных смесей, наличия изомеров и т.д.), но дает только общее содержание примесей.