

В. П. Колесов

ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ



В.П. Колесов

ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ

Рекомендовано Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебника для студентов, обучающихся по направлению и специальности «Химия»



ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1996

ББК 24.53
К55
УДК 541.1

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

кафедра физической химии ННГУ;
доктор химических наук, профессор Ю.А. Лебедев

Федеральная целевая программа книгоиздания

Колесов В.П.

К55 Основы термохимии: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 205 с.

ISBN 5-211-03379-5

В учебнике изложены общие методические вопросы экспериментальной термохимии, базирующейся на прецизионной калориметрии. В первом разделе изложены основные принципы температурных измерений; подробно описана Международная температурная шкала 1990 г.; приводятся типы термометров современной калориметрии. Второй раздел посвящен основам калориметрических измерений; дается описание принципов построения калориметрической аппаратуры; приведены многочисленные примеры использования различных калориметров для решения конкретных научных и практических задач.

Для студентов, аспирантов университетов и химико-технологических вузов, готовящих специалистов в области физической химии.

К $\frac{1708000000(4309000000) - 040}{077(02) - 96}$ 67 – 95

ББК 24.53

ISBN 5-211-03379-5

© Колесов В.П., 1996

Настоящий учебник предназначен студентам и аспирантам университетов и химико-технологических вузов, изучающих курс термохимии. Необходимость его написания обусловлена тем, что учебная литература по этому разделу чрезвычайно бедна. Единственное учебное пособие — книга С.М. Скуратова, В.П. Колесова, А.Ф. Воробьева “Термохимия”, на основе которой велось преподавание этого курса в течение многих лет. “Термохимия” была издана в МГУ около 30 лет тому назад (в 1964 г. — часть I, в 1966 г. — часть II), и содержащиеся в ней сведения во многих отношениях устарели. Потребность в современном учебнике по термохимии очевидна, в частности, в связи с общим развитием методов химической термодинамики как в фундаментальной науке, так и применительно к технологическим процессам.

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. Так построена, например, известная монография М.М. Попова “Термометрия и калориметрия”, изданная в 1934 и в 1954 гг. и являющаяся классическим руководством по экспериментальной термохимии. Этот традиционный способ изложения принят и в настоящей книге как наиболее соответствующий ее назначению.

Предлагаемый вниманию читателей учебник состоит из десяти глав. В нем изложены общие методические вопросы экспериментальной термохимии на базе последних достижений в области термометрии и калориметрии. Для иллюстрации основного материала автор широко использовал опыт своей многолетней работы в лаборатории термохимии Московского государственного университета.

В первой главе перечислены задачи современной термохимии и основные направления ее развития. Главное внимание уделено термодинамическому анализу химических систем на базе термохимических данных, установлению связи между строением молекул и их

энергетическими характеристиками, развитию современных экспериментальных методов.

В главах 2–5 представлены необходимые сведения об основах термометрии. Во второй главе изложены основы построения температурных шкал. Даны принципы установления и способы реализации термодинамической температурной шкалы, которая служит основой для всех измерений температуры. Подробно рассмотрено построение Международной температурной шкалы, дающей возможность практической реализации термодинамической температуры. Главное внимание уделено современному варианту Международной температурной шкалы (МТШ-90). Описаны установление единицы температуры — кельвина и способы градуировки эталонных приборов в различных температурных интервалах.

Обширная по объему третья глава посвящена термометрам сопротивления — наиболее распространенным в настоящее время приборам для измерения температуры в калориметрии. Рассмотрены разные типы термометров, как эталонных, так и калориметрических; сопоставлены способы прецизионного измерения сопротивления термометров; описаны приемы вычисления температуры. Все это дает возможность ориентироваться в многообразии вычислительных приборов и методов, освоить необходимые приемы, а также получить достаточные сведения для выбора оптимального способа измерения в конкретных случаях. В главе рассмотрены также вопросы, связанные с термической инертностью термометров и количественной характеристикой термической инертности.

В четвертой главе сформулированы принципы измерения температуры по температурной зависимости термоэлектродвижущей силы, описаны приемы изготовления термопар и термобатарей; даются примеры разработанных недавно низкотемпературных и высокотемпературных термопар. Особое внимание уделено использованию термопар в калориметрии как для измерения температуры калориметра, так и для целей регулировки температуры и автоматизации измерений.

Пятая глава посвящена ртутным термометрам и кварцевому термометру. Ртутные термометры описаны более кратко по сравнению с термометрами сопротивления и термопарами с учетом сокращения их использования в современной калориметрии. Изложение коснулось главным образом основных характеристик этих термометров; приведены примеры продолжающегося до сих пор, хотя и более редкого, их применения. Подробно описан принцип измерения температуры кварцевым термометром, дана оценка его преимуществ и недостатков при калориметрических измерениях по сравнению с другими термометрами. Этот способ измерения температуры показан на примере серийного кварцевого термометра фирмы Хьюлетт-Паккард.

Главы шестая–десятая содержат основы калориметрии. В шестой главе приводятся сведения о единицах измерения энергии, а также общие представления о калориметрии как основе экспериментальной термохимии. Рассмотрены некоторые типы калориметров и попытки их классификации. Главное внимание обращено на наиболее распространенные в настоящее время калориметры с изотермической оболочкой (как водяные, так и анероидные), калориметры с адиабатической оболочкой, двойные калориметры, а также теплопроводящие и сканирующие калориметры, которые в последнее время в больших количествах выпускаются промышленностью.

В седьмой главе теоретически обосновывается методика проведения и расчета калориметрического опыта. В основу изложения положен расчет опытов, проводимых в калориметрах с изотермической оболочкой, что чаще всего встречается в практике научно-исследовательской работы и наиболее важно для прецизионной калориметрии в целом. Для этого детально оценены вклады теплопроводности, излучения и конвекции в полный теплообмен калориметра. Дается описание методики проведения и расчета опытов для калориметров с адиабатической оболочкой. Предложены практические рекомендации для контроля правильности используемых методик.

Восьмая глава посвящена методикам градуировки калориметров переменной температуры. Подробно проанализированы два основных метода: градуировка электрическим током и градуировка с использованием стандартных веществ — эталонов энергии. Оценена точность и приведены сравнительные характеристики того и другого метода. Названы наиболее употребительные стандартные вещества и приведены обоснования их выбора. Показано использование в калориметрии вторичных стандартных веществ с целью проверки правильности получаемых результатов.

В девятой и десятой главах изложены нетрадиционные калориметрические методы, которые в последние годы получили весьма широкое распространение в связи с развитием калориметрического приборостроения. Девятая глава знакомит читателя с развитием дифференциальной сканирующей калориметрии и принципами устройства сканирующих калориметров. Рассмотрены возможности использования дифференциальной сканирующей калориметрии в химической термодинамике и в смежных с ней областях науки. Читатель найдет примеры применения ДСК для изучения структурных переходов в макромолекулах, превращений в металлических сплавах и др. Описано несколько моделей ДСК, выпускаемых промышленностью разных стран.

Десятая глава рассказывает о теплопроводящих калориметрах, к которым относятся также широко известные калориметры Кальве.

Рассмотрена теория калориметров этого типа. Дано описание наиболее распространенных калориметров серийного производства, показано их использование, в частности, для исследования медленно протекающих процессов.

Все главы второго раздела книги содержат многочисленные примеры применения принципов построения калориметрической аппаратуры, использования различных калориметров для решения конкретных научных и практических задач, а также описания методики проведения калориметрических опытов и обработки их результатов.

Объем книги позволяет изложить в ней лишь основы современной экспериментальной термохимии. Между тем особенности предмета таковы, что в ряде случаев настоятельно требуется углубленное изучение того или иного вопроса. Чтобы обеспечить такую возможность, к каждой главе прилагается список литературы, который, по мнению автора, достаточно полно отражает современный уровень знаний.

При подготовке книги к печати большую помощь автору оказало внимательное критическое рецензирование рукописи коллективом кафедры физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и проф. Ю.А. Лебедевым. Автор выражает им свою благодарность.

Автор будет признателен также всем читателям, которые выскажут свои соображения о замеченных недостатках или неясностях изложения.

Задачи современной термохимии и основные направления ее развития

Термохимия — это раздел физической химии, задача которого состоит в определении тепловых эффектов химических процессов и установлении 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 чрезвычайно широк и к тому же, как и вообще в науке он не является застывшим, а существенно меняется во времени.

В данной главе рассмотрены проблемы современной термохимии и задачи, которые она решает в настоящее время. Но прежде чем перейти к этому, представляет интерес пронаблюдать, как менялись задачи термохимии по мере развития науки.

В развитии термохимии можно отчетливо выделить четыре основных периода.

Начальный период — с середины XVIII в. до 40-х годов XIX в. В это время работами Ломоносова, Блэка, Рихмана, Лавуазье и др. было положено начало термохимическим измерениям. Важно отметить, что речь идет именно о количественных измерениях тепловых величин, ибо на качественном уровне тесная связь между химическими и тепловыми явлениями была установлена много раньше. Первый калориметр (прибор для измерения количества теплоты) был построен Блэком в середине XVIII в. Он провел первые измерения теплостойкости веществ, а также теплот испарения и плавления. В конце XVIII в. Лавуазье и Лаплас в построенном ими ледяном калориметре уже определяли теплоты химических реакций — горения угля и серы, теплоту, выделяющуюся при смешении серной кислоты и воды, и т.д. За почти вековой период были измерены многие термохимические величины: скрытые теплоты, теплостойкости, теплоты растворения, сгорания и т.д. Разумеется, в этот начальный период изучались, как правило, простые системы, а исследования не носили систематического характера и не были точными. И тем не менее уже в этом начальном периоде были сделаны фундаментальные обобщения. Например, Лавуазье и Лаплас на основе своих измерений пришли к выводу: “Все, как реальные, так и кажущиеся тепловые изменения, которые претерпевает система тел при изменении состо-

яния, воспроизводятся в обратном порядке, когда система возвращается к исходному состоянию” [1].

Потребовалось еще несколько десятилетий, чтобы закон сохранения энергии был сформулирован строго и получил серьезное экспериментальное обоснование. Однако основа для его открытия была заложена еще в XVIII в. — в начальный период развития термохимии.

Второй период (с 40-х годов XIX в. до приблизительно 1910 г.) можно назвать периодом становления термохимии как науки. Особенно сильно этому способствовали два события, происшедшие в середине XIX в. Первое из них — это формулировка Г.И. Гессом в 1840 г. фундаментального закона термохимии — закона постоянства сумм тепла. Второе — это принцип максимальной работы, сформулированный и развитый Ю. Томсеном и М. Бертло.

Закон постоянства сумм тепла гласит: “Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов” [2]. Как обратил внимание Гельмгольц, закон Гесса строго выражает принцип сохранения энергии применительно к химическим процессам. Интересно отметить, что Майер сформулировал закон сохранения энергии в общей форме на 2 года позже того, как Гесс сформулировал его для химических процессов. Закон Гесса дал возможность определять тепловые эффекты химических реакций косвенным путем, что дало мощный толчок развитию термохимии.

Принцип же максимальной работы поставил перед термохимиками очень важную практическую цель. Впервые этот принцип был выдвинут Томсеном в 1853 г., когда вышли три его статьи под общим названием “Основания термохимической системы” [1]. Там были выдвинуты следующие положения:

- 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.

Эти идеи в той или иной форме многократно высказывались Томсеном и Бертло. В формулировке Бертло принцип максимальной работы звучит так: “Всякое химическое превращение, происходящее без вмешательства посторонней (внешней) энергии, стремится произвести тела или системы тел, образование которых сопровождается выделением максимального количества теплоты” [3].

Принцип максимальной работы в течение десятилетий направлял деятельность многих химиков и сыграл большую роль в развитии

химии XIX в. Для термохимии это был период особенно быстрого развития. Естественно, если мерой химической силы является теплота реакции, то казалось, что именно этим путем, через измерение теплот и можно решить важнейший вопрос о способности тех или иных веществ реагировать между собой.

К концу XIX в. в термохимии был накоплен громадный экспериментальный материал. В сущности, исследования Томсена, Бертло, Лугинина и других ученых охватили почти все наиболее известные в то время классы соединений, как неорганических, так и органических. К концу этого периода уже вышли в свет первые справочники по термохимии [4, 5]. В то же время объем экспериментальных термохимических работ к концу второго периода стал сокращаться в связи с тем, что принцип максимальной работы не оправдал надежд, возлагавшихся на него вначале.

Для **третьего периода**, который приходится примерно на период от 1910 г. до середины 1930-х годов, характерно установление тесной связи между термохимией с калориметрией в качестве основного экспериментального метода и другими направлениями химической термодинамики, прежде всего экспериментальными исследованиями химических равновесий. Необходимость такой тесной взаимосвязи определялась огромным влиянием открытого В. Нернстом теплового закона на развитие химической термодинамики.

Интерес к термохимическим исследованиям в это время снова сильно возрос. Развитие учения о химическом равновесии дало возможность с новых позиций подойти к вопросу о химическом сродстве, т.е. о способности веществ вступать в те или иные химические реакции. Выражая константу равновесия через изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (1)$$

и принимая во внимание связь энергии Гиббса с изменением энтальпии и изменением энтропии

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}, \quad (2)$$

можно изучать равновесие в любой химической реакции посредством измерения тепловых величин.

Очевидно, что совокупность приведенных выше уравнений дает возможность, зная изменение энтальпии и энтропии, не только установить направление химического процесса, но и пойти дальше: рассчитать равновесные концентрации продуктов для заданных исходных условий. Таким образом, идеи, выдвинутые Ю. Томсеном и М. Бертло в сформулированном ими “принципе максимальной работы”, позднее нашли более строгое выражение. Очевидно, что тепловой эффект реакции (ΔH°) является мерой химического сродства лишь при абсолютном нуле (если $T = 0$).

Для вычислений энергий Гиббса и констант равновесия из результатов термохимических измерений необходимо, кроме тепловых эффектов реакций, знать еще и изменения энтропии. Решение этой задачи непосредственно связано с применением тепловой теоремы Нернста [6].

В формулировке М. Планка тепловая теорема звучит так: “При абсолютном нуле энтропия правильно образованного индивидуально-го кристаллического вещества равна нулю”. Используя это положение, из результатов измерения теплоемкости можно определять абсолютные значения энтропий веществ. Энтропия вещества при температуре T при отсутствии фазовых переходов от 0 К до $T\text{ К}$ выражается уравнением

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3)$$

или, в общем случае,

$$S_T = \int_0^{T_1} \frac{C_{p1}}{T} dT + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \dots + \int_{T_n}^T \frac{C_{pn}}{T} dT, \quad (4)$$

где T_1 — температура фазового перехода.

Возобновление интереса к термохимическим исследованиям, кроме упомянутого выше, имело в то время еще и другой аспект — это необходимость экспериментальной проверки нового теплового закона. Такую проверку легко осуществить, если сравнить значения энтропии, полученные, например, спектроскопическими и калориметрическими методами. Поэтому начиная с 1910 г. сначала в лаборатории Нернста, а затем в лабораториях США, России и других стран начались работы по измерению теплоемкости веществ при низких температурах. Оказалось, что для правильно образованных кристаллических веществ тепловой закон всегда соблюдается. Расхождение же значений S° , полученных разными способами, свидетельствует о существовании некоторой неупорядоченности в веществе, сохраняющейся вплоть до абсолютного нуля. Эта неупорядоченность проявляется в имеющей конечную величину энтропии при $T = 0\text{ К}$.

Определившийся в первой четверти XX в. строгий термодинамический подход к термохимическим исследованиям типичен и для **четвертого периода**, который можно датировать примерно с середины 30-х годов и до настоящего времени. Это период развития и совершенствования современных прецизионных термохимических методов. Начало его связано с резким повышением точности измерения температуры и электрических величин, т.е. тех основных параметров, кото-

рые определяют точность калориметрических исследований. Немаловажную роль сыграла и разработка новых точных методов химического анализа, а также физико-химических способов характеристики вещества.

Для современного этапа развития термохимии характерно создание специальной промышленности, выпускающей прецизионную калориметрическую аппаратуру. Этот на первый взгляд чисто технический аспект проблемы оказывает большое влияние на развитие современной термохимии. До этого времени термохимические методы развивались главным образом благодаря активной деятельности ученых, создававших принципиально новые, нередко уникальные приборы. Так, развитие основной экспериментальной методики — калориметрии — это, в сущности, цепь изобретений, сделанных учеными. Достаточно упомянуть калориметр Блэка, в котором впервые теплота измерялась количественно по изменению температуры воды; первый ледяной калориметр Лавуазье и Лапласа, в котором впервые была реализована идея измерения теплоты по массе расплавившегося твердого вещества; калориметрическую бомбу Бертло, в которой полнота сгорания вещества достигается сжиганием его под высоким давлением кислорода; первый калориметр с движущейся бомбой Попова и Широких и т.д. [1, 7].

Такой традиционный путь развития остается основным и в настоящее время. Однако установление тесной связи между наукой и промышленностью привело к тому, что в ряде стран (США, Франции, Японии, России, Швеции и др.) уже сейчас серийно выпускаются приборы, не уступающие по точности лучшим лабораторным образцам и нередко превосходящие их по удобству и производительности благодаря высокой степени автоматизации и широкому использованию методов машинной обработки данных.

Так, например, идеи, заложенные в калориметрах Тиана-Кальве, где измеряемой величиной является не общее количество теплоты, а тепловая мощность, которая фиксируется высокочувствительной термобатареей, привели к развитию микрокалориметрии. Сейчас калориметры, построенные по этому принципу (калориметры Кальве, как их иногда называют для краткости, или микрокалориметры), выпускаются во многих странах: во Франции (фирма «Сетарам»), Швеции (фирма «ЛКБ»), а также в России. Благодаря высокой чувствительности и практически неограниченной продолжительности опыта (некоторые измерения Кальве длились более месяца) такие приборы нашли широкое применение при измерении малых тепловых эффектов и теплот медленных процессов. Оказалось возможным измерить тепловые эффекты многих процессов, которые раньше вообще были недоступны для термохимического изучения. К ним относятся реакции гидролиза сложных эфиров и этерификации, омыление амидов

щелочью, гидратация активированной окиси алюминия, термохимическое исследование процесса твердения цемента и др. [1, 8].

Развитие методов микрокалориметрии открыло богатейшие возможности для изучения биохимических процессов и превращений в макромолекулах. Если ранние работы этого направления ограничивались определением калорийности пищевых продуктов, то начиная с 30-х годов исследуются тепловые эффекты, сопровождающие все более сложные процессы: фотосинтез, размножение бактерий, прорастание семян и др. [8, 9].

Другой яркий пример — это внедрение в практику приборостроения метода непрерывного нагрева, предложенного в середине 30-х годов Сайксом и почти одновременно с ним Мозером для измерения истинных теплоемкостей при высоких температурах [7]. Изготовленные Сайксом и Мозером калориметры позволили упростить, а главное — ускорить измерение истинной теплоемкости по сравнению с классическими приборами, построенными по принципу периодического ввода энергии. Хорошо известные и очень полезные в термохимии дифференциальные сканирующие калориметры, построенные на этом принципе, выпускаются громадными сериями и в разных конструктивных вариантах многими промышленными компаниями США, Японии, Франции и других стран, причем область применения этих приборов уже давно вышла за пределы собственно термохимии. Непосредственно в термохимии дифференциальные сканирующие калориметры широко применяются в настоящее время для определения теплоемкости при высоких температурах, определения теплот фазовых переходов, теплот некоторых реакций и суммарного содержания примесей в образце по понижению тройной точки и т.д. [10].

Вернемся теперь к вопросу, какие задачи решает современная термохимия и каковы основные направления ее дальнейшего развития.

Прежде всего рассмотрим общую для термохимии проблему — изучение термодинамического равновесия методами калориметрии, о чем было упомянуто ранее. Это очень важная область применения термохимических данных. Своеобразие термодинамического подхода состоит в том, что он дает возможность через измерение величин $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и S° калориметрическим или иными методами детально исследовать химическое равновесие в различных системах, не прибегая к прямому измерению K_p (что даже не всегда возможно). Поэтому термодинамический анализ химических систем чаще всего проводят на базе уравнения

$$K_p = \exp \left(\frac{-\Delta_r H^\circ(T)}{RT} \right) \exp \left(\frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R} \right), \quad (5)$$

вытекающего из приведенных выше уравнений (1) и (2).

Такой анализ помогает выяснить, каковы условия получения того или иного продукта, позволяет установить, какие реакции неосуществимы, и привлечь внимание к наиболее перспективным реакциям. Результатом термодинамического анализа реагирующих систем является расчет максимального выхода продукта и определение оптимальных условий, при которых можно достичь этого выхода. При планировании химического производства такой анализ является необходимым и совершенно естественным этапом.

Разумеется, при этом надо иметь возможность довольно точно оценить значения констант равновесия. Логично поставить вопрос: с какой точностью надо определить величины $\Delta_r H^\circ$ или $\Delta_r S^\circ$, чтобы термодинамический анализ имел смысл? Некоторое представление о требуемой точности измерения $\Delta_r H^\circ$ можно получить из табл. 1.1, где вычислены ошибки в K_p , возникающие из-за ошибок в определении ΔH реакции (если принять, что ошибка в определении энтропии равна нулю) [11]. Из таблицы видно, что даже при этом условии для определения K_p , например при 500 К с погрешностью не более 30%, ошибка в измерении $\Delta_r H^\circ$ не должна превышать $\pm 1,2$ кДж/моль.

ТАБЛИЦА 1.1
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

*При условии, что погрешность в определении энтропии реакции $s(\Delta_r S^\circ) = 0$.

Эта довольно грубая прикидка показывает тем не менее, что для термодинамического анализа необходимы очень точные данные. Так, если для органических соединений значения $\Delta_r H^\circ$ получены через энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, то погрешность определения последних в случае веществ с высокой энергией сгорания не должна превышать $\pm 0,01 - \pm 0,02\%$. Современная калориметрия может обеспечить такую точность измерения при использовании высокоточной аппаратуры и достаточном внимании к химической части эксперимента, однако не следует забывать, что сформулированные требования являются скорее минимальными. Поэтому остается актуальной и задача повышения точности экспериментального определения величин $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$

и $\Delta_f H^\circ$. Настоящая книга предполагает дать представление о том, как решается эта задача.

Целый ряд примеров использования термохимических данных для проведения термодинамического анализа перспективных реакций (например, получение химических соединений из метана, синтез акрилонитрила и т.д.) приведен в книгах [11, 12].

Необходимо отметить, что термохимический эксперимент состоит как бы из двух частей, каждая из которых по-своему является принципиально важной. Одна из них — калориметрическая — имеет задачей точное измерение энергии, полученной калориметром в результате проведенной в нем реакции; этой проблеме посвящены последующие главы настоящей книги.

Вторая часть термохимического эксперимента условно может быть названа химической. Ее задача — точное описание начального и конечного состояний системы в калориметрическом опыте, и она не менее важна, чем само измерение энергии. Это описание также должно удовлетворять требуемой точности измерений. Следовательно, теплоты всех побочных процессов (а они всегда есть в калориметрическом измерении) должны быть учтены настолько тщательно, чтобы суммарная погрешность измерения не выходила за пределы 0,01–0,02%.

Относительно просто, казалось бы, обстоит дело с описанием начального состояния системы, которое часто сводится к контролю чистоты исследуемого образца. Но при ближайшем рассмотрении оказывается, что и эта простота кажущаяся. Ведь, например, при определении энергии сгорания углеводов или других органических соединений с высокой удельной энергией сгорания требования к чистоте, в сущности, состоят в том, чтобы содержание исследуемого вещества в образце было не ниже 99,99%, а если оно несколько (но не намного) ниже, то надо, чтобы все примеси были идентифицированы и был сделан соответствующий анализ на каждую из них. На практике оказывается, что это очень высокое требование. Если проанализировать термохимическую температуру, включая работы последних лет, то оказывается, что число исследованных органических веществ, которые удовлетворяют этому требованию, исчисляется десятками, в то время как общее число исследованных соединений составляет тысячи. К тому же вещества, которые сейчас в наибольшей степени интересуют и науку, и технологию, — это новые соединения, нередко очень экзотические, которые обычно имеются в очень малых количествах. В этих случаях их чистота очень часто оказывается не такой, какая требуется для прецизионных термохимических исследований.

Еще сложнее обстоит дело, если исследуются вещества с низкой удельной энергией сгорания. Для фторуглеродов, например, эта величина в 10 раз меньше, чем для углеводов. Легко прикинуть,

что примесь углеводорода всего в концентрации 0,001% уже завысит результат измерения $\Delta_c U^\circ$ на 0,01%.

Какой же выход термохимия находит в этой сложной ситуации?

Общего рецепта, естественно, нет. Но общий подход таков: тщательная очистка исследуемых веществ различными методами — ректификацией, зонной плавкой, кристаллизацией из расплава, препаративной хроматографией; тщательный анализ образца также различными методами — криометрией, хроматографией, определением воды по Фишеру, для фторуглеродов — анализ на водородсодержащие примеси методом ЯМР и т.д., в зависимости от конкретного объекта. Все это, конечно, можно сделать, если располагать возможностями для проведения соответствующих анализов и достаточным количеством вещества.

Еще более сложная проблема — надежное описание конечного состояния системы. При измерении в калориметре теплового эффекта какой-либо химической реакции должна быть полная уверенность в том, что реакция проходит однозначно. Все побочные процессы должны быть тщательно исследованы, а их тепловые эффекты учтены. В старых работах этому вопросу не всегда уделяли достаточное внимание. Например, несколько десятилетий назад контроль конечного состояния при определении энергий сгорания сводился к контролю полноты сгорания по наличию или отсутствию сажи. В настоящее же время исследование продуктов сгорания — это комплексная химическая задача, включающая разнообразные анализы, проводимые как в жидкой, так и в газообразной фазе и сильно различающиеся для разных веществ.

Особое значение при определении энергий сгорания органических соединений имеет хорошо поставленный анализ продуктов сгорания на диоксид углерода. Относительная погрешность этого анализа составляет $\pm 0,01\%$. Таким образом, анализ позволяет сводить материальный баланс по углероду с высокой точностью и если для достаточно чистого вещества найденное количество CO_2 в пределах 0,01% совпадает с теоретическим, вопрос об описании химического процесса можно считать, в сущности, решенным. Но в связи со сложностями, отмеченными ранее, это удастся сделать не всегда.

Все сказанное выше в полной мере относится и к термохимическому эксперименту, проводимому с неорганическими веществами. В последнем случае нередко добавляется еще и необходимость фазового анализа твердых веществ.

Сложности, встречающиеся на пути прецизионной экспериментальной термохимии, приводят к тому, что число исследованных веществ не так уж велико, поэтому возможности термодинамического анализа химических систем часто бывают ограничены недостаточностью имеющейся базы надежных термохимических данных. Отсюда

следует, что получение и накопление необходимых термохимических величин остается одной из основных задач термохимии. Тем не менее разрыв между числом известных соединений и числом соединений, термохимические свойства которых исследованы экспериментально, быстро увеличивается и, несомненно, будет увеличиваться, как бы интенсивно ни проводилась экспериментальная работа.

Между тем термохимические данные часто бывают просто необходимы. Поэтому вполне естественным является развитие в термохимии расчетных методов, т.е. вычисление термохимических величин, прежде всего $\Delta_f H^\circ$, на базе установленных закономерностей в этих величинах. В принципе, конечно, возможен и неэмпирический расчет термохимических величин, но пока лишь в простейших случаях и с не очень высокой точностью; поэтому в настоящей книге на нем мы останавливаться не будем.

Особенно интенсивно развиваются расчетные методы в термохимии органических соединений, где закономерное изменение термодинамических свойств является естественным следствием существования гомологических рядов. Простейший и наиболее универсальный подход к расчету $\Delta_f H^\circ$ органических соединений состоит в экспериментальном определении энергий связей из опытных данных по энергиям сгорания и последующем вычислении $\Delta_f H^\circ$ любых соединений, содержащих эти связи. Очевидно, что решение этой задачи возможно лишь в том случае, если найденные из термохимических данных энергии связей являются величинами, постоянными для всех соединений. Однако накопление надежных величин энергий сгорания в 30–40-х годах позволило установить, что постоянство энергий связей не сохраняется и эти величины могут варьировать очень сильно, особенно для веществ, различающихся по своей химической природе.

Для более точного установления зависимости стандартных энтальпий образования органических веществ от их строения многие авторы предлагали дифференцировать химические связи в зависимости от их окружения. Различные способы учета окружения химических связей (или же окружения атомов, если предполагается аддитивность вкладов атомов) изложены в многочисленных работах, например [13–15]. Такой подход для углеводов разных классов наиболее последовательно был осуществлен В.М. Татевским, который ввел также строгую классификацию аддитивных расчетных схем [16, 17].

Согласно этим представлениям, в принципе возможно выражение $\Delta_f H^\circ$ с очень высокой точностью через структурные фрагменты молекулы при условии соответствующего выбора этих фрагментов, т.е. при достаточно полном учете окружения атомов или связей. Используя опытные данные, имевшиеся в 1953 г., В.М. Татевский рассчитал энтальпии образования углеводов (кроме сильно разветвленных)

с точностью того же порядка, что и точность лучших экспериментальных работ [17]. Позднее Дж. Сомайяджулу и Б. Зволинский, опираясь на большее число известных энтальпий образования, предложили способ выражения этих величин через структурные фрагменты, пригодный для всех сколь угодно разветвленных алканов [18, 19]. Оценка термодинамических свойств углеводородов в газообразном, жидком и твердом состояниях на основе большого экспериментального материала сделана недавно в работе Е. Домальски и Е. Хиринг [20].

Для соединений более сложного состава, чем углеводороды, в общем случае вычисление энтальпий образования через вклады структурных фрагментов может быть выполнено лишь со значительно меньшей точностью, так как в этих случаях для достаточно полной дифференциации фрагментов требуется громадное число экспериментально установленных величин. Относительно просто обстоит дело с хорошо изученными рядами монозамещенных. Это алкены-1, первичные спирты, тиоспирты, монокарбоновые кислоты и некоторые другие. Для соединений этих рядов величины $\Delta_f H^\circ$ отличаются от энтальпий образования исходных алканов на постоянную величину, что дает возможность вычислять $\Delta_f H^\circ$ монозамещенных через $\Delta_f H^\circ$ соответствующих алканов, учитывая инкремент замены —H на группы —OH, —SH, —COOH и т.д.

Приближенный расчет энтальпий образования соединений, содержащих несколько заместителей, может быть выполнен методом групповых вкладов, который в наиболее полном и законченном виде изложен С. Бенсоном с сотр. [21]. Естественно, применение этого метода возможно лишь в том случае, если известны численные значения всех вкладов.

Эмпирический подход к установлению связи между строением органических соединений и их энтальпиями образования нашел свое дальнейшее развитие в молекулярной механике [22]. Термин “молекулярная механика” используется для метода, связывающего энергию молекул с их геометрией и силовыми постоянными и позволяющего производить расчет как энтальпий образования, так и геометрических параметров. В расчетах используется система потенциальных функций (силовое поле), содержащая набор параметров, численное значение которых оптимизируют подгонкой к экспериментальным данным. Этот метод, как и упомянутые выше аддитивные схемы, основан на предположении о возможности переноса численных значений соответствующих параметров и силовых постоянных из одной молекулы в другую. Однако в отличие от обычных аддитивных схем методы молекулярной механики кроме инкрементов связи учитывают эффекты растяжения связей, деформацию валентных и торсионных углов, крутильные колебания, вандерваальсовы взаимодействия и др. Наиболее развитые и сложные варианты этого метода

включают в себя десятки параметров и подразумевают использование ЭВМ. Одна из наиболее известных программ — MM2 — дает возможность с высокой точностью вычислять теплоты образования многих углеводородов, включая циклические [22].

Расчет энтальпий образования соединений других классов с помощью методов молекулярной механики встречается затруднения, связанные главным образом с большим числом подлежащих определению параметров и меньшим числом надежных экспериментальных данных.

Таким образом, общий подход к решению одной из основных задач термохимии — термодинамическому анализу химических процессов — включает в себя использование как экспериментальных, так и расчетных методов. Однако этот вывод справедлив главным образом для органических соединений; в термохимии неорганических соединений экспериментальное определение термохимических величин является доминирующим.

Метод определения энергий сгорания применяется не только в термохимии органических соединений, но также и в случае неорганических соединений. До сих пор речь шла об основном направлении этого метода — сжигании в сжатом кислороде. Однако в общей форме правильнее было бы говорить о калориметрии сжигания в бомбе, имея в виду использование любых окислителей. В последнее время в качестве окислителей стали систематически использоваться хлор или фтор; развилось целое направление в термохимии, которое так и называется: «фторная калориметрия». Это направление успешно развивается в США, России, Германии [23].

Рассматривая методику определения энергий сгорания веществ в хлоре или фторе, следует прежде всего обратить внимание на специфику термохимии неорганических соединений. Здесь нет таких рядов, как в органике, на которых легко было бы обнаружить закономерности в термохимических величинах, но очень большое значение имеет точное установление термохимических величин для некоторых принципиально важных соединений.

В термохимии в последнее время часто используют понятие “ключевые величины”, имея в виду такие значения термохимических свойств, которые особенно часто используются для расчета других величин. Очевидно, что уже по этой причине “ключевые величины” должны быть определены особенно точно, иначе заложенные в них ошибки войдут во многие другие величины и будут таким образом “расползаться” по всей системе термохимических величин. В термохимии органических соединений такими ключевыми величинами, естественно, являются $\Delta_f H^\circ$ диоксида углерода и воды, поскольку они необходимы при расчете $\Delta_f H^\circ$ практически всех исследуемых

соединений. Но уже для элементарорганических соединений этих ключевых величин явно недостаточно и необходимы другие: B_2O_3 (или ортоборная кислота) — для борорганических, фтористоводородная кислота — для фторорганических, диоксид кремния или продукты его реакции с водой — для кремнийорганических и т.д. Тот же подход существует и в термохимии неорганических соединений: чтобы знать энтальпии образования, например боридов, недостаточно измерить их энтальпии сгорания в кислороде или фторе. Надо знать еще энтальпии образования оксида или фторида бора. Для силицидов или карбидов это будут свои ключевые величины.

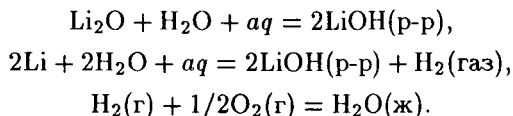
В сущности, при исследовании каких-то классов соединений почти всегда оказывается, что необходимо иметь величины “ключевые” или “опорные”, без которых нельзя обойтись и которые должны быть особенно надежно установлены. Естественными ключевыми величинами являются $\Delta_f H^\circ$ оксидов почти всех элементов. В других случаях (и очень нередко) ключевыми величинами являются $\Delta_f H^\circ$ хлоридов или фторидов.

Впрочем, значение фторной калориметрии выходит далеко за рамки определения $\Delta_f H^\circ$ фторидов, даже если это и ключевые величины. Как более сильный окислитель, фтор может количественно реагировать со многими соединениями, которые не реагируют или почти не реагируют с кислородом. Большое значение имеют и свойства образующихся продуктов. Так, например, при сжигании карбидов бора и других боридов в кислороде образуется стеклообразный оксид бора, который препятствует полному сгоранию взятых веществ. При сжигании же этих веществ во фторе образуется газообразный фторид бора, и реакция сгорания легко проходит до конца. Другой пример — определение энтальпии образования кварца. Численное значение этой очень важной ключевой величины долгое время не было точно установлено из-за большого расхождения между экспериментальными результатами. Решить эту проблему удалось лишь при использовании метода сжигания кварца в газообразном фторе.

Разумеется, прецизионное определение энергий сгорания во фторе связано со многими серьезными осложнениями. Сюда входит, конечно, и сама техника работы со фтором. Но еще большее значение имеет необходимость учета побочных реакций, возможность протекания которых существенно возрастает по сравнению, например, с сжиганием веществ в кислороде. В этой методике, кроме обычного для термохимии детального анализа продуктов реакции, огромное значение имеют чистота применяемого фтора и подбор соответствующих коррозионноустойчивых материалов для аппаратуры [23].

Однако наиболее общим методом определения термохимических свойств неорганических соединений является измерение теплот растворения и теплот реакций в водных растворах. Это одна из самых

старых термохимических методик, однако значение ее по мере развития термохимии не уменьшается. Причин можно назвать несколько, но главная из них — простота и универсальность метода. Для оксидов, например, схема определения стандартных энтальпий образования состоит в растворении в воде (или в кислоте) металла и соответствующего оксида, взятых в таких количествах, чтобы конечные продукты (раствор гидроксида или соли) были идентичны. Так, например, для Li_2O



Алгебраическое суммирование этих трех реакций дает $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O})$. По сравнению с прямым окислением лития этот путь выглядит сложнее, однако во многих случаях прямое окисление не дает возможности провести точное измерение термохимических величин из-за образования смеси оксидов, других побочных реакций или медленного окисления. Сходные схемы нетрудно составить для определения $\Delta_f H^\circ$ солей, кислот, гидроксидов и т.д.

Разумеется, реакция с водой выше приведена лишь для примера. Многие вещества с водой не реагируют или реагируют медленно, и тогда в качестве водного реагента используют другие растворы, например, раствор плавиковой кислоты, нередко при повышенной температуре.

Помимо использования в расчетах $\Delta_f H^\circ$ по закону Гесса теплоты растворения и теплоты реакций в растворах нередко представляют интерес и сами по себе, например как величины, связанные с энергией кристаллической решетки, а также используемые непосредственно в технологических расчетах.

Методом определения теплот растворения и разбавления с высокой точностью исследованы термохимические свойства многих соединений, особенно электролитов. Экстраполяция этих данных к бесконечному разбавлению (с использованием теории Дебая–Хюккеля) дает возможность рассчитать энтальпии образования многих ионов [24].

До сих пор мы рассматривали термохимические исследования, проводимые главным образом при комнатных температурах. Такие измерения до сих пор преобладают в термохимии, и это естественно, поскольку в основе термодинамических расчетов обычно лежат свойства веществ при температуре, принятой в настоящее время за стандартную (25°C или $298,15\text{ K}$). Однако многие реакции протекают только при высоких температурах и для их термохимического изучения обычные методы непригодны. Кроме того, во многих случаях,

особенно для термодинамических расчетов химических процессов, необходимо знать температурную зависимость величин ΔG , ΔH , и ΔS в широком интервале. Все это вызывает необходимость проведения высокотемпературных термохимических исследований.

Отдельные измерения термохимических величин при высоких температурах проводились уже на ранних стадиях развития термохимии, но начиная примерно с середины 30-х годов XX в. высокотемпературные термохимические исследования становятся систематическими. Они развивались в основном в двух направлениях. Одно из них — это изучение термохимических свойств индивидуальных веществ при высоких температурах. С ним связано развитие методов измерения теплоемкости и исследования высокотемпературных фазовых переходов. Второе состоит в определении теплот химических реакций непосредственно при высоких температурах.

Из методов измерения теплоемкости при высоких температурах раньше других начали применять метод смешения, позволяющий определять среднюю теплоемкость. Наиболее удобными для измерения средней теплоемкости оказались массивные, или анероидные, калориметры, в которых калориметрическая жидкость заменена металлом, имеющим хорошую теплопроводность. Систематические измерения средней теплоемкости многих веществ при высоких температурах проводили в 20–30-е годы А. Магнус и Ф. Егер, которые значительно усовершенствовали конструкцию калориметров, расширили их рабочий интервал до 1800–1900 К и существенно повысили точность измерений. Так, Егер измерил среднюю теплоемкость многих металлов с точностью до $\pm 0,01\%$ [7].

В дальнейшем метод измерения средней теплоемкости в массивных калориметрах был усовершенствован. Главное внимание было уделено дальнейшему расширению температурного интервала, в котором может быть экспериментально измерена средняя теплоемкость. Были сконструированы специальные печи с малым градиентом температуры, обеспечивающие нагрев образцов до 2800–3000 К. Одновременно были разработаны новые образцы оптических пирометров и термопар, обеспечивающие измерение высоких температур с достаточной точностью. Благодаря этим усовершенствованиям массивные калориметры применяют в настоящее время для измерения средних теплоемкостей и теплот фазовых переходов в весьма широком интервале — от температуры, близкой к комнатной, до 3000 К.

Что же касается измерения истинной теплоемкости при высоких температурах, то прецизионные калориметры, предназначенные для этой цели, были сконструированы в 50–60-х годах Н.Е. Шмидт и В.А. Соколовым в СССР, Е. Уэстом и Д. Джиннингсом в США, а также рядом других ученых. Это, как правило, адиабатические калориметры с периодическим вводом теплоты, снабженные большим

числом тщательно регулируемых оболочек. Метод измерения истинной теплоемкости позволяет детально исследовать ее температурную зависимость, а также изучать характер фазовых переходов по форме кривой C_p-T . Однако из-за ограничений, налагаемых сущностью метода, температурный интервал применимости калориметров, предназначенных для измерения истинной теплоемкости, намного ниже, чем у массивных калориметров, и обычно не выходит за пределы 800–1000 K [7].

Как уже упоминалось ранее, в середине 30-х годов С. Сайксом и Х. Мозером был предложен метод непрерывного нагрева для измерения истинных теплоемкостей — новый оригинальный метод, который послужил основой для начавшегося в 60-х годах бурного развития сканирующей калориметрии. Сканирующие калориметры позволяют измерять истинную теплоемкость до 1000–1200 K, а иногда и несколько выше, в зависимости от модели, с точностью около $\pm 0,5\%$. Эта методика описана ниже, в разделе “Основы калориметрии”.

Для измерения истинной теплоемкости при еще более высоких температурах, до 1700–1800 K, в 70-х годах начали применять калориметры, в которых для нагревания вещества используется вспышка лазера. Точность измерения теплоемкости в таких калориметрах, особенно в серийных образцах, пока еще не очень высока, обычно 3–5%, хотя отдельные приборы в лабораторных условиях дают и более высокую точность, около 1%. Ограничения на точность измерений накладываются главным образом нестабильностью энергии вспышки и сложностью измерения этой энергии.

Что касается определения теплот химических реакций при высоких температурах, то их начали систематически проводить с середины 30-х годов. В это время Г.Б. Кистяковский и др. в серии работ определили теплоты гидрогенизации многих непредельных соединений при температуре около 100°C, применив для этого калориметр, снабженный каталитической камерой. Это направление развивалось в работах ряда ученых. В конце 40-х годов Дж. Лахер и др. сконструировали калориметр протока, предназначенный для определения теплот реакций, протекающих в газовой фазе над катализатором. В зависимости от выбора жидкости, окружающей каталитическую камеру, в этом калориметре можно было проводить термохимические измерения около 100°C или 250°C. С помощью калориметра протока были определены теплоты хлорирования, бромирования, гидрохлорирования, гидрогенизации многих органических соединений [25].

В послевоенные годы калориметрия реакций при высоких температурах становится еще более сложной по экспериментальному оформлению. В это время в Бюро стандартов (США), термохимической лаборатории МГУ, Фулмеровском научном институте (Англия) и в

ряде других лабораторий были определены теплоты многих реакций, протекающих при высоких температурах — до 1000–1300°C. Сюда относятся реакции термического разложения ди-, пента- и декаборана, окисления и азотирования бора, хлорирования многих простых веществ и соединений, гидрирования металлов, синтеза полупроводниковых соединений и др.

Эти весьма различные по своему характеру термодинамические исследования объединяет одна общая особенность: для их проведения необходимы поддержание высокой температуры в зоне реакции и тщательное измерение вводимой энергии, которая иногда в 15–20 раз превышает измеряемую теплоту реакции. Задача проведения калориметрических измерений при высоких температурах решалась конструированием специальных реакционных камер, нагревателей и микропечей, устройство которых может быть весьма различным в зависимости от условий проведения исследуемой реакции. Разработанные схемы и устройства обеспечили достаточно высокую точность измерения электрической энергии (порядка $\pm 0,01\%$).

Особое место в высокотемпературных термохимических исследованиях занимает калориметрия растворения (но, разумеется, не в воде, а в каких-либо других жидкостях). Принципиальное значение для определения теплот растворения при высоких температурах имеет подбор подходящего растворителя. Это направление высокотемпературной термохимии стало быстро развиваться начиная с 50-х годов, когда О. Клеппа и почти одновременно с ним другие ученые предложили использовать в качестве калориметрической жидкости расплавленное олово [25]. Калориметры с жидким оловом были успешно использованы для определения $\Delta_f H^\circ$ сплавов меди, серебра, золота, олова и ряда других металлов. Однако область их применения ограничена металлическими системами, которые образуют растворимые в олове сплавы.

Позже Клеппа стал использовать в качестве калориметрической жидкости расплавленные смеси окислов, например $2\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ или $9\text{PbO} + 3\text{CdO} + 4\text{V}_2\text{O}_5$. В этих расплавах были определены энтальпии растворения многих окислов, силикатов, перманганатов, алюминатов и других трудно растворимых соединений при 700 и 900°C. Высокотемпературная калориметрия растворения в расплавленных смесях окислов успешно применяется для определения теплот образования многих неорганических соединений. Кроме США такие работы ведутся в России (в частности, на химфаке МГУ), в Японии и других странах. При проведении этих измерений, естественно, возникает проблема измерения весьма небольших тепловых эффектов растворения при высоких температурах. Эта проблема решается обычно использованием прецизионных микрокалориметров.

Интересным направлением современной термохимии является изучение полимеризационных процессов. Термохимия и термодинамика реакций полимеризации начали интенсивно развиваться параллельно с бурным развитием химии полимеров. В принципе, теплоты полимеризации можно рассчитать по закону Гесса, если известны теплоты сгорания мономера и полимера. Однако, во-первых, теплоты полимеризации примерно на 2 порядка меньше, чем теплоты сгорания, и поэтому непосредственное измерение этих величин обеспечивает бóльшую точность, чем вычисление их по разности двух больших чисел. Во-вторых, в ряде случаев, например когда речь идет о полимеризации галогенсодержащих соединений, экспериментальное определение теплот сгорания связано с известными затруднениями.

Прямой путь — непосредственное определение теплот полимеризации — имеет еще и то преимущество, что дает возможность при соответствующем устройстве калориметрической аппаратуры изучать кинетику полимеризационных процессов по скорости тепловыделения. В свою очередь, такое изучение помогает в разработке оптимальных режимов процессов полимеризации и в ряде случаев позволяет установить механизм полимеризации.

Систематические измерения теплот полимеризации начались в 40–50-х годах в СССР, США, Англии, Голландии и других странах. В 1945–1947-м годах Л. Тонг и В. Кеньон в построенном ими изотермическом калориметре измерили теплоты полимеризации эфиров метакриловой кислоты, стирена и его производных, хлористого винила и ряда других непредельных соединений [25].

В лаборатории термохимии МГУ С.М. Скуратовым с сотрудниками был сконструирован двойной калориметр для измерения теплоты полимеризации при температурах до 250°C. В 50-х годах в этом калориметре был подробно изучен важный для промышленности процесс полимеризации лактамов [25, 26]. По этой методике успешно изучаются и другие реакции, например реакция циклотримеризации. Следует отметить, что выпускаемые в настоящее время ДСК во многих случаях также вполне можно использовать для изучения кинетики по скорости тепловыделения.

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

ка, прогнозирования и исследования новых видов высокоэнергетического топлива. К числу таких перспективных видов топлива могут относиться некоторые циклические и полициклические соединения, производные этиленовых и ацетиленовых углеводородов, некоторые элементарноорганические соединения (например, борорганические) и т.д.

Большой интерес вызывает в последние десятилетия изучение специфических связей в биологически важных соединениях. Определение теплот биохимических реакций, например ΔH реакции ассоциации между протеинами, ΔH реакции энзимов с ингибиторами и др., является одним из наиболее эффективных методов решения этой задачи [27]. К этому тесно примыкает исследование тепловых эффектов, сопровождающих конформационные превращения в макромолекулах с целью изучения структуры биополимеров и природы сил, стабилизирующих эту структуру [28]. Калориметрические измерения имеют также первостепенное значение для изучения взаимодействия биомacroмолекул и воды [29].

Помимо крупных проблем общего характера, рассмотренных выше, в науке и технологии нередко возникают частные вопросы, для решения которых необходимы данные по энтальпиям конкретных реакций: гидрогенизации, галоидирования, гидролиза, изомеризации, полимеризации и т.д. Требуемые величины получают либо экспериментальным путем, измеряя значения ΔH для соответствующих реакций, либо расчетом из энтальпий образования компонентов, если последние известны.

Из частных задач, решаемых современной термохимией, интересно остановиться на проблеме аккумулятирования энергии. Актуальность этой проблемы ясна, энергию необходимо беречь, и очень важно находить новые, экологически чистые источники энергии. По этой причине в последние годы растет интерес к химическим аккумуляторам энергии.

Для солнечных электростанций, например, система теплового аккумулятирования является одним из основных элементов, обеспечивающих их нормальную работу. Но в принципе, термохимическим способом может аккумулятироваться теплота, которая теряется в любых системах, например, в тепловых машинах на электростанциях, в том числе на АЭС. Аккумулятирование энергии может проводиться просто путем нагрева индивидуального вещества (изменение энтальпии при нагреве) или за счет осуществления фазовых переходов в прямом и обратном направлениях. Но наиболее эффективный способ — это осуществление химической реакции, обратимой при определенных условиях.

Реакции, применяемые для термохимического аккумулятирования, должны удовлетворять определенным требованиям. Это прежде все-

го обратимость реакции при температурах, при которых должны происходить поглощение энергии и ее отдача; достаточная скорость реакции (обычно достигается при помощи катализатора); продукты реакции должны надежно разделяться и храниться; реакции должны быть технически легко реализуемы, а реагенты доступны и не дороги. Эти требования существенно сужают круг возможных для применения реакций.

Громадное значение имеет энергоемкость используемых для аккумуляирования реакций. Поэтому расчет тепловых эффектов наиболее перспективных реакций — это важнейшая задача, которую должна решать термохимия.

В работах, посвященных термохимическому аккумуляированию энергии, рассмотрен широкий круг перспективных химических реакций. В основном это реакции термического разложения карбонатов, сульфатов и гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов, солей аммония, а также ряд газофазных обратимых реакций, в частности с участием метана [30].

Температурный критерий пригодности данного процесса, например, для аккумуляирования солнечной энергии, заключается в следующем: прямая реакция, т.е. реакция термического разложения, должна идти с достаточной скоростью при $T < 1000^\circ\text{C}$, обратная реакция — с достаточным выходом при $T > 500^\circ\text{C}$, т.е. температура конверсии (температура обращения равновесия для этих процессов) должна лежать в пределах $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ ($773\text{--}1273\text{ K}$).

Термохимия дает возможность провести термодинамический анализ ряда реакций, перспективных для аккумуляирования. Анализ заключается в нахождении температурной зависимости изменения энергии Гиббса и расчете энергоемкости реакций, пригодных в принципе для применения. Температура конверсии — это температура, при которой $\Delta_r G = 0$.

В качестве примера можно привести термодинамический анализ целого ряда перспективных для аккумуляирования реакций, куда входили реакции разложения сульфатов, карбонатов, а также некоторые газофазные реакции [30].

Литература

1. Соловьев Ю.И., Колесов В.П. Термохимия // История учения о химическом процессе. М., 1981. С. 11.
2. ГЕСС Г.И. Термохимические исследования. М., 1958.
3. BERTHELOT M. // Ann. Chim. et Phys. 1875. 5 sér. T. 4. P. 5.
4. THOMSEN J. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 1882–1886.
5. ЛУГИНИН В.Ф. Описание различных методов определения теплот сгорания органических соединений. М., 1894.

6. НЕРНСТ В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.; Л., 1929.
7. Попов. М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
8. КАЛЬВЕ Э., ПРАТ А. Микрокалориметрия. М., 1963.
9. АНАТЫЧУК Л.И., ЛУСТЕ А. Микрокалориметрия. Львов, 1981.
10. УЭНДЛАНДТ У. Термические методы анализа. М., 1978.
11. COX J.D., PILCHER G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.; N. Y.: Akad. Press. 1970.
12. СТАЛЛ Д., ВЭСТРАМ Э., ЗИНКЕ Т. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
13. LAIDLER K.J. // Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 626.
14. BERNSTEIN H.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 263.
15. ALLEN T.L. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1039.
16. ТАТЕВСКИЙ В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М., 1987.
17. ТАТЕВСКИЙ В.М. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.; 1953.
18. SOMAYAJULU G.R., ZWOLINSKI B.J. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 2327.
19. SOMAYAJULU G.R., ZWOLINSKI B.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1972. № 11. P. 1971.
20. DOMALSKI E.S., HEARING E.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1637.
21. BENSON S.W., CRUICKSHANK F.R., GOLDEN D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. P. 269.
22. БУРКЕРТ У., ЭЛЛИНДЖЕР Н. Молекулярная механика. М., 1986.
23. ЛЕОНИДОВ В.Я., МЕДВЕДЕВ В.А. Фторная калориметрия. М., 1978.
24. ВОРОВЬЕВ А.Ф. // Современные проблемы физической химии. Т. 6. М., 1972. С. 165.
25. Experimental Thermochemistry. V. II. Ed. Skinner H.A. L.; N. Y., 1962.
26. СТРЕПИХЕЕВ А.А., СКУРАТОВ С.М., КАЧИНСКАЯ О.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. С. 105.
27. STURTEVANT J.M. // Proc. I Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics. Warsaw: Polish Sci. Publ. 1969. P. 1067.
28. Конформационные изменения биополимеров в растворах. Под ред. Э.Л. Андроникашвили. М., 1973.
29. ПРИВАЛОВ П.Л. // Биофизика. 1963. Т. 13. С. 163.
30. WENTWORTH W.E., GLEN E. // Solar Energy. 1976. V. 18. P. 205.

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Термометрия — это раздел прикладной физики, задачами которого являются изучение основ и разработка методов измерения температуры. С другой стороны, термометрия тесно связана с метрологией, поскольку в ее задачу входит обеспечение единства температурных измерений. Это осуществляется путем установления единых температурных шкал и методов их передачи.

Измерение температуры является важнейшим элементом при измерении тепловых эффектов и часто определяет точность калориметрического эксперимента. В калориметрии приходится иметь дело с разными термометрическими задачами, из которых отметим лишь несколько наиболее типичных.

1. Измерение действительного значения температуры в общепринятой температурной шкале. Эта задача встречается, например, когда необходимо отнести измеренный тепловой эффект к определенной температуре.

2. Измерение разности температур $t_2 - t_1$ в общепринятой температурной шкале. Типичный пример — измерение 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 наиболее часто встречается при измерении тепловых эффектов в калориметрах переменной температуры, когда сравниваются в аналогичных условиях неизвестное и известное количество энергии (так называемый сравнительный метод).

Задачи, кратко сформулированные выше, имеют множество аспектов, один из которых — точность измерения. Задача “привязки” результата к температурной шкале успешно решается практически во всех случаях, если погрешность измерения температуры t не превышает $0,01^\circ\text{C}$, что достигается сравнительно легко. При измерении

разности температур $t_2 - t_1$ в калориметрическом опыте (для определенности возьмем измерение C_p в широком интервале температур) точность результата всецело зависит от точности измерения этой разности. Поэтому возникает чисто термометрическая задача — измерение температуры t с предельно высокой точностью. Что же касается измерения разности температур в условных единицах, то здесь не требуется отнесения температуры к общепринятой шкале, но необходимо, чтобы принятая условная единица была с достаточной точностью пропорциональна температуре в конкретных опытах. Не менее важна высокая стабильность и чувствительность термометра.

Разнообразие термометрических задач, умноженное на разнообразие размеров и форм калориметров, рабочих интервалов, величин измеряемых температурных эффектов и т.д., приводит к тому, что далеко не всегда удается выбрать для работы подходящий термометр промышленного изготовления. Случай, когда экспериментатор вынужден сам конструировать, изготавливать, а нередко и градуировать термометр, являются скорее правилом, чем исключением. Поэтому естественно, что экспериментальная термохимия начинается с изучения основ термометрии. Изложение этих основ в настоящем учебнике ограничивается главным образом теми сведениями, которые необходимы при работе в области калориметрии. Кроме общих основ измерения температуры, изложенных в настоящей главе, в последующих главах отдельно рассмотрены наиболее распространенные виды термометров: термометры сопротивления, термопары, ртутные и 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. Все измерения температуры базируются на нулевом законе термодинамики, который чаще всего формулируют так: если каждая из двух систем находится в тепловом равновесии с третьей, то они находятся в тепловом равновесии и между собою.

Тепловое состояние системы в равновесии, в принципе, может быть описано различными термодинамическими параметрами (например, давление и объем однозначно описывают состояние идеального газа). От других параметров состояния температура отличается тем, что она всегда принимает одинаковое значение в системах, находящихся в тепловом равновесии. Таким образом, все системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Это дает

принципиальную возможность сравнивать температуры различных систем, приводя их в равновесие с прибором для измерения температуры — термометром. Для осуществления этой возможности на практике необходимо иметь реальный термометр и установить температурную шкалу.

Температура относится к числу интенсивных физических величин и по своему характеру не может быть измерена непосредственно (как, например, длина). Температуру можно измерить лишь посредством какой-либо физической величины, однозначно связанной с температурой. Такая физическая величина должна быть непрерывной и монотонной функцией температуры, не зависящей от влияния других факторов, строго воспроизводимой, точно измеряемой относительно простым способом и, наконец, должна иметь достаточно большой температурный коэффициент.

В большей или меньшей степени перечисленным выше требованиям удовлетворяют следующие величины: объем жидкости или газа; давление газа; сопротивление проводников первого рода; термоэлектродвижущая сила; частота электрических колебаний и плотность энергии излучения. Каждая из этих величин может быть использована в термометрических целях лишь в определенном температурном интервале.

Значительно реже используются для измерения температуры другие физические величины: магнитная восприимчивость, интенсивность электрических флуктуаций, скорость звука и др. Рассмотрение этих специальных методов измерения температуры выходит за рамки настоящего учебника.

§ 3. ПОСТРОЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ

Измерение температуры θ посредством физической величины y основано на функциональной зависимости

$$\theta = f(y), \quad (2.1)$$

которая выражает связь между температурой и значением термометрического параметра y . Очевидно, что для измерения температуры необходимо знать вид функции $f(y)$. Кроме того, необходимо установить единицу измерения — градус.

Первоначально и вид функции $f(y)$, и значение градуса температуры можно принять лишь произвольно. Первые термометры, например ртутно-стеклянные термометры Фаренгейта и Реомюра, имели шкалу, основанную на двух фиксированных точках — θ_2 и θ_1 . Интервал между ними был разделен на равное число частей. Приписывая температурам θ_2 и θ_1 определенные численные значения, устанавливали единицу измерения — градус. При этом подразумевалось, что

температуру и коэффициент видимого расширения ртути в стекле связывает линейная зависимость, т.е.

$$\theta = ky + a. \quad (2.2)$$

В общем случае температурная шкала термометра строится аналогичным способом. В последовательном ряду температур выбирают в качестве основных две постоянные температуры — θ_1 и θ_2 (как правило, это температуры сосуществования двух фаз чистого вещества при постоянном давлении) и приписывают им произвольные, но постоянные числовые значения. Температурный интервал между двумя основными температурами ($\theta_2 - \theta_1$) называют основным температурным интервалом. Этим устанавливается градус температуры, который является, таким образом, определенной долей основного интервала температур.

Что же касается функции $f(y)$, то ее, как и ранее, ради удобства принимают наиболее простой, т.е. линейной. Тогда нетрудно, основываясь на уравнении (2.2), получить уравнение температурной шкалы. Постоянные k и a можно определить, пользуясь принятыми значениями основных температур и установив начало отсчета по шкале — θ_0 :

$$\begin{aligned} \theta_1 &= ky_1 + a, \\ \theta_2 &= ky_2 + a, \end{aligned}$$

откуда

$$k = \frac{\theta_2 - \theta_1}{y_2 - y_1}. \quad (2.3)$$

Принимая во внимание уравнение (2.2) и выразив θ_0 как $\theta_0 = ky_0 + a$, получаем

$$a = \theta_0 - \frac{\theta_2 - \theta_1}{y_2 - y_1} \cdot y_0. \quad (2.4)$$

Из уравнений (2.2–2.4) находим следующее выражение для температуры θ :

$$\theta = \theta_0 + \frac{y - y_0}{y_2 - y_1} (\theta_2 - \theta_1). \quad (2.5)$$

Уравнение температурной шкалы упрощается, если температура θ_1 принимается за начало отсчета и ей приписывается значение 0° ($\theta_1 = \theta_0 = 0^\circ$). В этом случае значения температуры находят из уравнения

$$\theta = \frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \cdot 100^\circ, \quad (2.6)$$

принимая $\theta_2 = 100^\circ$.

Нередко температуру выражают через средний температурный коэффициент $\bar{\alpha}$ физической величины y , который в основном интервале температур определяется формулой

$$\bar{\alpha}_{1,2} = \frac{y_2 - y_1}{y_1(\theta_2 - \theta_1)}. \quad (2.7)$$

Тогда уравнение (2.5), выражающее зависимость θ от y , видоизменяется следующим образом:

$$\theta = \theta_0 + \frac{1}{\bar{\alpha}} \cdot \frac{y - y_0}{y_1}. \quad (2.8)$$

§ 4. УСЛОВНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурная шкала, построенная на произвольном принятии линейной зависимости между температурой θ и термометрическим параметром y , является не более чем шкалой лишь данного типа термометров. Дело не в том, что при построении такой шкалы произвольно выбираются основные температуры θ_1 и θ_2 , которым приписываются численные значения, тоже выбранные произвольно. Принципиальным является то обстоятельство, что уравнения температурной шкалы (2.5) и (2.8) предполагают одинаковую (а именно линейную) связь между θ и y для всех термометрических параметров и всех веществ. Разумеется, для такого предположения нет никаких оснований.

Рассмотрим, например, уравнение (2.8). В него введен средний температурный коэффициент термометрического параметра y в интервале между основными температурами θ_1 и θ_2 , т.е. $\bar{\alpha}$. Истинный же температурный коэффициент α_θ , от которого и зависит значение параметра y при температуре θ , в свою очередь является функцией температуры, которая не одинакова для разных веществ и различных термометрических параметров. Так, температурная зависимость коэффициентов объемного расширения ртути и спирта разная, температурная зависимость сопротивления проводников 1-го рода также специфична для каждого из них и т.д.

Таким образом, произвольно принимая при построении шкалы линейную зависимость температуры от термометрического параметра, мы не можем достичь однозначного измерения температуры. Численные значения температуры, полученные в этих шкалах, зависят как от выбора термометрического вещества, так и от термометрического параметра. Такие шкалы называют условными, а температуры, которые ими определяются, — условными температурами.

Газовые термометры меньше различаются по своим показаниям, так как свойства всех газов близки. И все же зависимость как давления, так и объема реальных газов от температуры не одинакова, поэтому температура, измеренная газовым термометром, тоже является условной. Определение температуры, не зависящей от выбора термометрического вещества, изложено в следующем параграфе.

§ 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Температура — одна из фундаментальных величин в термодинамике, и ее определение тесно связано со вторым началом. Одна из его формулировок гласит, что для обратимой тепловой машины, работающей по циклу Карно, коэффициент полезного действия не зависит от природы рабочего тела и полностью определяется температурами нагревателя и охладителя. На этой основе В. Томсон (Кельвин) ввел понятие термодинамической температуры.

Коэффициент полезного действия тепловой машины η есть отношение произведенной работы к теплоте, полученной рабочим телом от нагревателя, т.е.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (2.9)$$

где Q_1 — теплота, полученная от теплоисточника при изотермическом расширении, а Q_2 — теплота, отданная охладителю при изотермическом сжатии. На основании формулировки Карно мы можем записать

$$\eta = f(\theta_n, \theta_m), \quad (2.10)$$

где θ_n и θ_m — температуры нагревателя и охладителя.

Коэффициент полезного действия тепловой машины Карно можно выразить также и функцией только одного аргумента (температуры).

Пусть изотермы в цикле Карно отстоят друг от друга на бесконечно малую величину. В этом случае уравнение (2.10) можно записать так:

$$\frac{dQ}{Q} = \eta = f(\theta, \theta + d\theta), \quad (2.11)$$

где θ — температура охладителя, а $(\theta + d\theta)$ — температура нагревателя.

Разлагая функцию в ряд Тейлора, получаем

$$f(\theta, \theta + d\theta) = f(\theta, \theta) + d\theta \cdot f'(\theta, \theta) + \frac{d\theta^2}{2!} \cdot f''(\theta, \theta) + \dots$$

Очевидно, что $f(\theta, \theta) = 0$, поскольку при равенстве температур охладителя и нагревателя коэффициент полезного действия машины равен нулю.

Отбрасывая члены разложения с бесконечно малыми второго и более высоких порядков, получаем:

$$\frac{dQ}{Q} = \eta = f'(\theta, \theta) d\theta.$$

Производная $f'(\theta, \theta)$ является функцией только одного аргумента — θ . Таким образом, можно записать

$$\frac{dQ}{Q} = F(\theta) d\theta, \quad (2.12)$$

где $F(\theta) = f'(\theta, \theta)$.

Уравнение (2.12) может быть использовано для построения температурной шкалы, не зависящей от природы термометрического вещества. Такая шкала, называемая термодинамической, лежит в основе всех температурных измерений. Функция $F(\theta)$ называется функцией Карно.

Для того, чтобы построить температурную шкалу на основе уравнения (2.12), надо знать вид функции $F(\theta)$. Очевидно, как и в общем случае построения температурной шкалы (§ 3), вид функции $F(\theta)$ можно выбрать лишь произвольно. Первоначальная термодинамическая шкала Кельвина (1848) основана на выборе линейной зависимости коэффициента η в уравнении (2.12) от температуры. Иначе говоря, Кельвин принял, что

$$\frac{dQ}{Q} = C d\theta, \quad (2.13)$$

где C — постоянная величина. В интегральной форме отсюда следует

$$\ln Q = C\theta + C_1. \quad (2.14)$$

Используя уравнение температурной шкалы (2.6), можно на основании уравнения (2.14) построить стоградусную температурную шкалу:

$$\theta = \frac{\ln Q - \ln Q_0}{\ln Q_{100} - \ln Q_0} \cdot 100. \quad (2.15)$$

Эта шкала называется логарифмической. Соотношение температур по логарифмической шкале с температурами по принятой в настоящее время шкале приведено в табл. 2.1.

Из табл. 2.1 видно, насколько необычными получаются температуры по логарифмической шкале. Между тем в прошлом веке уже существовала и была общепринятой шкала водородного термометра. Хотя она и являлась, по существу, условной шкалой, но не очень

**Таблица перехода от современной шкалы
Кельвина к логарифмической шкале**

T, K	L , градусы логарифми- ческой шкалы	T, K	L , градусы логарифми- ческой шкалы	T, K	L , градусы логарифми- ческой шкалы
∞	∞	373	100	0,1	-2536
10^6	2630	273	0	0,01	-3274
10^5	1892	100	-322	0,005	-3497
10^4	1154	10	-1060	0,001	-4012
1000	416	1	-1798	0	$-\infty$

сильно отличалась от современной шкалы. Поэтому естественно, что логарифмическая шкала распространения не получила. Таким образом, самый простой вид функции $F(\theta)$ оказался в данном случае не самым удобным.

Вторая термодинамическая шкала, предложенная также Кельвином, построена с таким расчетом, чтобы она была близкой к принятой в то время шкале водородного термометра. Для этого Кельвин принял функцию $F(\theta)$, равной $\frac{1}{\theta + \theta_0}$, где θ_0 -- некая постоянная температура. Тогда по уравнению (2.12) имеем

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{d\theta}{\theta + \theta_0}. \quad (2.16)$$

В результате интегрирования получаем

$$\ln Q = \ln(\theta + \theta_0) + C_1.$$

Приняв $C_1 = \ln a$, имеем

$$\begin{aligned} \ln Q &= \ln(\theta + \theta_0) + \ln a, \\ Q &= a\theta + a\theta_0 \end{aligned}$$

или

$$Q = a\theta + C, \quad (2.17)$$

где C — постоянная, равная $a\theta_0$.

Уравнение температурной шкалы, полученное обычным способом (§ 3) на основе соотношения (2.17), будет выглядеть следующим образом:

$$\theta = \theta_0 + \frac{Q - Q_0}{Q_2 - Q_1}(\theta_2 - \theta_1). \quad (2.18)$$

Принимая $\theta_1 = \theta_0 = 0^\circ$ и $\theta_2 = 100^\circ$, получаем стоградусную температурную шкалу:

$$t = \frac{Q - Q_0}{Q_{100} - Q_0} \cdot 100^\circ. \quad (2.19)$$

Численные значения термодинамических температур по этой шкале действительно очень близки к значениям температуры по шкале водородного термометра. Однако от “водородной” шкалы предложенная Кельвином термодинамическая шкала принципиально отличается тем, что она не связана с каким-либо термометрическим веществом. В этом смысле она является “абсолютной”, а не условной шкалой.

Описанная выше термодинамическая шкала и является в настоящее время основной температурной шкалой, в которой следует проводить все измерения температуры.

§ 6. ШКАЛЫ КЕЛЬВИНА И ЦЕЛЬСИЯ

Коэффициент полезного действия машины Карно η может изменяться от нуля до единицы. Если $\eta = 1$, то очевидно, что вся теплота, полученная рабочим телом от нагревателя, превращена в работу, а охладитель совсем не получает теплоты (Q_2 в уравнении (2.9) равно нулю). Таким образом, температура охладителя θ_0 при которой

$$Q_2 = 0, \quad \text{а } \eta = 1,$$

является самой низкой из всех возможных температур. Естественно принять эту самую низкую температуру за абсолютный нуль и вести отсчет температуры от нее. Поскольку θ_0 — самая низкая из возможных изотерм, абсолютная температура всегда положительна.

В принципе, на базе уравнения (2.18) 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 этого многообразия рассмотрим лишь две — стоградусную термодинамическую шкалу (шкалу Цельсия) и абсолютную термодинамическую шкалу (шкалу Кельвина).

Стоградусная температурная шкала Цельсия, заданная уравнением (2.19), где $\theta_1 = \theta_0 = 0^\circ\text{C}$ — 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. Эта температура была найдена равной $-273,15^\circ\text{C}$. Для перехода от шкалы Цельсия к абсолютной термодинамической шкале Кельвина необходимо лишь перенести начало отсчета на $273,15^\circ\text{C}$. Тогда получаем

$$T = t + 273,15,$$

где T — температура по шкале Кельвина.

Однако можно построить шкалу не на двух, а на одной реперной точке. Второй, нереализуемой, реперной точкой в этом случае является нижняя граница шкалы — абсолютный нуль температур. Кельвин, а затем Менделеев еще в прошлом веке указывали, что этот путь теоретически предпочтительнее. При построении такой шкалы, во-первых, устраняется необходимость пересчетов, неизбежных при уточнении численного значения температуры плавления льда в абсолютной шкале, а во-вторых, повышается точность определения температур. Последнее очевидно, так как для определения T нужно измерить значение термометрического параметра не в двух, а только в одной реперной точке (кроме, естественно, температуры T).

Хотя принципиальные преимущества второго способа несомненны, переход к нему произошел лишь в 1960 г., когда X Генеральная конференция по мерам и весам приняла новое определение абсолютной термодинамической температурной шкалы. Это определение остается действующим 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 273,16 К точно. Единица термодинамической температуры — кельвин — определяется как $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды.

Термодинамическая температура может измеряться также и в шкале Цельсия, если принимать во внимание 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.

Отметим, что вследствие перехода к новому определению термодинамической шкалы температура равновесия между жидкой водой и ее паром не является более основной температурой. Если ранее ее значение принималось равным 100°C точно, то теперь эту температуру надо определять экспериментально, пользуясь значением кельвина, приведенным выше. По последним определениям, термодинамическая температура точки кипения воды равна $99,975^{\circ}\text{C}$.

§ 7. РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ

Поскольку обратимые тепловые машины не существуют, использовать для построения температурной шкалы непосредственно уравнения (2.18) или (2.19) не представляется возможным. Поэтому термодинамическая температурная шкала на практике строится иначе,

а именно — на основе физических законов, устанавливающих зависимость между термодинамической температурой и теми или иными физическими величинами, которые могут быть использованы в качестве термометрических параметров. Так, например, температура, вычисленная по закону Планка из измерения спектральной плотности энергии излучения (“радиационная температура”) тождественна термодинамической температуре [3]. Это же относится и к “магнитной температуре”, полученной при помощи магнитного термометра на основе закона Кюри. Можно установить также связь между термодинамической температурой и скоростью распространения звука в идеальном газе, интенсивностью электрических флуктуаций и т.д.

Но наиболее важным для термометрии является полное совпадение абсолютной термометрической шкалы (шкалы Кельвина) со шкалой газового термометра, если газ находится в идеальном состоянии (шкала Авогадро).

Чтобы убедиться в идентичности этих шкал, рассмотрим свойства газа в идеальном состоянии. Для идеального газа имеем

$$pv = f(T),$$

где $f(T)$ — некая функция термодинамической температуры. Дифференцируя это уравнение, получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{f'(T)}{v}. \quad (2.20)$$

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (2.21)$$

где T — температура по термодинамической шкале. Поскольку для идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0,$$

из уравнений (2.20) и (2.21) получаем

$$pv = T \cdot f'(T)$$

или

$$\frac{f'(T)}{f(T)} = \frac{1}{T}.$$

Умножив обе части последнего уравнения на dT , имеем

$$\frac{df(T)}{f(T)} = \frac{dT}{T}.$$

После интегрирования находим

$$\ln[f(T)] = \ln T + C'$$

или

$$f(T) = C \cdot T.$$

Таким образом, по термодинамической шкале Кельвина

$$pv = CT.$$

С другой стороны, шкала идеального газового термометра строится по уравнению

$$pv = nRT^*,$$

где T^* — “газовая” температура.

Поскольку произведение pv пропорционально как термодинамической температуре T , так и “газовой” температуре T^* , это означает, что T и T^* также пропорциональны друг другу. 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 численные значения. В настоящее время, как упомянуто выше, это достигается тем, что тройной точке воды приписана температура 273,16 К.

Таким образом, шкала газового термометра идентична термодинамической шкале Кельвина, если газ находится в идеальном состоянии. Это дает возможность использовать газовый термометр для реализации термодинамической шкалы.

Разумеется, термометр с идеальным газом, в принципе, такая же абстракция, как и машина, работающая по обратимому циклу. Однако практическое различие, очень важное для термометрии, состоит в том, что отклонения от идеальности для многих газов сравнительно невелики и к тому же хорошо изучены. Это дает возможность довольно точно вычислять поправки к показаниям реальных газовых термометров и получать температуру по шкале идеального газового термометра, т.е. термодинамическую температуру [1, 2].

Газовый термометр применяют для установления температурной шкалы в широком интервале температур — от 3 К до точки затвердевания серебра (1234,93 К). Вообще же он может быть применен и при более высоких температурах — до точки затвердевания золота (1337,33 К). Выше 1337,33 К для осуществления температурной шкалы служат оптические термометры, а в области очень низких температур — магнитные термометры.

§ 8. ГАЗОВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

Благодаря широкой области применения и надежности результатов измерения газовые термометры являются незаменимыми первичными инструментами в практической термометрии. Измерение температуры газовым термометром основано на зависимости величины pv от температуры, которая для реальных газов обычно записывается в форме вириального разложения по степеням плотности или же по степеням давления, например

$$pv = RT[1 + Bp + Cp^2 + \dots]. \quad (2.22)$$

Вириальное разложение для большинства реальных газов в области невысоких плотностей и давлений довольно быстро сходится, что позволяет успешно использовать уравнения типа (2.22) в точной термометрии. Определение коэффициентов вириального разложения достаточно подробно описано в книгах [1, 2].

В газовой термометрии в настоящее время чаще всего используют два метода — метод абсолютных pv -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 искомой температуры T пользуются вириальным разложением по степеням плотности:

$$\frac{pv}{nR} = T \left[1 + B(T) \left(\frac{n}{v} \right) + C(T) \left(\frac{n}{v} \right)^2 + \dots \right]. \quad (2.23)$$

Измерение температуры газовым термометром постоянного объема основано на соотношении

$$\frac{p}{p_1} = \frac{T}{T_1},$$

где T_1 — основная температура, а p_1 — соответствующее ей давление. Естественно, при этом предполагается, что к значениям p и p_1 введены поправки на неидеальность газа — так называемые редукционные поправки.

Наиболее часто в газовой термометрии применяются термометры, заполненные гелием, водородом или азотом. Гелий и водород применяются для работ при сравнительно низких температурах, так как при высоких температурах оба эти газа диффундируют через стенки сосуда. Термометры, заполненные азотом, напротив, применяются при высоких температурах. Свойства этих газов не очень сильно отличаются от свойств газа, находящегося в идеальном состоянии. Уравнения состояния, записанные в форме вириального разложения,

для них тщательно исследованы, и это дает возможность вычисления необходимых поправок. На рис. 2.1 приведены в качестве примера редукционные разности к нормальному гелиевому термометру ($p_0 = 1000$ мм рт. ст. или ~ 133 кПа) [2]. Для нормального азотного термометра, особенно при высоких температурах, поправка на неидеальность значительно больше.

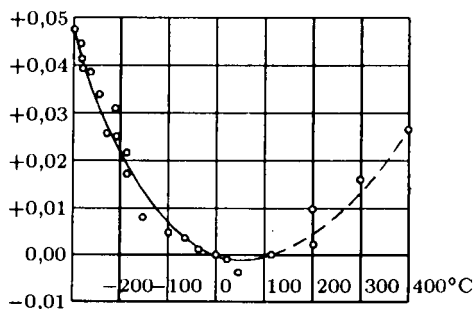


Рис. 2.1. Редукционные разности к гелиевому термометру

Разумеется, величина поправки на неидеальность резко уменьшается и вычисление этой поправки упрощается при понижении начального давления.

Точное измерение температуры газовым термометром — задача далеко не простая. Кроме определения поправки на неидеальность рабочего тела в газовой термометрии есть еще целый ряд проблем, затрудняющих точное измерение температуры. К ним относятся: необходимость измерения давления с очень высокой точностью; учет влияния “вредного” объема (объем коммуникаций, соединяющих резервуар термометра с манометром и находящихся при температуре, отличной от температуры резервуара); изменение объема системы вследствие изменения температуры и давления и др. Рассмотрим кратко основные из них.

Измерение давления. Основным прибором для измерения давления остается ртутный манометр. Максимальная точность измерения давления ртутным манометром при использовании современных прецизионных методов и приборов составляет $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ [1], что соответствует $\sim 0,0003$ К. Дальнейшее повышение точности ограничено в основном точностью определения плотности ртути. И все же повышение точности измерения давления остается важнейшей задачей газовой термометрии, так как измерение давления в наибольшей степени лимитирует точность измерения температуры. Важно отметить, что в газовой термометрии лишь часть суммарной погрешности измерения давления определяется чувствительностью манометра; не менее

существенная погрешность вносится при введении многочисленных поправок (часть из них рассмотрена ниже).

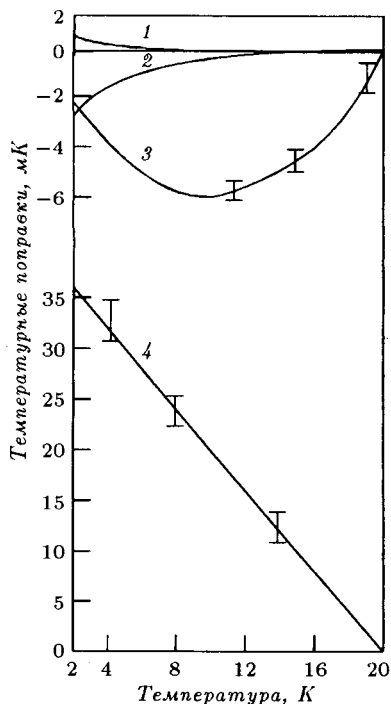


Рис. 2.2. Поправки к газовому термометру [4].

1 — гидростатическая поправка; 2 — поправка на термомолекулярное давление; 3 — поправка на “вредный” объем; 4 — поправка на отклонение от состояния идеального газа. Погрешности определения некоторых поправок указаны на графике знаком 1.

на “вредный” объем — одна из самых существенных, поскольку значительная часть соединительных трубок находится при комнатной температуре, а газ имеет относительно высокое давление. При измерении низких температур необходимость введения поправки на “вредный” объем сохраняется, но величина поправки меньше и задача становится менее трудной. Один из способов определения поправки на “вредный” объем описан в книге Куинна [1]. На рис. 2.2 показана величина поправки на “вредный” объем для низкотемпературного газового термометра.

Другие поправки. Кроме упомянутых выше поправок при измерении давления в газовом термометре постоянного объема необхо-

величина этих поправок, так же, как и в случае поправки на неидеальность газа, как правило, резко уменьшается при понижении давления. С другой стороны, существенное понижение опорного давления снижает чувствительность термометра. В одном из компромиссных вариантов наименьшее давление составляло 3200 Па, а относительная погрешность измерения была около $2 \cdot 10^{-6}$. В некоторых случаях выполнялись измерения температуры газовым термометром при еще более низком давлении — около 12–120 Па [1, 4].

В последние годы в некоторых газовых термометрах, предназначенных для измерения низких температур, успешно применяются поршневые манометры. Их точность почти не уступает точности, достигаемой при использовании ртутных манометров.

Поправка на “вредный” объем. При измерении газовым термометром относительно высоких температур поправка

димо вводить гидростатическую поправку, возникающую вследствие переменной плотности газа вдоль измерительного капилляра, и поправку на термомолекулярное давление [1]. Обе эти поправки значительно меньше по величине, чем поправки на неидеальность газа или на “вредный” объем, но тем не менее пренебрегать ими нельзя.

Учет изменения объема системы. Величину деформации стенок резервуара и соединительных трубок определяют используя коэффициенты расширения dv/dT и сжатия dv/dp соответствующих материалов.

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

На рис. 2.3 показана схема криостата гелиевого газового термометра Национальной физической лаборатории (Англия).

Из-за сложности устройства и отмеченных выше трудностей, возникающих при практической реализации температурных измерений, газовый термометр не может быть рабочим инструментом в обычных научно-исследовательских лабораториях и его используют лишь как первичный инструмент для установления термодинамической шкалы. В нашей стране систематические измерения термодинамической температуры газовыми термометрами проводятся во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии (С.-Петербург) и Всесоюзном институте физико-технических и радиотехнических измерений (Москва).

§ 9. МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА

Как видно из предыдущего параграфа, температурные измерения при помощи первичного инструмента — газового термометра — очень трудоемки. Экспериментальные трудности, возникающие при измерениях термодинамической температуры, привели к установлению практической шкалы, которая называется «Международной температурной шкалой». Впервые международное соглашение о практической температурной шкале было достигнуто в 1927 г., когда VII Генеральная конференция по мерам и весам приняла соответствующее “Положение о международной шкале 1927 г. (МТШ-27).”

Принцип построения Международной температурной шкалы состоит в следующем. С помощью газового термометра определяют термодинамические температуры нескольких постоянных точек шкалы. Ими обычно являются температуры равновесия между двумя фазами чистого вещества при нормальном атмосферном давлении

*Более подробное изложение вопросов газовой термометрии можно найти в специальной литературе [1, 4].

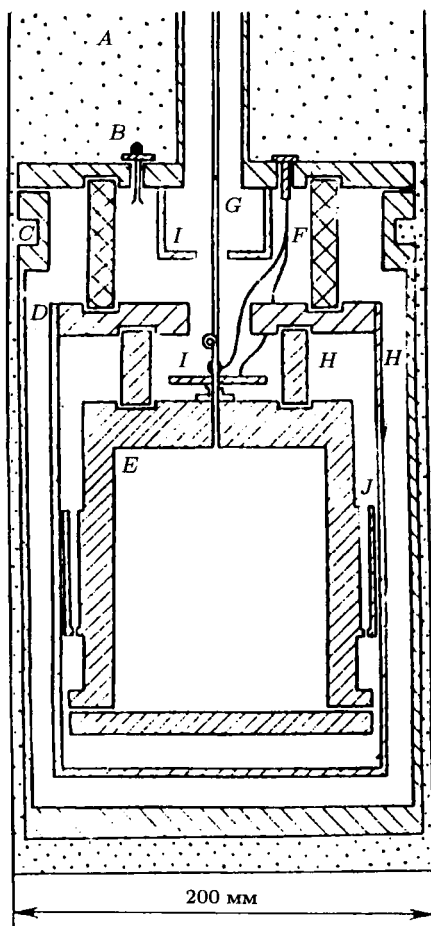


Рис. 2.3. Криостат газового термометра [4].

A — гелиевая ванна; *B* — выводы для проводов; *C* — вакуумная рубашка из нержавеющей стали; *D* — медный изометрический экран; *E* — медная колба газового термометра; *F* — тепловые ключи; *G* — капилляр из нержавеющей стали; *H* — вакуумная полость; *I* — радиационные экраны; *J* — ячейки для термометров сопротивления

нии или же температуры сосуществования трех фаз (тройные точки). Значения термодинамических температур постоянных точек шкалы (кроме тройной точки воды) находят тщательными измерениями, проводимыми независимо друг от друга в разных странах. Из результатов этих измерений выбирают наиболее надежные и на их основании постоянным точкам шкалы приписывают строго опре-

деленные температуры. Эти точки являются опорными (реперными) при построении шкалы.

Определение температур в промежутках между постоянными точками осуществляется следующим образом. Вся температурная шкала делится на несколько интервалов и для каждого выбирают наиболее подходящий тип термометра, служащий для воспроизведения шкалы в этой области. Градуировкой по газовому термометру устанавливают функциональную зависимость показаний термометра данного типа от термодинамической температуры. В первых вариантах практической шкалы — Международной температурной шкале 1927 г. или Международной практической температурной шкале 1948 г. (МПТШ-48) — эта зависимость выражалась простыми формулами, в которые входили индивидуальные константы термометров, определяемые при их градуировке в реперных точках [1, 2, 6]. После определения констант эти формулы могли быть использованы для вычисления температуры по измеренным значениям термометрического параметра (например, сопротивления платинового термометра или э.д.с. термопары).

Позже Международная шкала была существенно усовершенствована, но принцип ее построения не изменился. Шкала по-прежнему основывается на наборе реперных точек и на интерполяционном инструменте, позволяющем рассчитывать температуру между этими точками. Уточнения, введенные в положение о Международной практической температурной шкале в 1968 г. (МПТШ-68) и в 1990 г. (МТШ-90), уменьшили расхождение между температурой, вычисляемой по МТШ, и термодинамической температурой, но в то же время усложнили интерполяционные уравнения, сделав необходимым применение персональных компьютеров для вычисления температуры.

Таким образом, температура по Международной шкале определяется значениями температур первичных (реперных) постоянных точек и интерполяционными уравнениями, связывающими температуру с термометрическими параметрами. Расхождение между термодинамической и Международной шкалами невелико, потому что Международная температурная шкала устанавливается так, чтобы она совпадала с термодинамической настолько точно, насколько это возможно при существующем уровне знаний. Качественно величину этих расхождений можно оценить сопоставив температуры, описанные одним и тем же реперным точкам в шкалах МТШ-27, МПТШ-48 и МПТШ-68 (табл. 2.2). Значения реперных температур в принятой в настоящее время шкале МТШ-90 приведены в табл. 2.3.

Благодаря принятому способу построения Международная температурная шкала сравнительно легко воспроизводима и точные измерения температуры по ней широко проводятся в практике научной

Таблица 2.2

Реперные точки МТШ-27, МПТШ-48 и МПТШ-68
(редакция 1975 г.)

Реперная точка	МТШ-27		МПТШ-48		МПТШ-68	
	$T, K^a)$	$t, ^\circ C$	$T, K^a)$	$t, ^\circ C$	T_{68}, K	$t_{68}, ^\circ C$
e-H ₂ , т.т.					13,81	-259,34
e-H ₂ , т.к.					17,042	-256,108
(25/76 атм)						
e-H ₂ , т.н.к.					20,28	-252,87
Ne, т.н.к.					27,102	-246,048
O ₂ , т.т.					54,361	-218,789
Ar, т.т. ^{a)}					83,798	-189,352
O ₂ , т.н.к. ^{б)}	90,18	-182,97	90,18	-182,97	90,188	-182,962
H ₂ O, т.з.	273,15	0	273,15	0		
H ₂ O, т.т.					273,16	0,01
H ₂ O, т.н.к.	373,15	100	373,15	100	373,15	100
Sn, т.з. ^{a)}					505,1181	231,9681
Zn, т.з.					692,73	419,58
S, т.н.к.	717,75	444,6	717,75	444,6		
Ag, т.з.	1233,65	960,5	1233,95	960,8	1235,08	961,93
Au, т.з.	1336,15	1063	1336,15	1063	1337,58	1064,43

Обозначения: т.т. — тройная точка; т.к. — точка кипения; т.н.к. — точка кипения при нормальном давлении (1 атм); т.з. — точка затвердевания.

a) При воспроизведении МПТШ-68 эти точки равноправны с O₂, т.н.к. и H₂O, т.н.к.

б) Точнее, точка конденсации.

a) Эти числа в МТШ-27 и МПТШ-48 не даны и вычислены на основе $t^\circ C = T - 273,15 K$.

работы и в технике. Важно отметить, что точность, с которой может быть измерена температура по Международной шкале, значительно выше, чем точность измерения температуры по термодинамической шкале. Это определяется высокой воспроизводимостью показаний термометров, служащих для измерения температуры в Международной практической шкале, значительно превышающей воспроизводимость газовых термометров. А в большинстве случаев воспроизводимость показаний термометров важнее, чем точность измерения температуры в термодинамической шкале. Например, определение многих величин (теплоемкости, теплоты реакций, теплопроводности и др.) основано на измерении разности температур, и если отклонение Международной температурной шкалы от термодинамической в рабочем интервале не изменяется или мало изменяется, то оно не оказывает влияния на результат измерений.

Реперные точки МТШ-90

Номер:	T_{90}/K	Вещество ^{а)}	Тип точки ^{б)}	$W(T_{90})$
1	от 3 до 5	He	V	
2	13,8033	$e\text{-H}_2$	T	0,00119007
3	~ 17	$e\text{-H}_2$ (или He)	V (или G)	
4	$\sim 20,3$	$e\text{-H}_2$ (или He)	V (или G)	
5	24,5561	Ne	T	0,00844974
6	54,3584	O ₂	T	0,09171804
7	83,8058	Ar	T	0,21585975
8	234,3156	Hg	T	0,84414211
9	273,16	H ₂ O	T	1,00000000
10	302,9146	Ga	M	1,11813889
11	429,7485	In	F	1,60980185
12	505,078	Sn	F	1,89279768
13	692,677	Zn	F	2,56891730
14	933,473	Al	F	3,37600860
15	1234,93	Ag	F	4,28642053
16	1337,33	Au	F	
17	1357,77	Cu	F	

а) Все вещества, кроме ^3He , естественного изотопного состава; $e\text{-H}_2$ — водород в равновесном составе модификаций орто- и пара-.

б) Более полное определение реперных точек и советы по их реализации даны в материалах "Дополнительная информация к МТШ-90"

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 твердой и жидкой фаз при 101325 Па).

Ниже приведены основные сведения о Международной температурной шкале 1990 г. (МТШ-90), которой следует пользоваться в настоящее время. Положение о ней принято Международным комитетом по мерам и весам в 1989 г. в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам (1987 г.) [7, 8]. Шкала МТШ-90 заменила действовавшую ранее МПТШ-68, улучшенный вариант которой был принят в 1975 г. [9], и предварительную температурную шкалу от 0,5 до 30 К (ПТШ-76) [1, 10, 11].

МТШ-90 устанавливает, что основной температурой является термодинамическая температура, которая обозначается символом 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 , т.е.

$$t_{90}, ^\circ\text{C} = T_{90}, \text{K} - 273,15. \quad (2.24)$$

Единицей температуры T_{90} является кельвин (символ К), а единицей температуры t_{90} — градус Цельсия (символ $^\circ\text{C}$), так же как в случае термодинамической температуры.

МТШ-90 построена таким образом, что полученные в ней значения температуры отличаются от термодинамических температур не более, чем погрешность определения последних [7].

Нижняя граница МТШ-90 — температура 0,65 К. Верхнего предела МТШ-90 не имеет; он определяется практической возможностью проведения измерений на основе закона излучения Планка. МТШ-90 включает в себя ряд интервалов и подинтервалов, в которых определяется T_{90} . Некоторые из них перекрываются, и там, где имеется такое перекрывание, T_{90} может быть определена разными способами.

МТШ-90 базируется на 17 постоянных (реперных) точках, значения температур для которых приведены в табл. 2.3.

В интервале от 0,65 К до 5,0 К T_{90} определяется из соотношения между давлением пара и температурой для ^3He и ^4He .

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, при использовании точно установленной процедуры интерполяции. В интервале между температурой тройной точки 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 из табл. 2.3 при использовании точно установленной процедуры интерполяции. Выше температуры затвердевания серебра (1234,93 К) T_{90} определяется на основе этой фиксированной температуры и закона излучения Планка.

Таким образом, в большом интервале от 13,8033 до 1234,93 К, в котором осуществляется подавляющее большинство термохимических измерений, измерения температуры в МТШ-90 основаны на использовании одного инструмента — платинового термометра сопротивления. Рассмотрим этот наиболее важный интервал подробнее. Что же касается измерения T_{90} ниже 13,8033 К, то оно детально было описано в работах [7, 8, 12].

Важно отметить, что измерение температуры во всем интервале от 13,8033 до 1234,93 K (961,78°C) не может быть выполнено с помощью какого-либо одного термометра сопротивления. Выбор температурного интервала (или интервалов) из числа перечисленных ниже, где может быть использован конкретный термометр, зависит от конструкции последнего.

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

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16)^* \quad (2.25)$$

Платиновый термометр сопротивления должен быть изготовлен без натяжений проволоки из чистой платины и должен удовлетворять по крайней мере одному из соотношений:

$$W(302,9146 \text{ K}) \geq 1,11807 \quad (2.26)$$

$$\text{или } W(234,3156 \text{ K}) \leq 0,844235. \quad (2.27)$$

Платиновый термометр сопротивления, который должен быть использован до температуры затвердевания серебра, должен также удовлетворять соотношению

$$W(1234,93 \text{ K}) \geq 4,2844. \quad (2.28)$$

В каждом из рассмотренных ниже интервалов T_{90} получают из $W_{\text{ст}}(T_{90})$; связь между этими величинами дается в виде соответствующей стандартной функции: уравнения (2.29) или (2.31) (см. ниже). Возможность использования стандартной функции 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 непосредственно как результат градуировки термометра; при промежуточных температурах их вычисляют используя специальную функцию отклонений, которая задается уравнениями (2.33), (2.34) или (2.35) (см. ниже).

В интервале от 13,8033 до 273,16 K стандартная функция задается уравнением

$$\ln \{W_{\text{ст}}(T_{90})\} = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i [\{\ln(T_{90}/273,16 \text{ K}) + 1,5\} / 1,5]^i \quad (2.29)$$

*Заметим, что это определение $W(T_{90})$ отличается от соответствующего определения, использованного в МТШ-27, МПТШ-48 и МПТШ-68; во всех этих предшествовавших шкалах $W(T)$ было определено по отношению к опорной температуре "0°C", которая с 1954 г., в свою очередь, определяется как 273,15 K.

Обратная функция, эквивалентная уравнению (2.29) с точностью до 0,0001 К, определяется уравнением

$$T_{90}/273,16 \text{ K} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\left\{ W_{\text{ст}}(T_{90})^{1/6} - 0,65 \right\} / 0,35 \right]^i. \quad (2.30)$$

Значения параметров A_0 , B_0 , A_i и B_i приведены в табл. 2.4.

ТАБЛИЦА 2.4

Значения коэффициентов A_0 , A_i , B_0 , B_i , C_0 , C_i , D_0 , D_i для стандартных функций, выраженных уравнениями (2.29), (2.30), (2.31), (2.32)

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	-2,13534729	0,183324722	2,78157254	439,932854
1	3,18324720	0,240975303	1,64650916	472,418020
2	-1,80143597	0,209108771	-0,13714390	37,684494
3	0,71727204	0,190439972	-0,00649767	7,472018
4	0,50344027	0,142648498	-0,00234444	2,920828
5	-0,61899395	0,077993465	0,00511868	0,005184
6	-0,05332322	0,012475611	0,00187982	-0,963864
7	0,28021362	-0,032267127	-0,00204472	-0,188732
8	0,10715224	-0,075291522	-0,00046122	0,191203
9	-0,29302865	-0,056470670	0,00045724	0,049025
10	0,04459872	0,076201285		
11	0,11868632	0,123893204		
12	-0,05248134	-0,029201193		
13		-0,091173542		
14		0,001317696		
15		0,026025526		

Термометр может быть проградуирован или для использования во всем указанном выше интервале, или же при сокращении числа постоянных температур, в которых проводят градуировку, для интервалов с нижним пределом 24,5561 К, 55,3584 и 83,8058 К (во всех случаях температура тройной точки воды — 273,16 К — сохраняется как верхняя граница интервала).

В интервале от 273,15 до 1234,93 К стандартная функция задается уравнением

$$W_{\text{ст}}(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \{ (T_{90} - 754,15 \text{ K}) / 481 \text{ K} \}^i. \quad (2.31)$$

Обратная функция, эквивалентная уравнению (2.31), с точностью до 0,00013 К определяется уравнением

$$(T_{90}, K) - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i [\{W_{\text{ст}}(T_{90}) - 2,64\} / 1,64]^i. \quad (2.32)$$

Значения параметров C_0 , D_0 , C_i и D_i также даны в табл. 2.4.

Термометр может быть проградуирован или для работы во всем указанном выше интервале, или же, при использовании меньшего числа постоянных температур для градуировки, для интервалов с верхним пределом 933,473 К; 692,677; 505,078; 429,7485 или 302,9146 К при сохранении во всех случаях нижнего предела 273,15 К.

В интервале от 234,3156 до 302,9146 К термометр может быть проградуирован при этих температурах и в тройной точке воды; для того чтобы перекрыть этот интервал, требуются обе стандартные функции (уравнения 2.29; 2.30 и 2.31; 2.32).

Постоянные точки и функции отклонения, которые требуются для градуировки платиновых термометров в различных интервалах, приведены ниже, а также в сжатой форме в табл. 2.5.

Рассмотрим более подробно способы градуировки термометров в каждом из этих двух больших интервалов.

Температурный интервал от 13,8033 до 273,16 К

В интервале от 13,8033 до 273,16 К термометр градуируют в тройных точках равновесного водорода (13,8033 К), неона (24,5561 К), кислорода (54,3584 К), аргона (83,8058 К), ртути (234,3156 К) и воды (273,16 К) и дополнительно при двух температурах, близких к 17,0 К и 20,3 К. Эти две последние температуры могут быть определены или при использовании газового термометра (в этом случае температуры должны лежать в интервалах от 16,9 до 17,1 К и от 20,2 К до 20,4 К соответственно), или же при использовании соотношения между давлением пара и температурой для равновесного водорода (в этом случае температуры должны лежать в интервалах от 17,025 до 17,045 К и от 20,26 до 20,28 К соответственно).

Отклонения показаний рабочего термометра от стандартного задаются функцией отклонений, которая выражается уравнением

$$W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\}^2 + \\ + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln \{W(T_{90})\}]^{i+n}, \quad (2.33)$$

в котором значения коэффициентов a , b и c_i получают из результатов градуировки при указанных выше постоянных температурах,

ТАБЛИЦА 2.5

**Функции отклонения и точки градуировки
платиновых термометров сопротивления
в соответствии с диапазоном температур**

Диапазоны, имеющие верхний предел при 273,16 К		
нижний предел	функция отклонений	точки градуировки
13,8033 К	уравнение (2.33) с $n = 2$	2–9
24,5561 К	уравнение (2.33) с $c_4 = c_5 = n = 0$	2 и 5–9
54,3584 К	уравнение (2.33) с $n = 1, c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 0$	6–9
83,8058 К	уравнение (2.34)	7–9
Диапазоны, имеющие нижний предел при 273,15 К		
верхний предел	функция отклонений	точки градуировки
1234,93 К	уравнение (2.35)	9 и 12–15 ^a
933,473 К	уравнение (2.35) с $d = 0$	9 и 12–14
692,677 К	уравнение (2.35) с $c = d = 0$	9,12 и 13
505,078 К	уравнение (2.35) с $c = d = 0$	9,11 и 12
429,7485 К	уравнение (2.35) с $b = c = d = 0$	9 и 11
302,9146 К	уравнение (2.35) с $b = c = d = 0$	9 и 10
Диапазон от 234,3156 до 302,9146 К		
	функция отклонений	точки градуировки
	уравнение (2.35) с $c = d = 0$	8–10

^a Точки градуировки 9 и 12–14 используются при $d = 0$ для $T_{90} \leq 933,473$ К; полученные таким образом значения a , b и c сохраняются для $T_{90} > 933,473$; величину d определяют градуировкой в точке 15.

принимая $n = 2$. Для этого интервала, так же как и для трех подинтервалов, подробно описанных ниже, требуемые значения $W_{ст}(T_{90})$ получают из уравнения (2.30) или из табл. 2.3.

От тройной точки неона (24,5561 К)
до тройной точки воды (273,16 К)

В подинтервале от 24,5561 до 273,16 К термометр градуируют в тройных точках равновесного водорода (13,8033 К), неона (24,5561 К), кислорода (55,3548 К), аргона (83,8058 К), ртути (234,3156 К) и воды (273,16 К). Функция отклонений задается уравнением (2.33) с коэффициентами a , b , c_1 , c_2 , c_3 , которые получают из результатов градуировки при указанных выше постоянных температурах, принимая $c_4 = c_5 = n = 0$.

От тройной точки кислорода (54,3584 K)
до тройной точки воды (273,16 K)

В подинтервале от 54,3584 до 273,16 K термометр градуируют в тройных точках кислорода (54,3584 K), аргона (83,8058 K), ртути (234,3156 K) и воды (273,16 K). Функция отклонений задается уравнением (2.33) с коэффициентами a , b и c_1 , которые получают из результатов градуировки при указанных выше постоянных температурах, принимая $c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 0$ и $n = 1$.

От тройной точки аргона (83,8058 K)
до тройной точки воды (273,16 K)

В подинтервале от 83,8058 до 273,16 K термометр градуируют в тройных точках аргона (83,8058 K), ртути (234,3156 K) и воды (273,16 K). Функция отклонений задается уравнением

$$W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\} \ln \{W(T_{90})\}, \quad (2.34)$$

в котором значения постоянных a и b получают из результатов градуировки при указанных выше постоянных температурах.

Температурный интервал от 0°С (273,15 K) до точки затвердевания серебра (961,78°С или 1234,93 K)

В интервале 273,15–1234,93 K термометр градуируют в тройной точке воды и при температурах затвердевания олова (505,078 K), цинка (692,677 K), алюминия (933,473 K) и серебра (1234,93 K). Функция отклонений задается уравнением

$$W(T_{90}) - W_{\text{ст}}(T_{90}) = a \{W(T_{90}) - 1\} + b \{W(T_{90}) - 1\}^2 + c \{W(T_{90}) - 1\}^3 + d \{W(T_{90}) - W(933,473 \text{ K})\}^2. \quad (2.35)$$

Для температур ниже температуры затвердевания алюминия $d = 0$, а значения постоянных a , b и c получают используя найденные при градуировке отклонения от $W_{\text{ст}}(T_{90})$ при температурах затвердевания олова, цинка и алюминия. От температуры затвердевания алюминия (933,473 K) до температуры затвердевания серебра (1234,93 K) значения постоянных a , b и c сохраняются неизменными, а значение d находят из найденного при градуировке отклонения от $W_{\text{ст}}(T_{90})$ в точке затвердевания серебра. Для этого интервала, так же как и для трех подинтервалов, подробно описанных ниже, требуемые значения $W_{\text{ст}}(T_{90})$ получают из уравнения (2.31) или табл. 2.3.

От 273,15 К до температуры
затвердевания алюминия (933,473 К)

В подинтервале от 273,15 до 933,473 К термометр градуируют в тройной точке воды и при температурах затвердевания олова (505,078 К), цинка (692,677 К) и алюминия (933,473 К). Функция отклонений задается уравнением (2.35), в котором значения a , b и c находят из результатов градуировки в постоянных точках, принимая $d = 0$.

От 273,15 К до температуры затвердевания цинка (692,677 К)

В этом подинтервале термометр градуируют в тройной точке воды (273,16 К) и при температурах затвердевания олова (505,078 К) и цинка (692,677 К). Функция отклонений задается уравнением (2.35), где значения a и b находят из результатов градуировки в указанных выше постоянных точках при $c = d = 0$.

От 273,15 К до температуры затвердевания олова (505,078 К)

В этом подинтервале термометр градуируют в тройной точке воды (273,16 К) и при температурах затвердевания индия (429,7485 К) и олова (505,078 К). Функция отклонений задается уравнением (2.35), в котором значения a и b находят из результатов градуировки в указанных выше постоянных точках, принимая $c = d = 0$.

От 273,15 К до температуры
затвердевания индия (429,7485 К)

В этом подинтервале термометр градуируют в тройной точке воды (273,16 К) и при температуре затвердевания индия (429,7485 К). Функция отклонений дается уравнением (2.35), в котором значение a получают из результатов градуировки в постоянных точках, принимая $b = c = d = 0$.

От 273,15 К до температуры плавления галлия (302,9146 К)

В этом подинтервале термометр градуируют в тройной точке воды (273,16 К) и при температуре плавления галлия (302,9146 К). Функция отклонений дается уравнением (2.35), в котором значение a получают из результатов градуировки в постоянных точках, принимая $b = c = d = 0$.

От тройной точки ртути (234,3156 К) до температуры плавления галлия (302,9146 К)

В этом подинтервале термометр градуируют в тройной точке ртути (234,3156 К) и воды (273,16 К) и при температуре плавления галлия (302,9146 К). Функция отклонений дается уравнением (2.35), в котором значения a и b получают из результатов градуировки в постоянных точках, принимая $c = d = 0$. Требуемые значения $W_{\text{ст}}(T_{90})$ получают из уравнений (2.29) и (2.31) при измерениях соответственно ниже или выше, чем 273,16 К, или же из табл. 2.3.

Температурный интервал выше точки затвердевания серебра (1234,93 К)

В области выше 1234,93 К температура определяется по закону излучения Планка:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{90}(X)}\right] - 1}{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{90}}\right] - 1}, \quad (2.36)$$

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 [$T_{90}(\text{Ag}) = 1234,93 \text{ К}$], или температуру затвердевания золота [$T_{90}(\text{Au}) = 1337,33 \text{ К}$], или температуру затвердевания меди [$T_{90}(\text{Cu}) = 1357,77 \text{ К}$], а $c_2 = 0,014388 \text{ м} \cdot \text{К}$.

Расхождения между МТШ-90 и действовавшими ранее шкалами МПТШ-68 и ПТШ-76 приведены в табл. 2.6. Из этой таблицы видно, что за исключением высоких температур отклонения сравнительно невелики. Они определяются тем, что МТШ-90 является лучшим приближением к термодинамической шкале по сравнению с предшествовавшими шкалами. Расхождения между МТШ-90 и МПТШ-68 представлены также в графической форме на рис. 2.4.

Практическую реализацию МТШ-90 в нашей стране осуществляют Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ, г. С.-Петербург) и Всесоюзный институт физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ, пос. Менделеево, Московская область). Эти институты располагают полным набором постоянных точек для градуировки платиновых термометров. Воспроизводимость большинства постоянных точек составляет несколько десятых милликельвина.

ТАБЛИЦА 2.6

Разности ($T_{90} - T_{76}$) между МТШ-90 и ПТШ-76 и
($T_{90} - T_{68}$) между МТШ-90 и МПТШ-68

$(T_{90} - T_{76})/мК$										
T_{90}/K	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0						-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5
10	-0,6	-0,7	-0,8	-1,0	-1,1	-1,3	-1,4	-1,6	-1,8	-2,0
20	-2,2	-2,5	-2,7	-3,0	-3,2	-3,5	-3,8	-4,1		
$(T_{90} - T_{68})/K$										
T_{90}/K	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10					-0,006	-0,003	-0,004	-0,006	-0,008	-0,009
20	-0,009	-0,008	-0,007	-0,007	-0,006	-0,005	-0,004	-0,004	-0,005	-0,006
30	-0,006	-0,007	-0,008	-0,008	-0,008	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006
40	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006
50	-0,006	-0,005	-0,005	-0,004	-0,003	-0,002	-0,001	0,000	+0,001	+0,002
60	+0,003	+0,003	+0,004	+0,004	+0,005	+0,005	+0,006	+0,006	+0,007	+0,007
70	+0,007	+0,007	+0,007	+0,007	+0,007	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008
80	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008
90	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,008	+0,009	+0,009	+0,009
T_{90}/K	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	+0,009	+0,011	+0,013	+0,014	+0,014	+0,014	+0,014	+0,013	+0,012	+0,012
200	+0,011	+0,010	+0,009	+0,008	+0,007	+0,005	+0,003	+0,001	-0,001	-0,004
300	-0,006	-0,009	-0,012	-0,015	-0,017	-0,020	-0,023	-0,025	-0,027	-0,029
400	-0,031	-0,033	-0,035	-0,037	-0,038	-0,039	-0,039	-0,040	-0,040	-0,040
500	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,039	-0,039	-0,039	-0,039	-0,039	-0,039
600	-0,040	-0,040	-0,041	-0,042	-0,043	-0,044	-0,046	-0,047	-0,050	-0,052
700	-0,055	-0,058	-0,061	-0,064	-0,067	-0,071	-0,074	-0,078	-0,082	-0,086
800	-0,089	-0,093	-0,097	-0,100	-0,104	-0,107	-0,111	-0,114	-0,117	-0,121
900	-0,124	-0,09	-0,05	0,00	+0,05	+0,09	+0,14	+0,19	+0,23	+0,27
1000	+0,30	+0,32	+0,34	+0,36	+0,36	+0,36	+0,35	+0,34	+0,33	+0,30
1100	+0,26	+0,23	+0,19	+0,15	+0,11	+0,07	+0,04	0,00	-0,02	-0,05
1200	-0,07	-0,09	-0,11	-0,13	-0,15	-0,17	-0,18	-0,19	-0,20	-0,21
1300	-0,22	-0,23	-0,24	-0,25	-0,25	-0,26	-0,26			
T_{90}/K	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
1300		-0,27	-0,31	-0,36	-0,40	-0,45	-0,50	-0,56	-0,62	-0,68
2300	-0,74	-0,81	-0,87	-0,95	-1,02	-1,09	-1,17	-1,26	-1,34	-1,43
3300	-1,52	-1,62	-1,71	-1,81	-1,92	-2,02	-2,13	-2,24	-2,35	

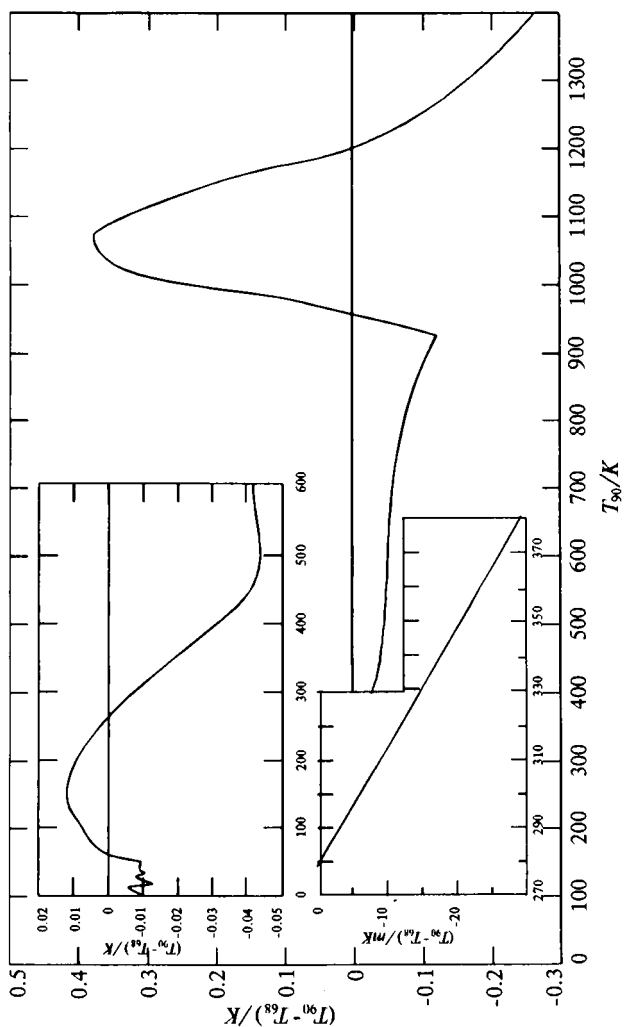


Рис. 2.4. Разница между температурами T_{90} и T_{68}

Литература

1. Куинн Т. Температура. 1985.
2. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
3. Де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М., 1962. С. 184.
4. BERRY K.H. // Metrologia. 1979. V. 15. P. 89.
5. HENNING F. Temperaturmessung. Leipzig, 1955. S. 59.
6. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964.
7. MANGUM B.W. Special Report on the International Temperature Scale of 1990 // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1990. V. 95. P. 69.

8. The International Temperature Scale of 1990. Bureau International des Poids et Mesures. 1989.
9. Международная практическая температурная шкала 1968 г. (МПТШ-68). Редакция 1975 г. М., 1976.
10. DURIEUX M., ASTROV D.N., КЕМР W.R.G., SWENSON C.A. The Deviation and Development of the 1976 Provisional 0,5 K to 30 K Temperature Scale. // Metrologia. 1979. V. 15. P. 57.
11. EPT-76. The 1976 Provisional 0,5 K to 30 K Temperature Scale. // Metrologia. 1979. V. 15. P. 65.
12. The International Temperature Scale of 1990. // Metrologia. 1990. V.27. P. 3.

§ 1. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ 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. Благодаря этому при наличии точных электроизмерительных приборов они имеют существенные преимущества перед другими термометрами.

Область применения термометров сопротивления весьма широка — от 1 К до температуры плавления золота (1337,33 К) и даже несколько выше. В сравнительно небольшом температурном интервале от 0° 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 (табл. 3.1)

Таблица 3.1

**Средний температурный коэффициент
сопротивления в интервале 0–100°С [1]**

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 $\bar{\alpha}$ связаны с наличием примесей. Следует отметить, что электросопротивление металлов вообще сильно зависит от концентрации примесей и дефектов, особенно при низких температурах.

Из табл. 3.1 видно, что температурный коэффициент сопротивления металлов по величине мало отличается от коэффициента рас-

ширения газов (изменение термометрического параметра приблизительно на 0,004 от его значения при 0°C в расчете на 1°). Тем не менее чувствительность термометров сопротивления и газовых термометров различается очень резко. Это объясняется тем, что чувствительность газового термометра ограничена точностью измерения давления, которая максимально составляет 10^{-6} (см. выше), в то время как при измерении сопротивления может быть достигнута точность на несколько порядков выше.

В широком интервале температурные коэффициенты металлов и сплавов различаются довольно сильно, в связи с чем для каждого из проводников существует своя температурная область, в которой его наиболее целесообразно использовать в качестве термометра.

Для точных измерений температуры наиболее часто используют платиновые термометры сопротивления. Они служат и для воспроизведения Международной температурной шкалы 1990 г. (МТШ-90) в интервале от 13,8033 К до 961,78°C (гл. 1, § 9). Эталонные термометры, воспроизводящие МТШ-90, делают из особо чистой платины с соблюдением целого ряда требований (см. § 2 настоящей главы). В принципе же платиновые термометры могут быть использованы также ниже тройной точки водорода (до 4–5 К) и выше температуры плавления серебра, по крайней мере до точки плавления золота.

Для измерения температуры в сравнительно узком интервале температур (0–100°C) широко применяются медные термометры сопротивления. Ниже, в § 7, описано несколько конструкций медных термометров, нашедших применение в прецизионной калориметрии. Иногда медные термометры применяются для точного измерения низких температур (15–300 К), почти не уступая по воспроизводимости показаний и в этом температурном интервале платиновым термометрам [2].

В области низких температур (ниже 300 К) в некоторых случаях были использованы золотые и индиевые термометры сопротивления. Нижняя граница применения золотых термометров — около 10 К; ниже 10 К температурный коэффициент сопротивления золота становится слишком малым. Индиевые термометры применялись и при более низких температурах — до 4 К [3]. В настоящее время золотые и индиевые термометры используют редко в связи с распространением более чувствительных германиевых и железородиевых термометров.

Германиевые термометры сопротивления часто используют для измерения температуры в интервале от 1 до 30 К. Германий, как и другие полупроводники, имеет отрицательный температурный коэффициент, который по своей величине значительно превышает температурный коэффициент большинства чистых металлов. Поэтому

чувствительность германиевых термометров в области низких температур значительно превосходит чувствительность платиновых, золотых или индиевых термометров. Существенным недостатком германиевых термометров является их невысокая стабильность при долговременном использовании, в частности, нередко наблюдавшееся скачкообразное изменение сопротивления [4]*.

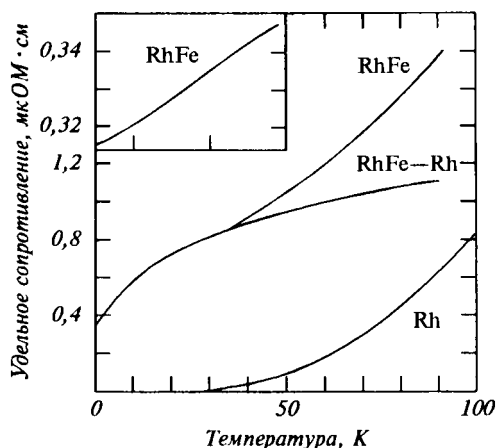


Рис. 3.1. Удельное сопротивление сплава Rh-0,5%Fe

Железородиевые (0,5 ат. % Fe) термометры сопротивления в последнее время успешно используют для измерения температуры в интервале от 1 до 300 К. Температурный коэффициент сопротивления железородиевого сплава остается достаточно высоким даже при 1 К и несколько ниже [4,5]. Зависимость удельного сопротивления этого сплава от температуры показана на рис. 3.1. Чувствительность железородиевого термометра по напряжению при температурах ниже 20 К благодаря высокому удельному сопротивлению существенно превышает чувствительность платинового термометра. Значительно уступая в этой области германиевому термометру по чувствительности, железородиевый термометр имеет гораздо более высокую стабильность показаний. Эти качества обеспечивают железородиевым термометрам быстро возрастающую область применения.

Конструкция платиновых, германиевых и железородиевых термометров разработана достаточно тщательно. Эти термометры выпускаются серийно и в республиках СНГ и за рубежом. Эталонные платиновые термометры сопротивления описаны в следующем параграфе. Устройство германиевых и железородиевых термометров сопро-

*Полупроводниковые термометры сопротивления — термисторы — описаны ниже — в § 6 настоящей главы.

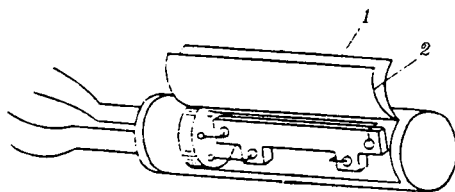


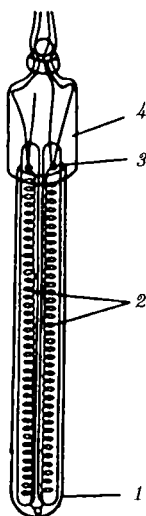
Рис. 3.2. Схема германиевого термометра сопротивления: 1 — позолоченная медь; 2 — тефлон

тивления схематически показано на рис. 3.2 [6] и 3.3 [5] соответственно.

§ 2. УСТРОЙСТВО ЭТАЛОННЫХ ПЛАТИНОВЫХ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Чувствительный элемент термометра сопротивления очень прост: он состоит лишь из металлической проволоки с подводщими проводами. Это дает возможность широко варьировать форму, размеры и конструкцию термометров сопротивления в зависимости от их назначения. Некоторые типы калориметрических термометров описаны в § 7 настоящей главы.

Термометры, предназначенные для воспроизведения Международной шкалы, значительно меньше различаются между собою по устройству. Такие термометры называют эталонными или образцовыми. Рекомендации относительно изготовления эталонных термометров и их использования в разных температурных режимах содержатся в сборнике «Дополнительная информация к шкале МТШ-90» [7],



где описаны также выпускаемые серийно типы термометров, их точность и интервал применения, сопротивление изоляции, предварительная термическая обработка и т.д. Рекомендации по конструированию и использованию эталонных платиновых термометров сопротивления были даны и ранее, в «Положениях о температурных шкалах МПТШ-68 [8], МПТШ-48 [9] и других». Все эти рекомендации содержат много общих пунктов. Основные требования к эталонным термометрам приведены ниже.

Рис. 3.3. Схематическое изображение железородиевого термометра: 1 — платиновый футляр длиной 50 мм; 2 — стеклянные трубочки, в которых находится проволоочная спираль; 3 — платиновые выводы; 4 — герметичная стеклянная головка [4]

В эталонном термометре необходимо, чтобы платиновая проволока, составляющая его чувствительный элемент, была насколько возможно свободна от натяжений; она должна оставаться в этом состоянии и при использовании термометра. Несоблюдение этого требования приводит к тому, что показания термометра становятся недостаточно воспроизводимыми и систематически изменяются со временем. Платиновая проволока образцового термометра сопротивления должна быть отожжена на воздухе при температуре более высокой, чем та, при которой предполагают его использовать. В частности важно, чтобы термическая обработка термометра проводилась каждый раз после его использования при температуре выше 690 К. Герметичную гильзу термометра следует наполнять сухим газом (например, гелием), содержащим немного кислорода.

В современных эталонных платиновых термометрах сопротивления проволока предварительно свивается в тонкую спираль, которая и располагается на каркасе. При таком устройстве чувствительного элемента механические натяжения в проволоке после ее отжига минимальны. Кроме того, изготовление чувствительного 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. Ниже приведено несколько типичных примеров конструкции чувствительного элемента.

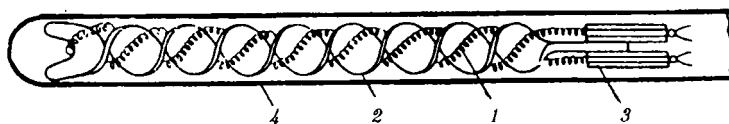
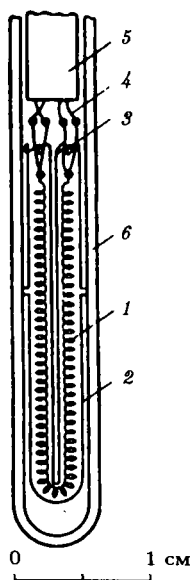


Рис. 3.4. Чувствительный элемент эталонного платинового термометра сопротивления конструкции П.Г. Стрелкова. 1 — платиновая проволока, свернутая в спираль; 2 — геликоидальный кварцевый каркас; 3 — манжетка для укрепления проводов; 4 — стенка гильзы

В эталонных термометрах, разработанных П.Г. Стрелковым, спираль из платиновой проволоки помещается на кварцевом геликоидальном (т.е. скрученном в виде двухходового винта) каркасе (рис. 3.4) [10]. Такие термометры изготавливаются во ВНИИФТРИ (Москва); чувствительный элемент помещается в герметичную гильзу, стеклянную или металлическую (обычно медную). При использовании металлической гильзы подводящие провода выводят через стекло; герметичный спай стекла с медью готовят заранее, до полной сборки термометра. Эти термометры предназначены для точного измерения низких температур — от нижнего предела шкалы до



273,16 K; их сопротивление при 0°C равно 100 или 50 Ом в зависимости от размера.

Чувствительный элемент термометра сопротивления конструкции Барбера [11] представляет собой спираль из платиновой проволоки, заключенную в U-образную трубку из стекла пирекс (рис. 3.5). Сходным образом устроен чувствительный элемент термометра, изображенный на рис. 3.6. В этой конструкции платиновая спираль монтируется в двух перевитых кварцевых трубочках [12].

Рис. 3.5. Чувствительный элемент термометра сопротивления конструкции Барбера. 1 — спираль из платиновой проволоки (диаметр 0,075 мм); 2 — пирексовая U-образная трубка; 3 — платиновая проволока диаметром 0,2 мм; 4 — платиновые или золотые подводящие провода (диаметр 0,5 мм); 5 — две двухканальные кварцевые трубки; 6 — стеклянная оболочка

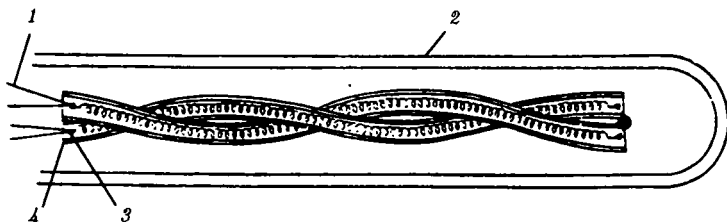


Рис. 3.6. Конструкция чувствительного элемента в стержневых платиновых термометрах сопротивления. 1 — четыре платиновых вывода; 2 — кварцевая трубка; 3 — сварное присоединение платиновых выводов; 4 — крепление платины к стеклу

Выше уже было отмечено (гл. 2, § 9), что измерение температуры во всем интервале от тройной точки водорода (13,8033 K) до температуры затвердевания серебра (961,78°C) не может быть выполнено при использовании какого-либо одного термометра сопротивления. Платиновые термометры, предназначенные для измерения низких и высоких температур, имеют существенные конструктивные различия [4, 7]. Так, при низких температурах обычно используют термометры “капсульного” типа, платиновые выводы которых пропаяны через стекло. Внешний вид низкотемпературного термометра показан на рис. 3.7. К этому же типу относится и железородиевый термометр, схематическое изображение которого приведено выше (см. рис. 3.3).

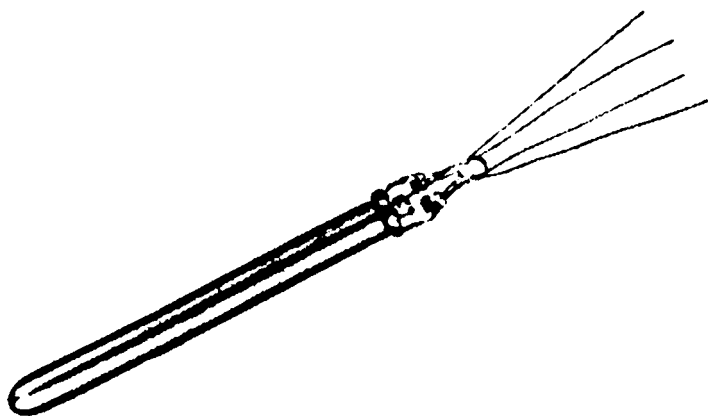


Рис. 3.7. Капсульный платиновый термометр сопротивления

Для измерения высоких температур такой термометр не пригоден, поскольку сопротивление утечки между выводами в стеклянной головке становится слишком малым. В высокотемпературных термометрах в качестве материала изоляции обычно используют кварц или сапфир. Температуру выше 100°C часто измеряют, пользуясь “стержневыми” платиновыми термометрами сопротивления, в которых выводы изолируют друг от друга кварцевыми или корундовыми трубочками или бусинками [4]. Верхний предел для таких термометров лежит около 600°C .

Проблема изоляции еще более осложняется, если термометр предназначен для использования до температуры затвердевания серебра ($961,78^{\circ}\text{C}$). Задача конструирования таких термометров сводится к тому, что сочетать высокое сопротивление изоляции с отсутствием механических напряжений в проволоке, которые нередко возникают при нагреве и охлаждении. Одна из конструкций чувствительного элемента такого высокотемпературного термометра показана на рис. 3.8. Значительную проблему при точном измерении высоких температур создает постепенное увеличение сопротивления термометра в процессе эксплуатации, связанное с возникновением дефектов, которого не удастся избежать полностью [4]. Различные конструкции высокотемпературных термометров и стабильность их показаний обсуждены в работах [13, 14].

§ 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИНЕРТНОСТЬ ТЕРМОМЕТРА

Одной из важнейших характеристик термометра является его термическая инертность. Опыт показывает, что если температура среды θ постоянна, то температура погруженного в нее тела (термометра)

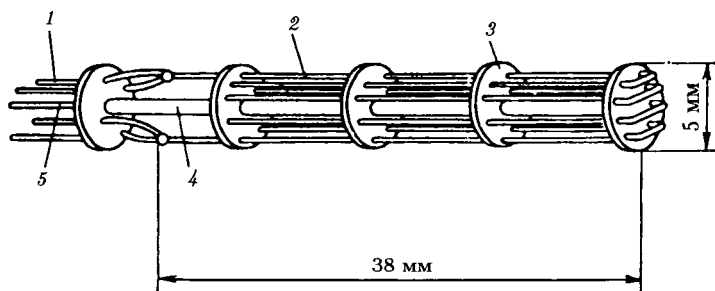


Рис. 3.8. Платиновый термометр сопротивления, предназначенный для использования до точки плавления золота. 1 — платиновый вывод; 2 — платиновая проволока диаметром 0,4 мм; 3 — кварцевый диск — изолятор; 4 — кварцевая изоляционная трубка, в которой проходит платиновый центральный вывод; 5 — центральный вывод [4]

асимптотически приближается к температуре θ . Этот случай проиллюстрирован на рис. 3.9, где показано изменение температуры термометра при его охлаждении или нагревании в среде с постоянной температурой.

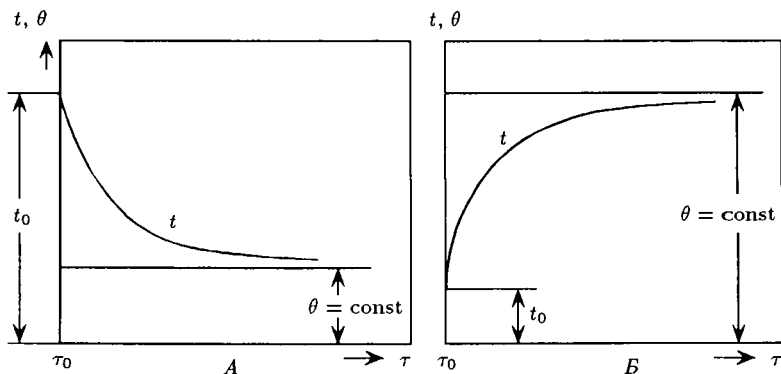


Рис. 3.9. Изменение температуры тела t (А — охлаждение; Б — нагревание) при постоянной температуре среды θ

Рассмотрим немного подробнее, как изменяется температура термометра в среде с постоянной θ . Изменение температуры t термометра за бесконечно малый отрезок времени $d\tau$ выражается уравнением

$$dt = k(\theta - t)d\tau, \quad (3.1)$$

где k — постоянная величина, называемая константой охлаждения.

Разделив переменные, уравнение (3.1) запишем в форме

$$\frac{dt}{t - \theta} = -kd\tau. \quad (3.2)$$

При постоянной температуре θ интегрирование уравнения (3.2) дает

$$\ln(t - \theta) = -k\tau + C,$$

а в начальный момент времени τ_0

$$\ln(t_0 - \theta) = -k\tau_0 + C.$$

Из двух последних уравнений получаем

$$\ln \frac{t - \theta}{t_0 - \theta} = -k(\tau - \tau_0)$$

или

$$\frac{t - \theta}{t_0 - \theta} = e^{-k(\tau - \tau_0)}. \quad (3.3)$$

Из уравнения (3.3) видно, что $t = \theta$ только при $\tau = \infty$. Пользуясь этим уравнением и зная константу охлаждения k , нетрудно вычислить, начиная с какого момента времени τ разностью $(t - \theta)$ можно пренебречь, принимая во внимание точность измерения.

Для калориметрии особое значение имеет случай, когда температура внешней среды θ изменяется с постоянной скоростью, т.е.

$$\theta = \theta_0 + v(\tau - \tau_0),$$

где θ_0 — начальная температура среды в момент времени τ_0 , а v — скорость изменения температуры; эта величина в калориметрии называется температурным ходом. В этом случае уравнение (3.2) изменится следующим образом:

$$\frac{dt}{t - \theta_0 - v(\tau - \tau_0)} = -k d\tau. \quad (3.4)$$

Интегрирование этого уравнения и исключение постоянной интегрирования приводит к выражению*

$$\frac{t - (\theta_0 - v\frac{1}{k})}{t_0 - (\theta_0 - v\frac{1}{k})} = e^{-k(\tau - \tau_0)}, \quad (3.5)$$

которое при $\tau = \infty$ дает

$$t_\infty - \theta_\infty = -v\frac{1}{k}. \quad (3.6)$$

*Вывод уравнения (3.5) полностью приведен в книге [1].

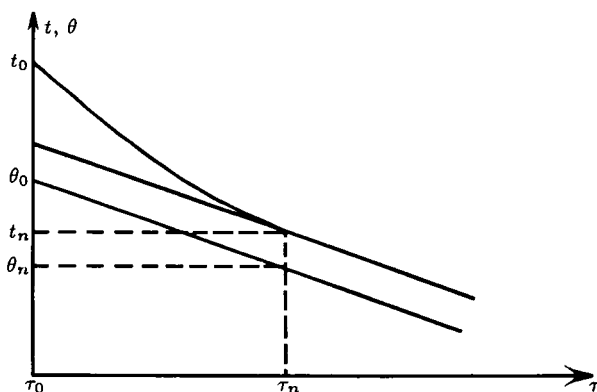


Рис. 3.10. Изменение температуры тела t при охлаждении, когда температура среды θ уменьшается с постоянной скоростью

Это значит, что при равномерно изменяющейся температуре среды разность температур термометра и среды со временем уменьшается и приближается асимптотически к постоянной величине, равной произведению температурного хода на величину, обратную константе охлаждения (рис. 3.10).

Из уравнений (3.5) и (3.6) следует, что инертность термометра в заданных условиях характеризуется его константой охлаждения. Чем больше величина k , тем меньше его термическая инертность. Как видно из уравнения (3.1), k имеет размерность τ^{-1} . Нередко инертность термометра характеризуют величиной $\frac{1}{k}$, которая имеет размерность времени. Эту величину обычно обозначают символом τ ($\tau = \frac{1}{k}$) и называют постоянной термической инерции, или постоянной времени.

Для определения постоянной k (или τ) достаточно измерить показания термометра через известные промежутки времени после его погружения в ванну постоянной температуры и рассчитать k по уравнению (3.3).

Термическая инертность термометров может различаться очень существенно. Кроме того, она сильно зависит и от среды, в которой находится термометр. В калориметрии чаще всего определяют инертность термометров в воде при хорошем размешивании (условия, обычные для водяных калориметров). В этих условиях для калориметрических термометров сопротивления $\tau \approx 1$ с, или даже меньше; для эталонных $\tau \approx 2-3$ с. Термическая инертность ртутных термометров в равных условиях, как правило, выше, чем инертность термометров сопротивления. Краткие сведения об инертности других термометров приведены ниже, в соответствующих разделах.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ТЕРМОМЕТРА

Для измерения сопротивления термометра используют в основном два метода — метод компенсации и метод моста. Оба метода, в принципе, могут обеспечить высокую точность измерения сопротивления термометра, а следовательно, и температуры. Каждый из этих методов имеет определенные преимущества и недостатки; выбор между ними зависит от конкретных условий измерений.

Необходимо также различать измерения на постоянном и на переменном токе. До недавнего времени в прецизионной термометрии использовались лишь приборы, работающие на постоянном токе. В последние два десятилетия в термометрической практике стали нередко применять приборы переменного тока, что связано с развитием электронной техники и с использованием индуктивных делителей напряжения в мостовых схемах.

Метод компенсации

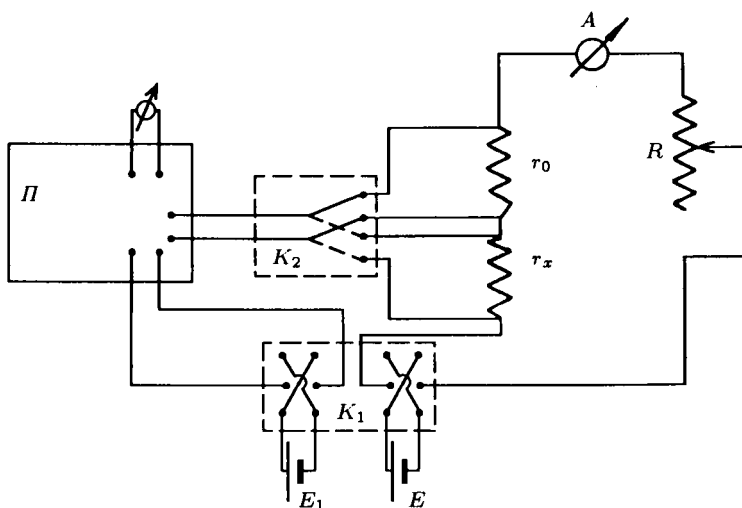


Рис. 3.11. Схема измерения сопротивления термометра потенциометром: Π — потенциометр; \odot — гальванометр; r_x — сопротивление термометра; r_0 — известное сопротивление; A — миллиамперметр; R — регулировочное сопротивление; E и E_1 — питающие батареи; K_1 и K_2 — переключатели тока

При определении сопротивления термометра методом компенсации термометр включают последовательно с известным сопротивлением r_0 в цепь источника питания E (рис. 3.11). Затем специальным

прибором — потенциометром — измеряют напряжение e_x на концах чувствительного элемента термометра (r_x) и e_0 на концах известного сопротивления r_0 . Поскольку сила тока в цепи в каждый момент времени постоянна, то

$$e_0 = ir_0, \quad e_x = ir_x,$$

откуда следует

$$r_x = \frac{e_x}{e_0} \cdot r_0. \quad (3.7)$$

В качестве известных сопротивлений обычно используют образцовые катушки на 1, 10 или 100 Ом, в зависимости от сопротивления термометра.

Для поочередного подключения сопротивлений r_0 и r_x к потенциометру П служит переключатель K_2 . Силу тока в потенциометре обычно устанавливают по нормальному элементу; при этом измеряемое потенциометром напряжение выражается в вольтах. Однако при измерении сопротивления в этом нет необходимости; важно лишь, чтобы сила тока в потенциометре была постоянной в течение измерений.

Прецизионное измерение сопротивлений должно предусматривать устранение термоэлектродвижущих сил (т.э.д.с.) в измерительной цепи или же тщательный учет их влияния. Для того чтобы предотвратить возникновение т.э.д.с. 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, спаи выводов термометра с подводящими проводами) располагают так, чтобы они находились при одинаковой температуре.

Несмотря на эти предосторожности, полностью исключить т.э.д.с. удается редко. Обнаружить т.э.д.с. и исключить их влияние на результат измерения r_x можно, если одновременно изменить направление тока в цепях питания термометра и потенциометра. Неизменность отсчетов потенциометра при измерении e_x и e_0 свидетельствует об отсутствии т.э.д.с. Влияние же т.э.д.с. в случае ее возникновения проявится в изменении показаний потенциометра, поскольку т.э.д.с. зависит только от температуры и не меняется при изменении направления тока, а e_x и e_0 меняют знак на противоположный. Для исключения влияния т.э.д.с. достаточно в качестве e_x и e_0 принять средние из результатов двух измерений при противоположных направлениях тока.

Характерная особенность метода компенсации состоит в том, что в момент измерения e_x и e_0 сила тока в потенциометрических подводящих проводах равна нулю (или, вернее, она не превышает пороговой

чувствительности нуль-индикатора). Поэтому показания потенциометра строго соответствуют напряжению на концах чувствительного элемента термометра, а подводящие провода не оказывают никакого влияния на результат измерения. Это несомненное преимущество компенсационного метода, которое особенно сказывается при измерении низких температур, когда сопротивление подводящих проводов может на порядок (а иногда и на 2–3 порядка) превышать сопротивление чувствительного элемента.

Важно обратить внимание и на принципиальное условие, при котором должны проводиться измерения методом компенсации, а именно — постоянство силы тока в цепях питания термометра и потенциометра. Для этого необходимо, чтобы электродвижущая сила батарей E_1 и E_2 была постоянной за время измерений, по крайней мере в пределах точности определения величин e_x и e_0 . При точных измерениях сопротивления требование стабильности э.д.с. питающих батарей оказывается очень высоким и редко строго выполняется. В таких случаях обычно прибегают к линейной интерполяции измеренных значений e_0 , относя их к тому же моменту времени, что и e_x .

Метод моста

Метод моста рассмотрен ниже на примере схемы одинарного моста (мост Уитстона), которая часто используется при измерении сопротивлений. Схема соединения проводников моста показана на рис. 3.12. Мост состоит из четырех сопротивлений R_A , R_B , R_C и R_D , 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 . Ток в гальванометре отсутствует в том случае, если потенциалы точек 1 и 2 равны между собой. В этом случае сила тока i_1 в плечах R_A и R_C будет одинаковой; также одинаковой будет и сила тока i_1 в плечах R_B и R_D . Условие равенства потенциалов точек 1 и 2 эквивалентно уравнениям

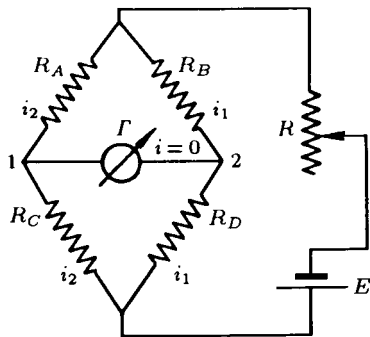


Рис. 3.12. Схема одинарного моста. E — батарея; R — регулировочное сопротивление; R_A , R_B , R_C , R_D — плечи моста

$$R_A \cdot i_2 = R_B \cdot i_1,$$

$$R_C \cdot i_2 = R_D \cdot i_1,$$

откуда

$$\frac{R_A}{R_C} = \frac{R_B}{R_D}$$

или

$$R_A = R_B \cdot \frac{R_C}{R_D}. \quad (3.8)$$

Состояние моста, при котором ток в цепи гальванометра отсутствует, называется равновесным.

Уравнение (3.8) дает возможность вычислять одно из четырех сопротивлений моста (например, R_A), если три остальных известны или же известно одно из них (R_B) и отношение двух других $\left(\frac{R_C}{R_D}\right)$. Это уравнение и применяется для вычисления сопротивления термометра.

Большое преимущество мостовой схемы перед компенсационной состоит в том, что требования к постоянству э.д.с. источника тока могут быть менее жесткими. Если э.д.с. источника тока E изменяется, то это вызывает изменение силы тока в обеих ветвях моста — в плечах $R_A - R_C$ и $R_B - R_D$. При сбалансированном мосте это не приводит к нарушению равновесия, так как электрические потенциалы точек 1 и 2 остаются равными.

Метод моста дает возможность более быстрого измерения температуры по сравнению с методом компенсации. В то время как в методе компенсации заложена необходимость измерения двух величин — e_x и e_0 — для определения сопротивления термометра, в методе моста для получения точного значения сопротивления достаточно одного измерения. Это особенно важно при быстром изменении температуры.

Из принципиальной схемы моста (рис. 3.12) видно, что в его четыре плеча входят не только надлежащим образом подобранные сопротивления, но и все соединяющие их подводящие провода. Влияние подводящих проводов на результат измерений должно быть исключено или сведено до незначительной величины при составлении мостовой схемы. Несколько способов включения термометра сопротивления в схему моста, предусматривающих устранение влияния подводящих проводов, описано в книге [1].

Современные приборы для измерения сопротивления термометра

Варианты использования компенсационной или мостовой схемы для точного измерения сопротивлений чрезвычайно многообразны. Целый ряд потенциометров и мостов постоянного тока описан в книге М.М. Попова "Термометрия и калориметрия" [1]. Описание прибо-

ров следующего поколения (например, потенциометров Р-307, Р-363 и др.) можно найти в специальной литературе.

Традиционные потенциометры и мосты постоянного тока в последнее время вытесняются более точными электроизмерительными приборами. В современных мостах переменного тока, выпускаемых серийно промышленностью, устранение погрешности, связанной с влиянием подводящих проводов, предусмотрено в конструкции прибора. Для этой цели разработаны различные приемы [15, 16]. Так, термометры сопротивления, как и в методе компенсации, включаются по четырехпроводной схеме. Важную роль играет также конструкция подводящих проводов, в качестве которых обычно применяют коаксиальный кабель [4].

Один из первых прецизионных термометрических мостов переменного тока описан в статье [17]. В нем использована принципиальная схема двойного моста Кельвина [4]. В промышленном же исполнении это автоматический семидекадный мост, позволяющий быстро и точно измерять сопротивление термометра.

Прецизионный мост — компаратор постоянного тока, также выпускаемый серийно промышленностью, описан в книге [4]. В нем использован принцип индуктивного делителя. Что же касается подводящих проводов, то влияние их сопротивления на результат измерений, как и в потенциометрах, полностью исключено.

Из приборов, выпускаемых в нашей стране, для прецизионного измерения сопротивления термометров в последние годы успешно используются компараторы сопротивления и компараторы напряжения, выпускаемые ПО «Краснодарский ЗИП».

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

$$A = \frac{R_x - R_N}{R_N},$$

где R_x — измеряемое сопротивление, а R_N — опорное, которое представлено высокоточным магазином сопротивлений. Упрощенная схема прибора приведена на рис. 3.13. Результат измерений представляется внешним прибором — цифровым вольтметром V , показания которого U определяются формулой

$$U = E_N \cdot K \cdot \frac{R_x - R_N}{R_N}, \quad (3.9)$$

где E_N — опорное напряжение, K — коэффициент усиления. Подробности устройства и действия прибора можно найти в его описании [18].

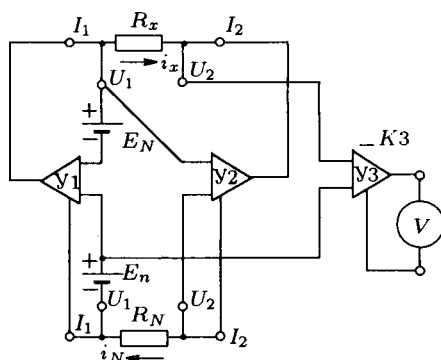


Рис. 3.13. Упрощенная функциональная схема компаратора сопротивлений. У1 — усилитель калибратора напряжений; У2 — основной усилитель; У3 — усилитель масштабного преобразователя с коэффициентом преобразования K ; E_N — опорный источник напряжения; V — внешний цифровой вольтметр; R_N , R_x — компарируемые сопротивления (R_N — образцовое, R_x — проверяемое); I_1 , I_2 — токовые выводы компарируемых сопротивлений; U_1 , U_2 — потенциальные выводы компарируемых сопротивлений; E_n — источник напряжения поправки

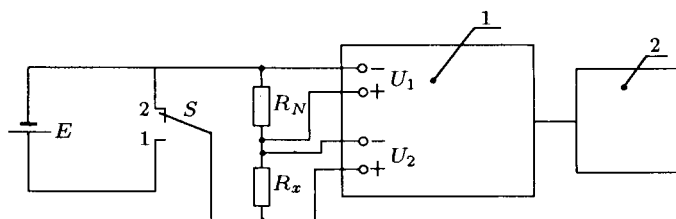


Рис. 3.14. Схема для измерения сопротивлений компаратором напряжения: 1 — измерительный блок; 2 — микровольтметр

Компараторы напряжения Р 3003, Р 3017 и др. предназначены для компарирования, измерения и усиления напряжений. Устройство их представлено детально в соответствующих технических описаниях [19, 20]. Схема измерения сопротивлений компаратором напряжения дана на рис. 3.14. 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 .

Основные факторы, обуславливающие чувствительность термометра сопротивления

При измерении сопротивления термометра методом компенсации непосредственно измеряемой величиной является напряжение e на

концах его чувствительного элемента. Изменение этой величины Δe при изменении температуры термометра на 1°C можно выразить уравнением

$$\Delta e = \alpha R_t i, \quad (3.10)$$

где α — температурный коэффициент сопротивления при данной температуре, i — сила тока, питающего термометр.

Очевидно, что чувствительность термометра определяется величиной Δe .

При измерении сопротивления термометра по мостовой схеме его чувствительность определяется в основном теми же факторами, так как разность потенциалов точек 1 и 2 (см. рис. 3.12) при изменении температуры на 1°C будет определяться изменением напряжения на концах чувствительного элемента термометра, т.е. величиной Δe .

Все сказанное выше справедливо и при измерении сопротивления компараторами, мостами переменного тока и другими электроизмерительными приборами (см. рис. 3.14).

Следует отметить, что в литературе нередко различают дифференциальную чувствительность термометра и чувствительность по напряжению [4]. Под дифференциальной чувствительностью подразумевают величину

$$\frac{1}{R_T} \cdot \frac{dR_T}{dT},$$

которая есть не что иное, как температурный коэффициент сопротивления термометра, изготовленного из данного металла, при температуре T , т.е. α в уравнении (3.10).

Чувствительность по напряжению задается уравнением (3.10); она зависит не только от величины α , но также от измерительного тока и от сопротивления термометра при данной температуре. Именно чувствительность по напряжению и определяет точность измерения температуры.

Рассмотрим в качестве примера, как изменяется чувствительность железородиевого и платинового термометров в области низких температур. Дифференциальная чувствительность платинового термометра сопротивления выше, чем железородиевого во всем интервале от 5 К до 300 К, однако чувствительность по напряжению

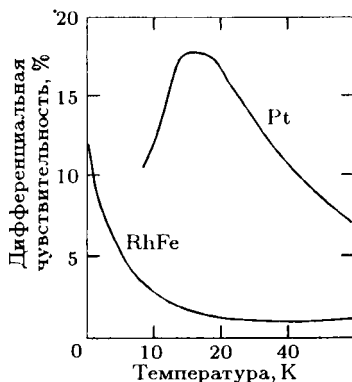


Рис. 3.15. Дифференциальная чувствительность $\left(\frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT}\right)$ для железородиевого сплава и платины [4]

именно в области низких температур — до ~ 20 К — значительно выше для железородиевого термометра при равных значениях R_0 и нагрузке одинаковым током (рис. 3.15 и 3.16). Именно это обстоятельство обеспечивает железородиевым термометрам широкое применение при измерении низких температур. Таким образом, чувствительность термометра по напряжению повышается с увеличением сопротивления R_t и силы тока i , питающего термометр. Но и сопротивление термометра, и ток, проходящий через его чувствительный элемент, целесообразно увеличивать лишь до известного предела, так как при увеличении R_t и i растет перегрев проволоки термометра относительно окружающей среды. Другое препятствие к увеличению R_t состоит в сложности изготовления 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, чем образцовые, и в них значение i может быть больше (нередко до 5 мА).

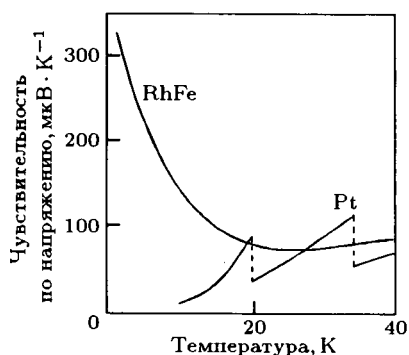


Рис. 3.16. Чувствительность по напряжению dv/dT для железородиевого термометра (см. 2.3) при измерительном токе 0,5 мА и для платинового термометра с $R_0 = 25$ Ом при следующих значениях измерительного тока: 5 мА — ниже 20 К; 2 мА — от 20 до 35 К; 1 мА — выше 35 К [4]

Величина допустимой токовой нагрузки конкретного термометра может быть установлена следующим путем.

Энергия, полученная термометром за единицу времени вследствие прохождения тока, равна

$$q_1 = a \cdot i^2.$$

С другой стороны, энергия, отданная термометром за то же время окружающей среде, составляет

$$q_2 = b \cdot \Delta t,$$

где Δt — перегрев чувствительного элемента термометра относительно среды, b — постоянная величина.

Поскольку термометр бывает нагружен током постоянно, наступает стационарное состояние, при котором

$$q_1 = q_2$$

или

$$\Delta t = c \cdot i^2, \quad (3.11)$$

где c — постоянная величина, равная $\frac{a}{b}$.

Уравнение (3.11) дает возможность определить перегрев термометра Δt при различных значениях 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.

§ 5. ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО СОПРОТИВЛЕНИЮ ПЛАТИНОВОГО ТЕРМОМЕТРА

Платиновый термометр сопротивления может быть применен для измерения температуры в очень широком температурном интервале (от 13,8033 К до температуры затвердевания серебра). Однако зависимость сопротивления платины от температуры не удастся выразить достаточно простой функцией, общей для всей области применения платинового термометра. Как указано выше, по Положению о шкале МТШ-90 в интервалах 13,8033–273,16 К и 273,15–1234,93 К зависимость T от $W_{\text{ст}}$ (или $W_{\text{ст}}$ от T) выражается разными функциями, записанными в форме степенных рядов. Отклонения показаний реального платинового термометра от стандартной функции задаются функцией отклонений, которая также выражается разными уравнениями для двух указанных выше температурных интервалов.

Градуировка рабочего платинового термометра в области низких температур состоит в измерении его сопротивления в тройной точке воды и семи постоянных точках шкалы МТШ-90. По полученным величинам относительного сопротивления $W_T = R_T/R(273,16)$ вычисляют значения семи постоянных коэффициентов в уравнении, выражающем функцию отклонений (см. гл. 2). Отградуированный таким образом термометр может быть использован для измерения международной температуры во всем интервале от 13,8033 до 273,16 К. Расчет температуры состоит в вычислении значения $W_{\text{ст}}$ из измеренной величины W_T с использованием функции отклонений и семи найденных констант и последующем вычислении T_{90} с использованием стандартной функции. Если же рабочий термометр предназначен

для использования лишь на более узком участке низкотемпературного интервала, процедура градуировки может быть упрощена (см. гл. 2. § 9).

Аналогично производится градуировка термометров и расчет температуры в интервале от 273,15 до 1234,93 К. В этом случае термометр градуируют в четырех постоянных точках МТШ-90 (кроме тройной точки воды) и находят четыре постоянных коэффициента в уравнении функции отклонений.

Такой способ градуировки термометров и расчета температуры дает возможность, как отмечено в Положении о МТШ-90, получать значения международной температуры с такой точностью, при которой они отличаются от термодинамических температур на величину, не превышающую погрешность определения последних. Более простые интерполяционные уравнения, которые были использованы в шкалах МТШ-27, МПТШ-48 и МПТШ-68, не обеспечивали такой точности. Тем не менее и в этих случаях отклонения международных температур от термодинамических были относительно невелики. Величины этих отклонений тщательно проанализированы в метрологической литературе и на большей части интервала, в котором используется Международная шкала (кроме области наиболее высоких температур), не превышают нескольких сотых кельвина [8, 21].

Интересно отметить, что при построении шкал МТШ-27 и МПТШ-48 для выражения зависимости сопротивления платинового термометра от температуры $t^{\circ}\text{C}$ в интервале 0–630 $^{\circ}\text{C}$ было использовано квадратное уравнение

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2) \quad (3.12)$$

(в МПТШ-68 за основу было принято такое же уравнение, но к рассчитанным значениям температуры вводилась небольшая поправка [8]). Как показано в книге [22], уравнение (3.12) может быть заменено эквивалентным ему уравнением

$$t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_t}{R_0} - 1 \right) + \delta \frac{t}{100} \left(\frac{t}{100} - 1 \right), \quad (3.13)$$

где α — средний температурный коэффициент сопротивления в интервале 0–100 $^{\circ}\text{C}$; δ — константа, связанная с постоянными A и B формулой

$$\delta = -\frac{B \cdot 10^4}{A + 100B}.$$

Нетрудно видеть, что первый член в уравнении (3.13) есть не что иное, как условная платиновая температура θ_{Pt} (см. гл. 2, § 4), т.е.

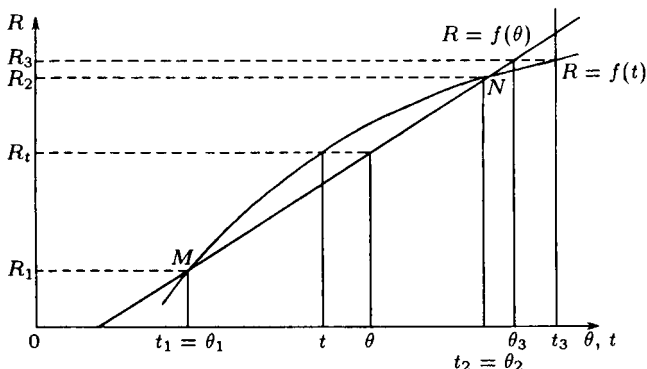


Рис. 3.17. Температура по Международной шкале и платиновая температура

температура, измеряемая платиновым термометром в предположении линейной зависимости его сопротивления от температуры.

Член $\delta \cdot \frac{t}{100} \left(\frac{t}{100} - 1 \right)$ в уравнении (3.13) можно рассматривать как поправку, которую необходимо ввести к условной платиновой температуре, чтобы получить температуру по МТШ-27 или МПТШ-48. В точках 0°C и 100°C эта поправка, естественно, равна нулю. В интервале $0-100^\circ\text{C}$ поправка отрицательна, так как постоянная δ — положительная величина (для чистой платины $\delta \approx 1,5 \text{ град}^{-1}$), а значение $\frac{t}{100} - 1$ от 0°C до 100°C отрицательно. Иначе говоря, в этом интервале температура t ниже платиновой температуры θ_{Pt} . Как видно из уравнения (3.13), расхождение t и θ_{Pt} между 0°C и 100°C достигает наибольшего значения ($\approx 0,4^\circ$) при $t = 50^\circ\text{C}$. Выше 100°C поправка становится положительной, т.е. температура t по Международной шкале в этой области выше платиновой температуры θ_{Pt} . Наглядное представление о взаимосвязи между t и θ_{Pt} можно получить из рис. 3.17, на котором сопротивление термометра представлено как функция платиновой температуры θ_{Pt} (прямая линия) и температуры по Международной шкале МТШ-27 или МПТШ-48 (парабола в соответствии с уравнением 3.12). Это соотношение между международной температурой и θ_{Pt} приблизительно сохраняется и для современного варианта температурной шкалы, МТШ-90, поскольку расхождения между МТШ-90 и предыдущими шкалами в интервале от 0°C до 100°C , как правило, не превышают $0,01^\circ\text{C}$ [8, 21].

§ 6. ТЕРМИСТОРЫ

Для измерения температуры нередко применяют полупроводниковые термочувствительные сопротивления или термисторы (“термочувствительные резисторы”). Термисторы обычно представляют

собой маленькие шарики, диски или стержни, полученные путем спекания нестехиометрических смесей окислов, например, NiO , Mn_2O_3 и Co_2O_3 или NiO и Mn_3O_4 [23], и имеют поэтому низкую электропроводность.

Зависимость сопротивления термистора от температуры в не очень широком температурном интервале может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$R_T = R_0 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (3.14)$$

где B — постоянная; R_0 — сопротивление при T_0 [24]. Из этого уравнения следует, что температурный коэффициент сопротивления термистора α и значение постоянной B связаны соотношением

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} = -\frac{B}{T^2}. \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.15) видно, что в отличие от термометров сопротивления, изготовленных из металлической проволоки, термисторы имеют отрицательный температурный коэффициент, который быстро возрастает при понижении температуры.

Величина B для различных термисторов может сильно варьировать. Наиболее распространенные термисторы, предназначенные для измерения средних температур, характеризуются значением B , лежащим обычно в пределах 2000–7200 К, что соответствует температурному коэффициенту сопротивления от 2 до 8% на 1 К при комнатной температуре. Это в несколько раз выше, чем температурный коэффициент сопротивления металлов, составляющий лишь около 0,4–0,6% на 1 К (см. § 1 настоящей главы). Высокая термометрическая чувствительность термисторов является их основным преимуществом перед термометрами сопротивления с чувствительным элементом из металлической проволоки.

Номинальное сопротивление термисторов при 20°C сильно различается в зависимости от их типа и назначения, но обычно находится в пределах от 1 до 30 кОм [25]. Большое сопротивление термистора практически полностью снимает проблему подводящих проводов, сопротивление которых, как правило, можно считать незначительным по сравнению с измеряемой величиной R . Это особенно важно при измерении сопротивления термистора по мостовой схеме (см. § 4 настоящей главы).

Термисторы могут применяться в весьма широком интервале температур — от 4 до 1000 К, а иногда и несколько выше. Однако из-за

большого температурного коэффициента область применения каждого типа термисторов сравнительно невелика. Так, термисторы, рассчитанные на применение в интервале средних температур (например, от -60 до $+100^{\circ}\text{C}$), не могут применяться при низких температурах, поскольку уже при температуре жидкого азота они практически становятся изоляторами.

Чаще всего термисторы применяют в температурном диапазоне $170\text{--}570\text{ K}$ (от -100°C до $+300^{\circ}\text{C}$). Наиболее распространенные в нашей стране типы термисторов (КМТ-1, ММТ-1, КМТ-4, ММТ-4 и др.) обычно предназначены для интервала от -60°C до $+125^{\circ}\text{C}$ [25]. Низкотемпературные термисторы с целью понижения величины B делают из нестехиометрических окислов железа. Их чувствительность особенно высока: до 15% на 1 K при $\sim 20\text{ K}$ и до 300% на 1 K при температуре жидкого гелия [4, 26]. Ниже 4,2 K применение этих термисторов затруднительно.

При температурах выше 300°C используют термисторы, изготовленные из смеси окислов редкоземельных элементов. Верхняя граница рабочего интервала таких термисторов составляет около 1000 K [4]. При еще более высоких температурах применяют термисторы на основе ZrO_2 или же керамические термометры, изготовленные из стекловидных окислов (Al_2O_3 , BeO и др.), являющихся при комнатных температурах изоляторами [4, 27].

Важнейшей характеристикой термисторов является уровень их стабильности. Сопротивление термисторов систематически меняется со временем, в связи с чем воспроизводимость их показаний невысока. Стабильность термисторов заметно повышается после их искусственного старения (продолжительный прогрев при повышенной температуре), но все же, как правило, остается недостаточной для прецизионных измерений. Так, воспроизводимость серийных термисторов, выпускаемых в странах СНГ, даже после старения в течение длительного времени составляет $\pm 0,2\text{ K}$ в температурном диапазоне от -40°C до $+180^{\circ}\text{C}$ [25]. По полученным в НБС США данным, для достижения наилучшей стабильности термисторы, предназначенные для измерения температур, близких к комнатным, следует подвергать старению, выдерживая их в течение трех месяцев при максимальной рабочей температуре [4, 24, 28].

В наиболее благоприятных случаях у некоторых типов термисторов при измерении температуры до 60°C дрейф не превышал $0,001\text{ K}$ за 100 дней [4, 24]. Но уже при 100°C показания термисторов воспроизводятся обычно не лучше, чем до $\pm 0,01^{\circ}$. При высоких и низких температурах воспроизводимость показаний термисторов становится еще хуже.

В некоторых случаях воспроизводимость показаний значительно улучшается, если периодически менять направление тока в термисто-

ре. Такой способ был успешно применен при измерении термистором температуры калориметра (около 25°C) [29].

Невысокая стабильность термисторов, разумеется, препятствует их широкому применению для измерения температуры. Тем не менее благодаря своей доступности и дешевизне термисторы довольно 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") термисторы, обладающие несколько большей стабильностью.

Термическая инертность термисторов, как правило, очень мала. Так, для бусинок диаметром 0,5 мм, покрытого изоляцией, постоянная времени даже в спокойном воздухе составляет всего 0,3 с [25].

В калориметрии применение термисторов целесообразно прежде всего в тех случаях, когда высокая термометрическая чувствительность важнее, чем недостаточная воспроизводимость показаний. Это прежде всего измерение температуры калориметра при очень малых тепловых эффектах, контроль температуры изотермической оболочки, а также использование в устройствах для автоматического регулирования температуры. Благодаря малым габаритам термисторы нетрудно разместить в любых приборах. В некоторых случаях (например, [29]) термисторы были успешно применены и в калориметрах, предназначенных для определения теплот сгорания.

§ 7. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ В КАЛОРИМЕТРИИ

Особенности температурных измерений в калориметрических опытах

Широкое применение термометров сопротивления в современной калориметрии объясняется прежде всего характерной для них высокой точностью измерения температуры и надежностью в работе. Можно без преувеличения сказать, что в прецизионных калориметрах термометры сопротивления используются чаще каких-либо других температурных датчиков.

Чувствительность термометра может варьировать в очень широких пределах в зависимости от его сопротивления, температурного коэффициента сопротивления и силы измерительного тока (§ 4 настоящей главы). В калориметрических работах, как правило, приходится принимать меры к обеспечению возможно более высокой чувствительности термометра. При нагрузке предельно допустимым

током и использовании высокочувствительных измерительных приборов можно измерять температуру термометром сопротивления с воспроизводимостью показаний $\pm 0,0001^\circ\text{C}$, а иногда даже несколько точнее. Это позволяет измерять разность температур в калориметрическом опыте с большей точностью, чем, например, при использовании ртутных термометров. Кроме того, очень существенно, что 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 должна быть вычислена по значению сопротивления; термометр же необходимо предварительно градуировать. К счастью, в очень многих калориметрических измерениях эти неудобства отпадают. Сюда относятся прежде всего практически все измерения теплот реакций, которые почти всегда проводятся упомянутым выше сравнительным методом. В таких случаях при проведении в калориметре изучаемой реакции измеряют начальное R_1 и конечное R_2 сопротивления термометра, а градуировку калориметра проводят так, чтобы начальное R_1^* и конечное R_2^* сопротивления были приблизительно такими же. В том случае, если $R_1^* = R_1$ и $R_2^* = R_2$, измеряемое количество энергии Q_x равно известному количеству энергии Q^* , полученному калориметром при его градуировке.

Разумеется, добиться строгого равенства начальных и конечных сопротивлений термометра в калориметрических опытах практически невозможно, но в этом и нет необходимости. Важно, чтобы можно было считать температурный коэффициент сопротивления постоянной величиной в этих опытах, а изменение температуры — пропорциональным изменению сопротивления. Тогда уравнение для вычисления Q_x

$$\frac{Q_x}{Q^*} = \frac{\Delta t}{\Delta t^*}$$

переходит в

$$\frac{Q_x}{Q^*} = \frac{\Delta R}{\Delta R^*}.$$

Это значит, что при вычислении неизвестного количества энергии можно пользоваться не величинами изменения температуры, а пропорциональными им величинами изменения сопротивления. Иначе говоря, изменение температуры в таких опытах измеряется в условных единицах (омах).

Разумеется, считать, что изменение температуры Δt пропорционально изменению сопротивления ΔR , можно лишь в том случае,

если начальная и конечная температуры варьируют в небольших пределах, поскольку в действительности для большинства металлов зависимость t от R близка к квадратичной. Вопрос о том, каков допустимый предел отклонений, должен решаться отдельно для каждого типа термометров. Например, для платинового термометра в интервале 0–100°C величина α изменяется не более чем на 0,04% при изменении температуры на 1°C. Следовательно, при заданной погрешности измерений $< 0,01\%$ и подъеме температуры на 1°C температурные интервалы в калориметрических опытах могут быть сдвинуты не более, чем на 0,25°. Это требование, как правило, легко выполнимо. Однако при использовании термисторов из-за быстрого изменения их температурного коэффициента сопротивления величины R и R^* должны быть более близкими.

Многие калориметрические измерения по своему характеру требуют, чтобы подъем температуры в опыте был измерен в градусах Международной температурной шкалы, а не в условных единицах. Сюда относятся, например, многочисленные измерения истинной теплоемкости в широком интервале температур. Для них калориметрические термометры должны быть обязательно проградуированы в МТШ-90 описанным выше способом (см. § 5 настоящей главы).

Примеры устройства калориметрических термометров сопротивления

Форма, размеры и конструкция калориметрических термометров сопротивления чрезвычайно разнообразны, что определяется разнообразием калориметрических задач. Чувствительный элемент термометра — металлическая проволока с четырьмя подводными 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. Если калориметр предназначен для использования при невысоких температурах (до 100°C), изоляторами могут быть бакелит, БФ-2 или эпоксидная смола. При более высоких температурах в качестве изоляторов применяют слюду, корунд, фарфор и др. Такие термометры имеют небольшую термическую инертность, но стабильность их обычно невысока из-за жесткого крепления чувствительного элемента и невозможности снять механические натяжения отжигом. Кроме того, 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.

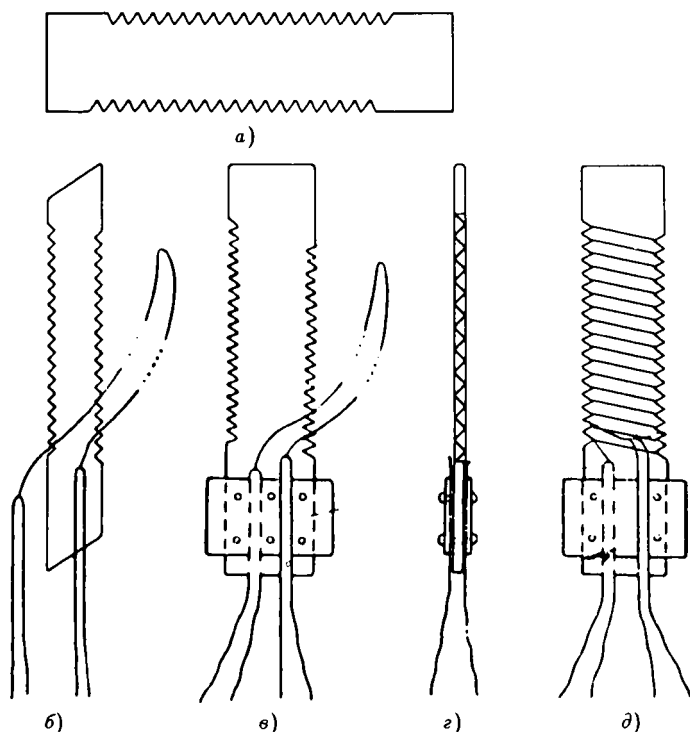


Рис. 3.18. Схема изготовления плоского калориметрического термометра сопротивления

Устройство переносных термометров может сильно различаться, но для калориметрического термометра очень важно, чтобы его термическая инертность была небольшой. Поэтому чувствительный элемент термометра стремятся расположить таким образом, чтобы он находился как можно ближе к чехлу термометра и имел хороший тепловой контакт с его стенками. В некоторых случаях чувствительный элемент переносного термометра вообще не заключают в чехол, а покрывают проволоку водоотталкивающим лаком или эмалью. Важнейшее значение для таких термометров имеет качество изоляционного покрытия. Термическая инертность термометров такого типа очень мала, однако их показания могут быть не вполне стабильными вследствие жесткого крепления чувствительного элемента в слое твердого лака. Но в большинстве случаев чувствительный элемент термометра, размещенный на каком-либо каркасе, заключают в металлический чехол (обычно медный). Для уменьшения термической инертности калориметрический термометр нередко делают плоским. Один из таких термометров описан в книге [1] (см. рис. 3.18). В ка-

честве каркаса для такого термометра используют плоскую слюдяную пластинку, на краях которой вырезаны зубцы для укрепления проволоки. Отожженная платиновая проволока бифилярно наматывается на пластинку. Для электрической изоляции чувствительного элемента его закрывают с обеих сторон еще двумя тонкими слюдяными пластинками, после чего плотно вставляют в плоский защитный металлический чехол. Четыре подводящих провода предварительно укрепляют в слюдяной манжетке, как показано на рис. 3.18.

Плоский термометр имеет небольшую термическую инертность, но воспроизводимость его показаний значительно ниже, чем у образцовых термометров. Это связано с резкими изгибами проволоки чувствительного элемента на краях слюдяной пластинки и с возникающими по этой причине механическими натяжениями.

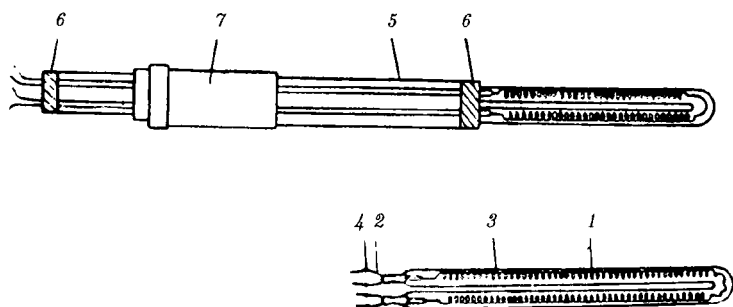


Рис. 3.19. Калориметрический термометр сопротивления с чувствительным элементом в U-образной трубке. 1 — чувствительный элемент; 2 — платиновые подводящие провода; 3 — U-образная трубка; 4 — спаи с медными подводящими проводами; 5 — защитная трубка; 6 — пробки; 7 — втулка

Более стабильны калориметрические термометры, в которых механические натяжения проволоки сведены до минимума. Обычно это достигается тем, что проволоку чувствительного элемента свивают в спираль и располагают свободно внутри защитного чехла. Один из калориметров этого типа изображен на рис. 3.19. Его чувствительный элемент представляет собой платиновую проволоку ($d = 0,05$ мм), свитую в тонкую спираль. Внешний диаметр спирали 1,3–1,5 мм, длина около 75 мм, сопротивление при 25°C около 50 Ом. К концам чувствительного элемента приварены четыре вывода из более толстой платиновой проволоки. Чувствительный элемент вместе с токоподводами помещен в тонкостенную U-образную трубку из стекла пирекс с внутренним диаметром 1,6–1,8 мм. Герметизация термометра достигается пропаиванием платиновых токоподводов через сте-

кло. К концам платиновых токоподводов припаивают медные подводящие провода, которые присоединяют к измерительной схеме. Для уменьшения термической инертности термометр наполняют гелием до давления 25–40 кПа.

Описанный термометр был применен в водяных калориметрах, предназначенных для измерений энергий сгорания. Поэтому места спаев платиновых и медных проводов для предохранения от воды помещены в защитную стеклянную трубку, оба конца которой залиты пиццином. Для фиксирования положения термометра в калориметре служит втулка 7. Такой термометр имеет высокую воспроизводимость показаний и в то же время обладает небольшой термической инертностью. Недостатком его является небольшая механическая прочность *U*-образной стеклянной трубки, вследствие чего работа с ним требует особой аккуратности.

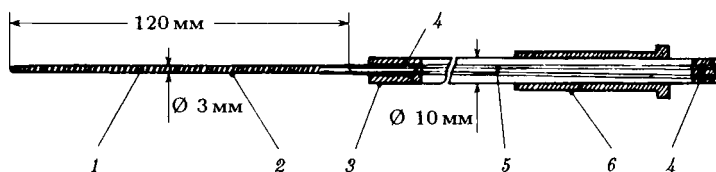


Рис. 3.20. Калориметрический термометр сопротивления с чувствительным элементом в стеклянном капилляре. 1 — чувствительный элемент; 2 — стеклянный капилляр; 3 — защитная стеклянная трубка; 4 — пиццин; 5 — медные токоподводящие провода диаметром 0,5 мм; 6 — эбонитовая втулка

Термометр сопротивления, изображенный на рис. 3.20, во многом сходен с описанным выше, но проще в изготовлении. Его чувствительным элементом служит медная проволока в эмалевой изоляции ($d = 0,06$ мм), свитая бифилярно в спираль. К каждому из концов спирали припаяно по два медных токоподводящих провода ($d = 0,5$ мм). Спираль помещена в запаянный с одной стороны стеклянный капилляр. Второй конец капилляра и выходящие из него подводящие провода вставлены в защитную стеклянную трубку, оба конца которой залиты пиццином или менделеевской замазкой. Для фиксирования положения термометра на эту трубку плотно надета эбонитовая втулка. Сопротивление термометра при 25° составляет 50 Ом, постоянная времени $\tau \approx 1$ с.

Этот термометр также обычно используют для измерения энергий сгорания в водяном калориметре с изотермической оболочкой. Для измерения подъема температуры в опыте термометр включают в мостовую схему (рис. 3.21). Три других плеча моста: R_a , R_b и R_c — изготовлены из манганиновой проволоки и смонтированы на медном

стержне, который помещен в герметичный чехол. Во время калориметрического опыта этот стержень погружается в термостатированную оболочку калориметра; таким образом, сопротивления R_a , R_b и R_c поддерживаются постоянными с высокой точностью. Для удобства измерений сопротивления R_a и R_b делают равными (~ 16 Ом), плечо R_c имеет сопротивление $\sim 51,9$ Ом. Для балансировки моста к R_c присоединен параллельно магазин сопротивлений R_M . Мостовая схема питается током 20 мА, при этом сила тока в термометре составляет 5 мА. Нуль-прибором служит микровольт-микроамперметр $\Phi-116/1$.

Чувствительность схемы составляет $8 \cdot 10^{-6}$ Ом на деление шкалы нуль-прибора, что соответствует приблизительно $4 \cdot 10^{-5}^\circ\text{C}$ [30].

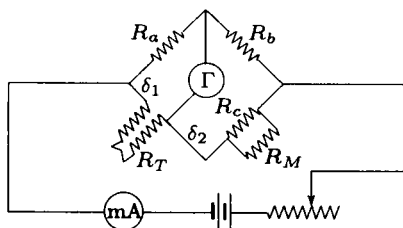


Рис. 3.21. Мостовая схема измерения температуры калориметрическим термометром

Некоторое неудобство представляет необходимость вычисления R термометра по показаниям R_M , но это неудобство вполне окупается простотой и высокой чувствительностью схемы. Обычно значения R_T , соответствующие R_M , сводят в таблицу.

Иногда в калориметрах, предназначенных для измерения теплот реакций, применяют платиновые или медные термометры сопротивления, выпускаемые серийно промышленностью. Эти термометры весьма разнообразны по устройству и внешнему оформлению (см. [31]). Общими чертами для них являются относительно высокая масса, высокая прочность и связанная с этим довольно большая термическая инертность. Последнее обстоятельство серьезно препятствует широкому использованию в калориметрии термометров промышленного изготовления. Тем не менее в некоторых типах калориметров, производящихся серийно, все же используются такие термометры. Например, в калориметре В-08М, выпускаемом в Алма-Ате, для измерения температуры служит термометр ТСП-1 Луцкого приборостроительного завода.

В тех случаях, когда необходимы особенно высокая точность измерения температуры в Международной шкале и строгая воспроизводимость показаний термометра, в калориметрии применяются термометры сопротивления, очень напоминающие по устройству образцовые. Один из таких термометров, изготовленных в лаборатории термохимии МГУ и использованных при измерении низкотемпературной теплоемкости, изображен на рис. 3.22. Чувствительный элемент термометра (платиновая проволока, предварительно свитая в

тонкую спираль), укладывается бифилярно на кварцевом геликоидальном каркасе. Каркас заканчивается манжеткой с четырьмя отверстиями, через которые проходят четыре вывода из платиновой проволоки диаметром 0,2–0,3 мм. Каркас с чувствительным элементом вставляется в металлический (медный или платиновый) защитный чехол, внутренняя поверхность которого покрыта изоляционным лаком. К защитному чехлу приварена короткая стеклянная трубка. После установки каркаса в чехол стекло осторожно разогревается и трубка заплавляется наглухо, причем четыре платиновые вывода пропаиваются через стекло. Через металлический капилляр, имеющийся на другом конце чехла, проводятся откачка воздуха из чехла и заполнение его гелием, затем капилляр пережимается и его конец запаивается.

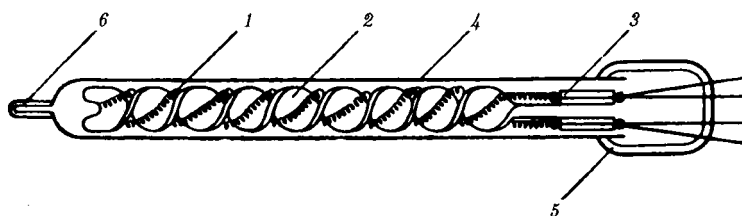


Рис. 3.22. Герметичный калориметрический термометр сопротивления на геликоидальном каркасе. 1 — спираль из платиновой проволоки; 2 — геликоидальный кварцевый каркас; 3 — манжетка для укрепления проводов; 4 — медная трубка, покрытая изнутри слоем изоляционного лака; 5 — стекло; 6 — капилляр

Чувствительный элемент термометра и выводы делают обычно из такой же чистой платины, какая применяется для изготовления образцовых термометров. В ходе изготовления термометра проволока чувствительного элемента тщательно промывается для удаления поверхностных загрязнений и подвергается отжигу. Такой термометр по воспроизводимости показаний и надежности измерений температуры не отличается от образцового.

Градуировка термометра и вычисление температуры проводятся совершенно так же, как и в случае образцового термометра (см. выше). К числу недостатков такого термометра надо отнести сложность изготовления и градуировки, а также несколько большую термическую инертность, чем у других калориметрических термометров.

Для измерения теплоемкостей и теплот фазовых переходов могут успешно применяться платиновые и железородиевые термометры сопротивления, выпускаемые Институтом физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ): ТСПН-5, ТСРЖН-1 и др. Различные марки термометров, изготавливаемых во ВНИИФТРИ,

несколько отличаются по номинальному сопротивлению при 0°C , габаритам, массе, диапазону измерений и точности. Общими чертами являются относительно низкая доверительная погрешность измерения, высокая стабильность показаний и малые размеры. Все эти термометры при их выпуске проходят градуировку в Международной температурной шкале МТШ-90.

Помимо измерения подъема температуры в калориметрическом опыте термометры сопротивления часто используются для регулирования температуры изотермических и адиабатических оболочек калориметра. Схемы термостатирования, в которых температурным датчиком является термометр сопротивления, весьма разнообразны. Одна из таких схем приведена в работе [32]. Более точная схема термостатирования оболочки водяного калориметра, обеспечивающая постоянство температуры в пределах $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}$, описана в статье [33].

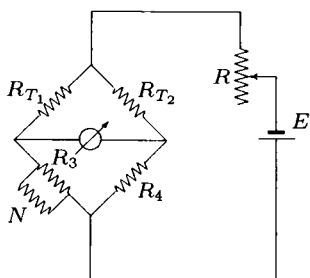


Рис. 3.23. Схема включения двух термометров сопротивления для контроля равенства температур. R_{T_1} и R_{T_2} — термометры калориметра и оболочки; R_3 и R_4 — постоянные сопротивления; N — магазин сопротивлений; E — батарея

При регулировании температуры адиабатической оболочки, когда необходимо поддерживать ее равной температуре калориметра в течение всего опыта, требуется одновременное наблюдение за температурой калориметра и температурой оболочки (или за их разностью). Для этого необходимо иметь два термометра сопротивления. Часто при регулировании температуры адиабатической оболочки термометры сопротивления калориметра и оболочки включают в мостовую схему как два соседних плеча моста (так называемая схема болометра). Такая схема (рис. 3.23) позволяет непосредственно измерять разность температур калориметра и оболочки. R_{T_1} и R_{T_2} в этой схеме — термометры сопротивления калориметра и оболочки.

Двумя другими плечами моста служат постоянные сопротивления R_3 и R_4 , к одному из которых подключен параллельно магазин сопротивлений N . Когда температуры калориметра и оболочки равны ($T_1 = T_2$), мост приводится в равновесное состояние подбором параллельного сопротивления R_N на магазине N . При равновесном состоянии моста имеет место соотношение

$$\frac{R_{T_1}}{R_{T_2}} = \frac{R_B}{R_4}, \quad \text{где} \quad R_B = \frac{R_3 R_N}{R_3 + R_N}.$$

Сопротивление R_N после того как мост сбалансирован, остается постоянным, поэтому равновесие моста нарушается лишь в том случае,

если изменяется отношение R_{T_1}/R_{T_2} . Это происходит вследствие изменений температуры оболочки, или температуры калориметра, или и той и другой одновременно, т.е. если изменяется одно из сопротивлений: или R_{T_1} , или R_{T_2} , или сразу оба. Отношение R_{T_1}/R_{T_2} 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 $T_1 = T_2$ (адиабатические условия не нарушаются). В этом случае оба сопротивления изменяются на одну и ту же долю своей первоначальной величины и их отношение остается постоянным.

Это справедливо, разумеется, лишь в том случае, если температурный коэффициент сопротивления термометров одинаков. Для того, чтобы это условие было выполнено, термометры калориметра и оболочки, применяемые в описанной схеме (рис. 3.23), должны быть по возможности идентичными. Их делают всегда из проволоки одного и того же сорта (лучше из одной катушки) и придерживаются одинаковых приемов при их изготовлении.

При контроле адиабатных условий с помощью мостовой схемы ведутся наблюдения за показаниями гальванометра и температура оболочки в течение всего опыта изменяется таким образом, чтобы указатель нуль-инструмента не отклонялся от нулевого положения. Если применяется прибор высокой чувствительности, с помощью мостовой схемы нетрудно обнаружить разность температур калориметра и оболочки около $0,0001^\circ\text{C}$.

Одна из схем автоматического регулирования температуры адиабатической оболочки описана в статье [34].

Литература

1. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
2. MARTIN D.Z. // *Canad. J. Phys.* 1962. V. 40. P. 1166.
3. WHITE G.K., WOODS S.B. *Rev. Scient. Instrum.* 1957. V. 28. P. 638.
4. Куинн Т. Температура. М. 1985.
5. RUSBY R.L. *Temperature-75*. 1975. P. 125.
6. BLACKMORE J.S., SCHULTZ J.M., MYERS J.W. // *Rev. Scient. Instrum.* 1962. V. 33. P. 545.
7. Supplementary Information for the ITS-90. International Bureau of Weights and Measures: Pavillon de Breteuil, F-92312, Sèvres, France, 1990.
8. Международная практическая температурная шкала 1968 (МПТШ-68) М., 1976.
9. Исследования в области тепловых и температурных измерений: Труды институтов Комитета. Вып. 63 (123). М.; Л., 1962. С. 151.
10. Бриллиантов Н.А., Линьков В.И., Стрелков П.Г. Температурные измерения: Труды МГИМИП. 1950. Вып. 3. С. 3.
11. BARBER C.R. // *J. Scient. Instrum.* 1950. V. 27. P. 47.
12. CURTIS D.J. // *Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry*. 1972. V. 4. Part 2. S. 951.

13. EVANS J.P., BURNS G.W. // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1962. V. 3. Part 1. P. 313.
14. GUANG L., HONGTU T. // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1982. V. 5. P. 783.
15. GUTKOSKY R.D. // J. Res. NBS. 1970. V. 74 C. P. 15.
16. GUTKOSKY R.D. // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1982. V. 5. P. 711.
17. HILL J.J., MILLER A.P. // Proc. IEE. 1963. V. 110. P. 453.
18. Компаратор сопротивлений Р346. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ПО "Краснодарский ЗИП". Краснодар, 1987.
19. Компаратор напряжений Р3003. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ПО "Краснодарский ЗИП". Краснодар, 1988.
20. Компаратор напряжений Р3017. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ПО "Краснодарский ЗИП". Краснодар, 1988.
21. MCGLASHAN M.L. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) // J. Chem. Thermodynamics. 1990. V. 22. P. 653.
22. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964.
23. SACHSE H.B. Semi-conducting Temperature Sensors and their Applications. L., 1975.
24. WOOD S.D., MANGUM B.W., FILIBEN J.J., TILLET S.B. // J. Res. NBS. 1978. V. 83. P. 247.
25. ГЕРАЩЕНКО О.А., ГОРДОВ А.Н., ЕРЕМИНА А.К. и др. // Температурные измерения. Киев. 1989.
26. SACHSE H.B. Measurement of low temperatures with thermistors // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1962. V. 3. Part 2, P. 347.
27. ANDERSON A.R., STICKNEY T.M. The use of ceramic resistance thermometers as temperature standards above 2300 K // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1962. V. 3. Part 2, P. 361.
28. ZURBACHEN J.H., CASE D.A. // Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry. 1982. V. 5. P.889.
29. ГАДЖИЕВ С.Н., АГАРУНОВ М.Я., ШАРИФОВ К.А. // Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. С. 897.
30. СКУРАТОВ С.М., ГОРОШКО Н.Н. // Измерительная техника. 1964. № 2. С. 6.
31. Приборы и средства автоматизации. Ч. 1. Приборы для измерения и регулирования температуры (Каталог). М., 1988.
32. АХАЧИНСКИЙ В.В., МАШИРЕВ В.П. // Приборы и техн. эксперим. 1958. № 5. С. 94.
33. ЛАВУТ Э.Г., ТИМОФЕЕВ Б.И., ЧЕЛОВСКАЯ Н.В., ЮЛДАШЕВА В.М. // Журн. физ. хим. 1986. Т. 60. С. 2902.
34. ВОСКОВОЙНИКОВ М.И., КУВАНЦЕВ А.П., ПРОХОРОВ В.А. // Журн. физ. хим. 1958. Т. 32. С. 460.

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Термопары — чрезвычайно распространенные приборы для измерения температуры и в промышленности, и в научных лабораториях. Температурный диапазон применения термопар достаточно широк — от сверхнизких температур (1 К) до весьма высоких (3000 К), что обеспечивается большим разнообразием применяемых термоэлектродных материалов.

Широкому использованию термопар немало способствуют их особенности: простота изготовления, возможность размещения в труднодоступных участках, в том числе и на поверхности тел, очень малая термическая инертность, возможность прямого измерения разности температур и др. При соединении термопар в термобатарей может быть достигнута очень высокая чувствительность температурных измерений.

Термопара платинородий (10%) — платина продолжительное время занимала особое положение в термометрии, так как в соответствии с Положениями о шкалах МТШ-27, МПТШ-48 и МПТШ-68 служила эталонным инструментом для измерения международной температуры в интервале от $\sim 630^{\circ}\text{C}$ до точки затвердевания золота. Лишь после вступления в силу Положения о Международной шкале 1990 г. этот интервал был поделен на 2 части: ниже точки затвердевания серебра ($961,78^{\circ}\text{C}$) эталонным прибором для измерения температуры стал платиновый термометр сопротивления, а выше — оптический пирометр (см. гл. 2). Это изменение, конечно, вовсе не означает, что платинородий — платиновая термопара — более не может быть применена для измерения международной температуры: она лишь перестала быть эталонным прибором. Зависимость электродвижущей силы этой термопары от температуры и способы ее градуировки рассмотрены ниже.

В калориметрии термопары часто применяются для измерения температуры калориметров, разности температур двух калориметрических систем, калориметра и изотермической оболочки, как датчики в различных схемах автоматического поддержания температурного режима и т.д. После термометров сопротивления термопары,

безусловно, являются самыми распространенными температурными датчиками в прецизионных калориметрических системах. Использование термопар в калориметрии описано в § 8 настоящей главы.

§ 2. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

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.

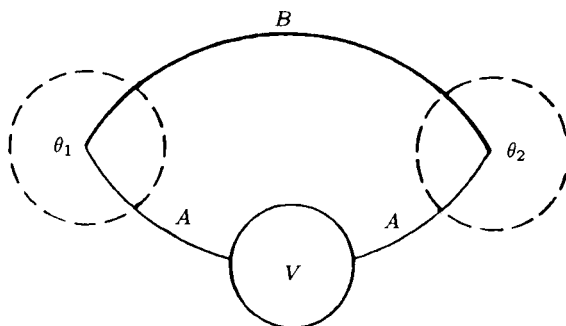


Рис. 4.1. Эффект Зеебека

Эффект Зеебека состоит в том, что в электрической цепи, состоящей из двух разнородных проводников, возникает электродвижущая сила (называемая термоэлектродвижущей силой, или т.э.д.с.), если контакты этих проводников находятся при разных температурах. В замкнутой цепи при этом появляется электрический ток (рис. 4.1). В небольшом интервале температур т.э.д.с. пропорциональна разности температур спаев ΔT и коэффициенту т.э.д.с. α , где

$$\alpha = \frac{dE}{dT}.$$

Коэффициент α зависит как от материала термоэлектродов, так и от температуры.

Для практических целей удобно определять коэффициент т.э.д.с. различных проводников по отношению к какому-либо одному проводнику, принятому за эталон. В качестве такого эталонного, или “нормального”, проводника обычно принимают платину. Значения

Таблица 4.1

Свойства наиболее распространенных термоэлектродных материалов (приведено значение dE/dT относительно платины при 25°C; знак этой величины соответствует заряду в побочном спае)

Материал	dE/dT , мкВ/К	Предельная температура использования в термопарах, °C	Температура плавления, °C
Алюмель (95% Ni, 5% (Al, Si, Co, Mn))	-(10,2-13,8)	1250	1450
Железо	18,0	800	1528
Константан (52% Cu-48% Ni)	-35,0	800	1220
Копель (55% Cu-45% Ni)	-40,0	800	1250
Медь	7,6	600	1083
Нихром (80% Ni, 20% Cr)	15-25	1100	1500
Никель	-(15,0-15,4)	1100	1455
Платина	0,00	1600	1779
Платинородий (87% Pt-13% Rh)	6,46	1600	1860
Платинородий (90% Pt-10% Rh)	13,0	1200	1850
Серебро	7,2	700	961
Хромель (89% Ni-9,8% Cr- 1% Fe-0,2% Mn)	21,1-31,3	1250	1450
Золотопалладий (60% Au-30% Pd- 10% Pt)	-23,1	1300	1430

α некоторых металлов и сплавов относительно платины представлены в табл. 4.1. Более подробные таблицы имеются в справочниках, например [1, 2].

Можно установить и абсолютный удельный коэффициент термоэдс проводника, если измерить его т.э.д.с., когда он находится в паре с "абсолютным" термоэлектродом, т.е. не обладающим термоэлектрическими эффектами. Таким "абсолютным" термоэлектродом может быть любой сверхпроводник. Поскольку работа со сверхпроводниками затруднительна, на практике абсолютные коэффициенты т.э.д.с.

находят косвенным путем, через теплоты Пельтье или Томсона.

Эффект Пельтье возникает в том случае, если электрический ток протекает через спай двух различных проводников. Он состоит в том, что в месте контакта выделяется или поглощается (в зависимости от направления тока) некоторое количество теплоты (Q_π), пропорциональное силе тока. Величина Q_π за единицу времени определяется уравнением

$$Q_\pi = \pi_{AB} \cdot i. \quad (4.1)$$

Коэффициент Пельтье π зависит от свойств проводников A и B и для каждой пары проводников может быть определен экспериментально из уравнения (4.1). Теплота Пельтье Q_π для большинства термопар из чистых металлов и сплавов намного меньше джоулевой теплоты. Однако при надлежащем выборе проводников эффект Пельтье можно использовать и для охлаждения. Отметим, что это явление используется в упомянутых выше теплопроводящих калориметрах типа Кальве.

Эффект Томсона состоит в выделении или поглощении теплоты в однородном проводнике при наличии в нем градиента температуры дополнительно к джоулеву теплу. Эффект Томсона обратим, и выделение или поглощение теплоты определяется взаимной ориентацией тока и градиента температуры. Теплота Томсона Q_σ за единицу времени может быть получена из уравнения

$$Q_\sigma = \sigma \cdot i \cdot \Delta T, \quad (4.2)$$

где σ — коэффициент Томсона, а ΔT — градиент температуры.

Связь между тремя термоэлектрическими эффектами определяется соотношениями Томсона (Кельвин):

$$\sigma = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (4.3)$$

и

$$\pi = T \cdot \alpha. \quad (4.4)$$

Используя эти соотношения, можно по найденным экспериментально коэффициентам Томсона вычислить абсолютные значения коэффициента Пельтье π и температурного коэффициента т.э.д.с. α . Полученные таким образом абсолютные значения температурных коэффициентов т.э.д.с. некоторых металлов (свинца, платины, меди и др.) в достаточно широком интервале температур приведены в справочнике [1]. Чаше, однако, в литературе приводят значения α различных проводников по отношению к платине, аналогично табл. 4.1.

Этого вполне достаточно для подбора проводников для термопар; необходимо лишь, чтобы все значения α при оценке э.д.с. термопары были взяты в одной системе.

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

§ 3. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Исследования термоэлектрических цепей позволили установить несколько эмпирических правил, или законов.

Закон однородной цепи (правило Магнуса): в замкнутой цепи, состоящей из однородного проводника, при любом распределении температуры в нем электрический ток не возникает. Отсюда следует, что в электрическом контуре, составленном из двух разнородных проводников, т.э.д.с. зависит только от температур спаев T_1 и T_2 и не зависит от распределения температур в каждом отдельном проводнике.

Закон промежуточных температур: т.э.д.с. цепи, состоящей из двух различных однородных проводников A и B , спай которых находится 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 , т.е.

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

Закон промежуточных проводников: т.э.д.с. в цепи из двух различных проводников A и B при температурах спаев T_1 и T_2 равна алгебраической сумме т.э.д.с. цепей, образованных третьим проводником C и проводниками A и B при тех же температурах спаев, т.е.

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

Этот закон часто формулируют иначе: в замкнутой цепи, состоящей из любого числа различных проводников, алгебраическая сумма т.э.д.с. равна нулю, если вся цепь находится при одной температуре.

На основе этих законов можно сделать следующий вывод: термоэлектродвижущая сила в цепи, составленной из нескольких различных однородных проводников, является функцией только температуры спаев. Это и создает возможность практического измерения температуры термопарами.

Отсюда следуют также основные правила конструирования и использования термопар. Так, при выборе термоэлектродов необходимо обращать особое внимание на их однородность. Даже очень

чистый и химически однородный проводник может быть источником дополнительных т.э.д.с., если его части отличаются друг от друга физическим состоянием (нарушения структуры, различные деформации и т.д.). Испытание на однородность производится путем наблюдения, появится ли термоток при местном нагреве термоэлектрода каким-либо нагревателем [3].

Закон промежуточных проводников дает возможность вводить в цепь термопары измерительные приборы при условии их изотермичности. Основываясь на законе промежуточных температур, можно вносить в показания термопары поправки на температуру побочного спая при использовании стандартных градуировочных таблиц.

§ 4. ВЫБОР ТЕРМОЭЛЕКТРОДОВ

Поскольку эффект Зеебека наблюдается для любой пары разнородных проводников, в принципе, возможно изготовить термопару из двух любых металлов или сплавов (возможно также использование полупроводников). Однако на практике используют, как правило, лишь вполне определенные металлы и термоэлектродные сплавы, что связано с многообразием условий, которым должны удовлетворять термоэлектродные материалы.

Прежде всего разница в величинах $\frac{dE}{dT}$ относительно платины для выбранной пары термоэлектродов должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить удовлетворительную точность измерения термоэдс. Кроме того, т.э.д.с. термопары должна быть непрерывной и монотонной функцией температуры. Предпочтительно, чтобы эта функция была максимально простой во всем рабочем интервале (например, близка к линейной).

Выбранные термоэлектроды не должны изменяться ни химически ни физически в условиях их эксплуатации и при тех температурах, для измерения которых они предназначены. Чистые металлы и сплавы можно использовать в качестве термоэлектродов лишь при температурах, лежащих на 50–150°C ниже их температуры плавления.

Металлы и сплавы для термопар должны быть достаточно пластичными, поскольку термоэлектроды, как правило, изготавливают в виде проволоки или ленты.

Особое значение имеет однородность термоэлектродов, которая должна сохраняться и в условиях эксплуатации термопары. Это требование нередко бывает трудновыполнимым для сплавов, что ограничивает число применяемых термоэлектродных материалов. Наиболее распространенные и хорошо исследованные термоэлектродные материалы помещены в табл. 4.1. Общее же число термоэлектродных сплавов, используемых для изготовления термопар, около 300.

Сведения о большинстве из них имеются в книге [4]. Изготавливаемые из этих материалов термопары, наиболее часто употребляемые для измерения температуры в различных температурных диапазонах, описаны в следующем параграфе.

§ 5. ХАРАКТЕРИСТИКА НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ТЕРМОПАР

В последнее время широко применяемые термопары стандартизированы в международном масштабе. Это означает, что свойства термоэлектродных материалов, а также характеристики изготовленных из них термопар (допустимые отклонения т.э.д.с. от стандарта, градуировочные таблицы и т.д.) определены нормативными документами Международной электротехнической комиссии. К этой категории в настоящее время относится семь термопар: медь-константан (медь-копель), железо-константан, хромель-константан (хромель-копель), хромель-алюмель, платинородий (10% Rh)-платина, платинородий (13% Rh)-платина и платинородий (30% Rh)-платинородий (6% Rh) [2, 5]. Основные их характеристики приведены в табл. 4.2. Кроме того, свойства целого ряда термопар и термоэлектродных материалов нормированы стандартами нашей страны или техническими условиями выпускающих их фирм. Подробные сведения о многих термопарах содержатся в книгах [1, 2, 5].

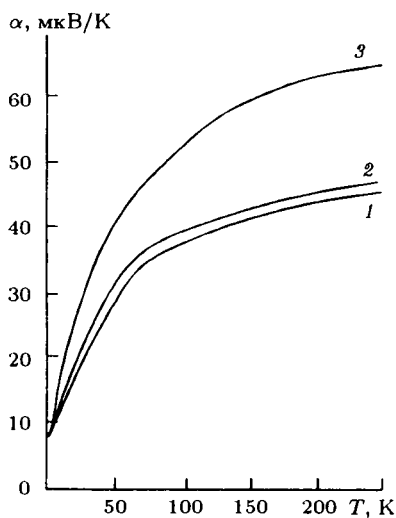
ТАБЛИЦА 4.2

Основные характеристики стандартных термопар (в названии термопары первым стоит положительный термоэлектрод)

Термопара	Максимальная рабочая температура, °C	Чувствительность	
		t , °C	dE/dT , мкВ/град
Медь-копель; медь-константан	600	0-400	40-60
Железо-константан	1100	0-1100	50-64
Хромель-копель; хромель-константан	1100	0-1100	64-88 58-81
Хромель-алюмель	1300	0-1300	35-42
Платинородий (10% Rh)- платина	1600	600-1600	10-14
Платинородий (13% Rh)- платина	1600	600-1600	10-14
Платинородий (30% Rh)- платинородий (6% Rh)	1800	1000-1800	8-12

Низкотемпературные термопары

Термопары медь-константан, железо-константан, хромель-константан и хромель-алюмель могут успешно применяться и в области низких температур (до -200°C и ниже), но чувствительность их существенно уменьшается с понижением температуры (табл. 4.3). Снижение чувствительности при падении температуры вообще является характерной особенностью измерения температуры термопарами (рис. 4.2). Поэтому при наиболее низких температурах (до 1–2 К) в качестве термоэлектродов используют сплавы, обладающие высоким коэффициентом dE/dT именно в этой области. К этой категории относятся прежде всего сплавы Кондо, представляющие собой твердые растворы таких металлов, как золото, серебро, медь и др., с небольшими добавками переходных металлов (например, железа). Дифференциальная т.э.д.с. термопар, отрицательным электродом которых является один из таких сплавов, а положительным — медь или хромель, показана на рис. 4.3. Из этого рисунка видно, что величина



dE/dT этих термопар остается достаточно высокой во всей области низких температур или даже возрастает с понижением температуры. Обе упомянутые термопары могут быть успешно применены до 1 К. Основные характеристики наиболее распространенных низкотемпературных термопар приведены в табл. 4.3.

Рис. 4.2. Зависимость дифференциальной т.э.д.с. от температуры для золотокобальта (2,1 ат. % Co) в паре с серебром (1), медью (2), хромелем (3)

Высокотемпературные термопары

Для измерения температуры, не превышающей 1300°C , часто используют стандартную термопару хромель-алюмель. Стандартные термопары из сплавов благородных металлов, как видно из табл. 4.2, могут быть применены при еще более высоких температурах (до 1600 – 1800°C). Для изготовления высокотемпературных термопар нередко используют также сплавы палладия и иридия с другими благородными металлами. Термопары на основе палладия имеют

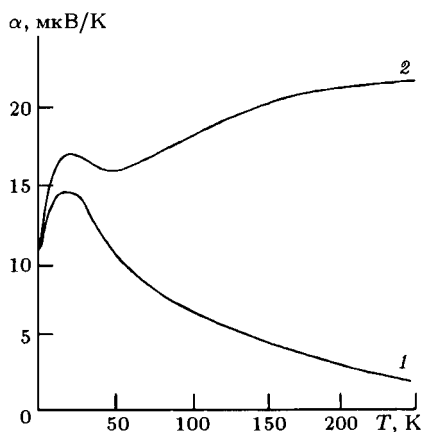


Рис. 4.3. Зависимость дифференциальной т.э.д.с. от температуры для золотожелеза (0,07 ат.% Fe) в паре с: медью (1), хромелем (2)

ТАБЛИЦА 4.3

**Основные характеристики некоторых
низкотемпературных термопар [2]**

Термопара	Диапазон температур, К	Чувствительность dE/dT , мкВ/К
Медь-копель;	40–300	12–45
медь-константан	70–300	10–40
Железо-константан	70–300	21–51
Хромель-копель;	20–300	9,5–65
хромель-константан	20–300	8,5–60
Хромель-алюмель	40–300	8,5–40
Медь-золотожелезо (0,07 ат% Fe)	1–60	9–15
Хромель-золотожелезо (0,07 ат% Fe)	1–300	9–23
Медь-золотокобальт (2,1 ат% Co)	10–300	9–43
Медь-медьжелезо (0,1 ат% Fe)	2–160	9–16
Хромель-медьжелезо (0,15 ат% Fe)	5–300	12–25

большую чувствительность по сравнению с платинородий-платиновыми при значительно меньшей стоимости. Их используют прежде всего при работе в окислительной атмосфере (до $\sim 1300^\circ\text{C}$), когда термопара хромель-алюмель не может быть использована из-за недостаточной химической устойчивости. При еще более высоких температурах, до $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$, применяют сплавы иридия с родием.

Дальнейшее расширение рабочего интервала термопар в сторону высоких температур достигается применением в качестве термоэлектродов тугоплавких металлов и их сплавов. Из них наиболее ча-

сто применяются вольфрам, молибден, сплавы вольфрама с рением. Вольфрам-рениевые термопары наиболее перспективны среди высокотемпературных термопар из сплавов тугоплавких металлов: они могут быть использованы до наиболее высоких температур (кратковременно $\sim 3000^{\circ}\text{C}$) при сохранении значительной чувствительности. В то же время вольфрам-рениевая проволока обладает достаточной механической прочностью, пластичностью и химической устойчивостью в защитной атмосфере.

Основные свойства наиболее часто употребляемых высокотемпературных термопар приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

**Основные характеристики некоторых
высокотемпературных термопар**

Термопара	Максимальная рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	Чувствительность	
		t , $^{\circ}\text{C}$	dE/dT , мкВ/град
Платинопалладий- золото (31% Pt, 14% Au)- платинель (Au, 35% Pd)	1350	600–1300	45–33
Иридийродий (50% Rh)- иридий	2200	1000–2100	5,5–6,5
Вольфрам-молибден	2200	1000–2100	9–18
Вольфрам-молибдено- алюминий (0,5% Al)	2400	1400–2400	6,5–8
Сплавы вольфрама с рением:			
Вольфрам (5% Re)- вольфрам (20% Re)	2400	1400–2400	10
Вольфрам (10% Re)- вольфрам (20% Re)	3000	1300–2500	14–7

§ 6. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТЕРМОПАР

Многие из перечисленных выше термопар изготавливаются серийно промышленностью. Однако часто стандартные термопары промышленного изготовления бывают неудобны для практического применения в калориметрии. Препятствием может быть, например, форма термопар, размеры, массивность изоляции, приводящая к большой термической инертности, и т.д. Поэтому нередко в калориметрической практике приходится сталкиваться с необходимостью изготовления в лабораторных условиях термопар, предназначенных для

измерения температуры в каких-то конкретных калориметрических системах.

Простейшая термопара состоит из двух термоэлектродов, соединенных любым способом, чаще всего путем их спайки или сварки. Метод соединения и технические приемы выбирают в зависимости от материала термоэлектродов. Например, медную и константановую проволоки лучше всего спаивать серебром под слоем смеси буры с канифолью. Платинородиевую обычно сваривают с платиновой графитовым электродом. Ряд других практических рекомендаций имеется в книге [3].

При выборе диаметра проволоки для термоэлектродов приходится находить компромисс между стремлением уменьшить теплоотвод по проводам и необходимостью сохранить достаточную механическую прочность термопары. Обычно подбирают такие сечения обоих термоэлектродов, которые пропорциональны квадрату корню их удельных сопротивлений и обратно пропорциональны квадрату корню коэффициентов теплопроводности.

Термоэлектроды должны быть изолированы друг от друга по всей своей длине. При низких температурах и до $\sim 100^\circ\text{C}$ для изоляции обычно применяют бакелит, БФ-2 и другие виды лаковых покрытий. Нередко спай термопары и часть термоэлектродов укрепляют на корпусе калориметрического сосуда или другого тела при помощи изолирующего лака. При высоких температурах для изоляции используют трубки из кварца, фарфора, керамики. Но наиболее распространенным изоляционным материалом для высокотемпературных термопар является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), в чистом виде или с примесью диоксида титана. Корундовые чехлы выполняют также и функцию защиты термопар от механических повреждений. Высокотемпературные термопары промышленного изготовления, предназначенные для эксплуатации в жестких условиях, имеют, кроме того, защитную арматуру из какого-либо жаростойкого сплава (например, для этой цели применяются хромоникелевые стали). Многие изоляционные материалы для высокотемпературных термопар описаны в книге [1]. На рис. 4.4 схематично показаны этапы изготовления термопары и различные способы изоляции, применяемые чаще всего для высокотемпературных термопар.

Для повышения чувствительности при измерении разности температур в калориметрии часто используют термобатареи, состоящие из нескольких термопар, соединенных последовательно, как показано на рис. 4.5. В этом случае т.э.д.с. батареи из n последовательно соединенных термопар возрастает в n раз по сравнению с т.э.д.с. одной термопары. Число термопар в такой термобатарее может быть весьма большим; при этом достигается очень высокая чувствительность к изменению температуры (см. § 8 настоящей главы).

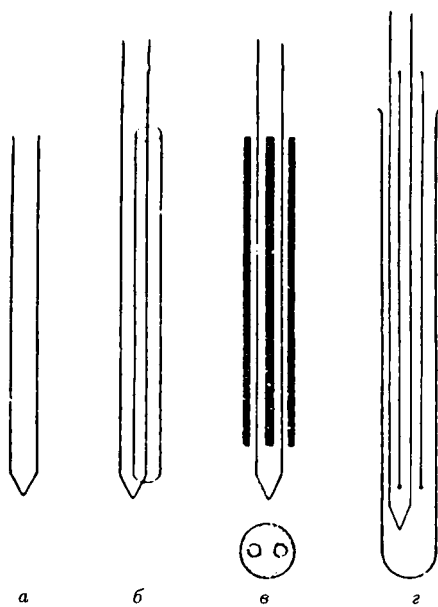


Рис. 4.4. Этапы изготовления высокотемпературной термопары

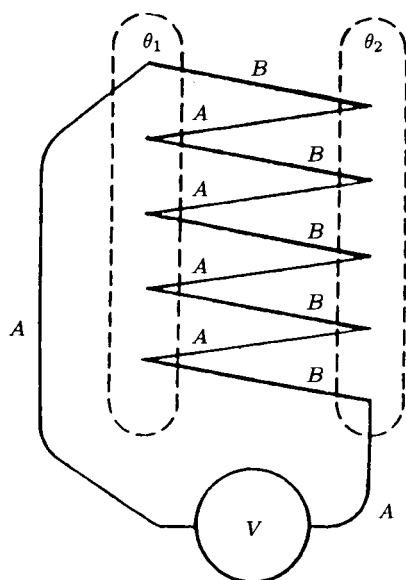


Рис. 4.5. Термобатарея

§ 7. ИЗМЕРЕНИЕ Т.Э.Д.С. И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Термопара по своей сущности является прибором дифференциальным, т.е. при помощи термопар всегда измеряют разность температур двух спаев. Спай, находящийся при измеряемой температуре, принято называть главным, а второй спай, по отношению к которому измеряется разность температур, — побочным (или опорным). Принципиальная схема измерения температуры термопарой дана на рис. 4.6.

Чрезвычайно важно при измерении температуры поддерживать постоянной температуру побочного спая и знать ее точное значение. Термопары градуируют, как правило, при постоянной температуре побочного спая, равной 0°C . Это достигается путем помещения побочного спая в ванну, где находятся в равновесии лед и жидкая вода (рекомендации по приготовлению постоянной точки 0°C даны в Положениях о МТШ-27, МПТШ-48 и др.) Но нередко по тем или иным причинам побочный спай поддерживают при какой-либо иной температуре. Например, удобнее его поддерживать при температуре тройной точки воды, отличающейся высокой стабильностью; иногда побочный спай помещают в термостат и т.д. В этих случаях пересчет показаний термопары к значениям ее т.э.д.с. в стандартизованных условиях, в частности при 0°C , легко выполняется на основании закона промежуточных температур (см. § 3 настоящей главы).

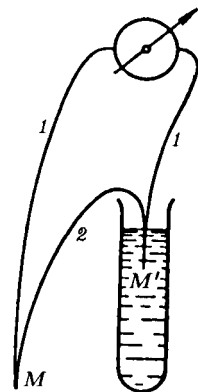


Рис. 4.6. Термопара медь–константан, подключенная к измерительному прибору. М — главный спай; М' — побочный спай; 1, 2 — медный и константановый проводники соответственно

При измерении температуры термопарами непосредственно измеряемой величиной является разность потенциалов главного и побочного спаев. Методы измерения разности потенциалов и используемая аппаратура описаны в гл. 3. Для расчета температуры из полученных значений т.э.д.с. используют разные способы, в зависимости от конкретного температурного интервала. Основные из них описаны ниже.

Термопара платинородий (10% родия)-платина

На измерении э.д.с. термопары платинородий (10% Rh)-платина в течение более 60 лет (с 1927 по 1990 г.) было основано определение международной температуры в интервале от $\sim 630^{\circ}\text{C}$ до температуры затвердевания золота; в редакции 1975 г. этот интервал охватывал

температуры от $630,74 \pm 0,2^\circ\text{C}$ до точки золота [6]. Хотя по положению о Международной температурной шкале МТШ-90 эта термопара утратила значение эталонного прибора для измерения международной температуры, она тем не менее по-прежнему может быть использована в указанном выше интервале. При соблюдении рекомендаций, данных в [6], температуру рассчитывают по интерполяционному уравнению

$$E = a + bt + ct^2,$$

где E — э.д.с. термопары; a , b и c — константы, которые вычисляют по значениям E при температуре $(630,74 \pm 0,2)^\circ\text{C}$, измеряемой платиновым термометром сопротивления, и в точках затвердевания серебра и золота.

Термопара должна быть изготовлена из проволоки постоянного диаметра от 0,35 до 0,65 мм. Оба термоэлектрода должны быть тщательно отожжены: платиновый — при температуре не ниже 1100°C , а платинородиевый — при 1450°C .

Зависимость э.д.с. термопары платинородий (10% Rh)-платина от температуры отражена также и в стандартных таблицах. По зарубежным стандартам, для этой термопары принято обозначение S , в нашей стране — ПП(S). Зависимость ее интегральной т.э.д.с. от температуры по стандартам всех стран принята одинаковой. При измерениях не очень высокой точности можно для вычисления температуры по т.э.д.с. пользоваться стандартной таблицей, приведенной в книгах [1, 2].

Другие термопары

Градуировочные таблицы, стандартизированные МЭК и ГОСТами, существуют и для других стандартных термопар: платинородий (13% Rh)-платина, платинородий (30% Rh) — платинородий (6% Rh), медь-константан (копель), железо-константан, хромель-константан (копель) и хромель-копель. Эти таблицы составлены обычно с шагом 1°C и достаточно полно представляют некую усредненную зависимость э.д.с. термопар данного типа от температуры [1, 2].

Разумеется, необходимо считаться с тем, что термоэлектроды, из которых изготовлены термопары, не могут быть совершенно идентичными, поэтому показания любой конкретной термопары почти всегда в какой-то степени отличаются от тех, которые заданы стандартной таблицей. Это вынуждает проводить градуировку термопар по образцовому термометру сопротивления (или любому другому проградуированному температурному датчику) в нескольких точках Международной температурной шкалы. Нередко для градуировки используют также постоянные точки шкалы или хорошо известные температуры фазовых переходов.

Градуировка широко распространенных термомпар может быть выполнена в метрологических учреждениях, но нередко термомпары приходится градуировать и самостоятельно. Результаты градуировки представляют в виде графика, градуировочной таблицы или эмпирическим уравнением, выражающим отклонения Δ показаний данной термомпары от стандартной как функцию температуры. Число опорных точек, точность сличения и форму представления результата градуировки выбирают исходя из требуемой точности измерения температуры.

Кроме семи термомпар, стандарты которых согласованы в международном масштабе, в нашей стране стандартизированы еще некоторые термомпары, особенно высокотемпературные. К ним относятся, например, термомпара вольфрам-рений, для которой также имеется стандартная таблица для интервала от 0°C до 2500°C [1]. Градуировка этих термомпар производится аналогично тому, как описано выше.

§ 8. ПРИМЕНЕНИЕ В КАЛОРИМЕТРИИ

Применение термомпар в калориметрии отличается очень большим разнообразием. Ниже приведены наиболее типичные случаи.

Измерение температуры калориметра

Термомпары нередко применяются, наряду с другими температурными датчиками, для измерения подъема температуры в калориметрических опытах. Надо отметить, что прямое измерение температуры калориметра не очень специфично для термомпар, особенно в последнее время. Широкому применению термомпар 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. Тем не менее остановимся на нескольких примерах.

В ряде калориметров, использованных в различных лабораториях США для определения истинной теплоемкости при низких температурах, подъем температуры измеряли при помощи стандартных медно-константановых термомпар, проградуированных непосредственно по газовому термометру. Одно из неудобств этого способа состоит в том, что показания медно-константановых термомпар с течением времени изменяются и это требует периодического повторения их градуировки. В настоящее время такой способ измерения температуры калориметров в низкотемпературной калориметрии используют очень редко.

В калориметрах для измерения средней теплоемкости при высоких температурах методом смешения термомпары могут быть применены

как для измерения температуры калориметра, так и для измерения температуры печи. В этом методе исследуемое вещество, обычно находящееся в ампуле, выдерживают в специальной печи при температуре t , а затем вводят (сбрасывают) в калориметр, представляющий собой, как правило, металлический блок. Расчет средней теплоемкости основан на результатах измерения как температуры калориметра, так и температуры печи. Для измерения температуры печи чаще всего используют термопары, наиболее подходящие по температурному диапазону. Лишь при самых высоких температурах применяют оптические пирометры.

Подъем температуры калориметра в опытах по измерению средней теплоемкости также нередко измеряли при помощи термопар. Так, в калориметре Егера и Розенбома [7] для измерения температуры была использована термобатарея из 36 термоэлементов медь-константан. Побочные спаи были помещены в небольшом медном блоке, находящемся в сосуде Дьюара. Последний, в свою очередь, был расположен в термостатированной оболочке калориметра. Такое устройство обеспечивало с высокой точностью постоянство температуры побочных спаев.

Описанный метод измерения обеспечивал высокую чувствительность термометрической схемы: $0,00676^{\circ}\text{C}$ на 1 мкВ. Даже при использованных в работе [7], по современным критериям устаревших, средствах измерения э.д.с. это давало возможность измерять подъем температуры ΔT в калориметрических опытах с точностью до $0,00005^{\circ}\text{C}$.

Часто термопары применяют не для прямого измерения температуры калориметра, а для измерения разности температур калориметра и какого-либо тела (оболочка, окружающая калориметр, массивный блок и др.), на котором расположен другой термометр (например, термометр сопротивления). Такой способ был применен, в частности Нернстом и Эйкеном в первом калориметре, предназначенном для измерения истинной теплоемкости при низких температурах. В этом случае температуру калориметрической ампулы с веществом измеряли термопарой медь-константан, расположенной между ампулой и медной оболочкой, укрепленной на массивном свинцовом блоке. В свою очередь температуру оболочки измеряли свинцовым термометром сопротивления. В опытах Нернста и Эйкена разность температур калориметрической ампулы и оболочки доходила до нескольких градусов.

Такой прием косвенного измерения температуры нередко применяется и в настоящее время, особенно в тех случаях, когда из-за малых размеров калориметрической ампулы размещать на ней термометр нецелесообразно. Но в современных калориметрах разность темпе-

ратур оболочки и ампулы обычно поддерживается равной нулю или близкой к нулю.

Измерение разности температур

Особенно часто термомпары 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 — это многочисленные двойные и адиабатические калориметры. В дифференциальном адиабатическом калориметре Ланге и Месснера [8], предназначенном для измерения очень малых по величине теплот разбавления водных растворов, термомпары были использованы как для контроля адиабатических условий, так и для измерения разности температур двух частей калориметра. В первом случае применяли 2 термобатареи железо-константан, состоящие из 25 термомпар каждая, а разность температур двух калориметрических систем измеряли при помощи термобатареи из 1000 термомпар железо-константан, для изготовления которой потребовалось несколько недель. Термометрическая чувствительность этой термобатареи соответствовала приблизительно одной миллионной градуса Цельсия.

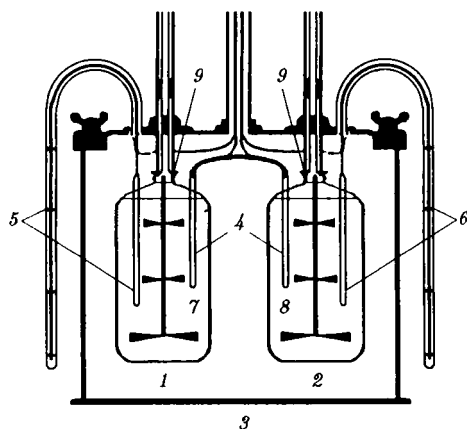


Рис. 4.7. Двойной адиабатический калориметр для определения теплоемкости растворов [9]. 1, 2 — калориметрические сосуды; 3 — гнездо; 4 — дифференциальная термобатарея из 20 спаев; 5, 6 — дифференциальные термобатареи из 10 спаев каждая; 7, 8 — мешалки; 9 — конусные уплотнения

Очень похоже назначение термобатарей в двойном адиабатическом калориметре, предназначенном для определения теплоемкости рас-

творов (рис. 4.7) [9]. В этом случае были использованы дифференциальные термобатареи медь-константан. Разница с калориметром Ланге состоит в том, что основная термобатарея (4) служила не для измерения разности температур двух калориметрических сосудов, а для того, чтобы поддерживать в них одинаковую температуру в продолжение всего опыта. Чувствительность термобатарей и в этом случае была достаточно высокой; в результате оказалось возможным измерять теплоемкость водных растворов электролитов по отношению к теплоемкости воды с погрешностью всего лишь около $\pm 0,01\%$.

Описанные выше три калориметра [7–9] объединяет одна общая особенность: высокая точность калориметрических измерений была достигнута в них несмотря на то что средства измерения т.э.д.с. далеко не соответствовали современным. Это хорошо иллюстрирует исключительную ценность термобатарей для измерения разности температур.

В современных адиабатических калориметрах термопары часто используются для контроля и автоматического поддержания адиабатических условий. Например, температурными датчиками в схемах для автоматического регулирования температуры адиабатических экранов, применяемых в калориметрах для измерения теплоемкости при низких температурах, чаще всего являются термопары медь-константан, хромель-медьжелезо (0,15% Fe), медь-золотокобальт (0,21% Co) и др. Такие схемы довольно многочисленны. Одна из них описана в работе [10].

Применение термопар в современных серийных калориметрах

В калориметрах, выпускаемых в настоящее время в больших количествах приборостроительной промышленностью, термопары используются особенно широко. Это относится прежде всего к многочисленным разновидностям сканирующих и теплопроводящих калориметров.

Калориметрические измерения в дифференциальных сканирующих калориметрах основаны на регулировании разности температур между образцом и адиабатическим экраном (см. гл. 9). Для обнаружения и контроля этой разности, как правило, служат дифференциальные термобатареи. Батареи дифференциальных термопар используют и в тех случаях, когда необходимо контролировать в сканирующем калориметре разность температур, возникающую между “рабочей” и эталонной ампулами (гл. 9). В сущности, использование термопар в сканирующих калориметрах является частным случаем измерения термопарами разности температур.

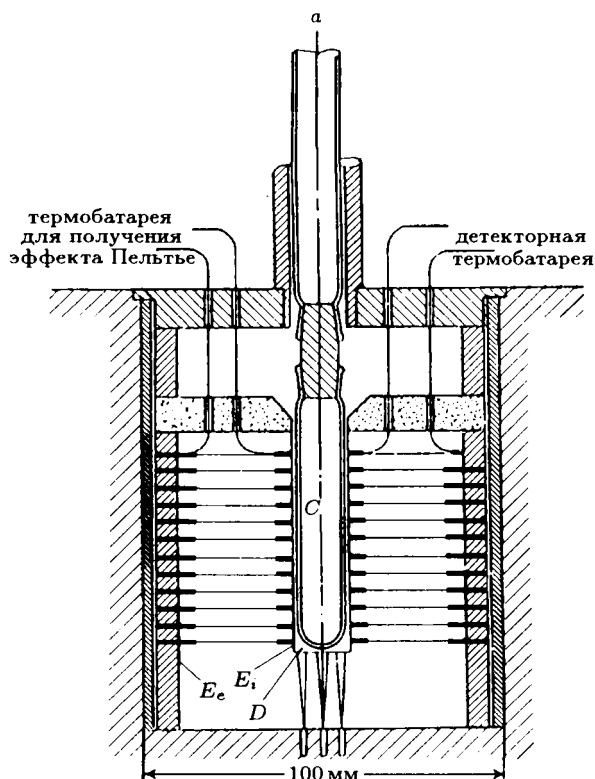


Рис. 4.8. Микрокалориметрический элемент калориметра Кальве [11]:
 E_i — внутренняя оболочка; E_e — внешняя оболочка; D — серебряный патрон; C — калориметрическая ячейка

Более специфичным является применение термопар в теплопроводящих калориметрах (калориметрах Кальве), где сам принцип измерений непосредственно связан с использованием термопар (см. гл. 10). В теплопроводящих калориметрах термобатареи, состоящие из большого числа термоэлементов, имеют двойное назначение. Одна из термобатарей служит для компенсации тепловыделения в калориметрической ячейке эффектом Пельтье (в большей части опытов компенсируется с высокой точностью около 90% выделяющейся энергии). Другая термобатарея предназначена для измерения теплового потока, возникающего между калориметрической ячейкой и внешней оболочкой за счет некомпенсированной части энергии. Если калориметрический сосуд покрыт одинаковыми спаями, правильно расположенными на его поверхности, то т.э.д.с. термобатареи пропорциональна тепловому потоку, каково бы ни было распределение температур на поверхности сосуда [11]. На рис. 4.8 показана схема расположения

двух таких термобатарей (число термопар в них различно) в калориметрическом элементе теплопроводящего калориметра. Типы термопар и их число могут сильно варьировать в разных конструкциях: в первых теплопроводящих калориметрах стояли термобатареи из 7 и 42 термопар железо-константан, несколько позже стали применять термобатареи хромель-константан (16 и 128 элементов), в еще более поздних моделях были использованы термобатареи из 200 и 800 термопар хромель-константан [11].

Литература

1. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др. Температурные измерения. Киев, 1989.
2. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар. М.: Metallurgia, 1983.
3. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
4. KINZIE P.A. Thermocouple Temperature Measurement. N. Y.; L. 1973.
5. Куинн Т. Температура. М., 1985.
6. Международная практическая температурная шкала 1968 г. Редакция 1975 г. М., 1976.
7. JAEGER F.M., ROSENBOHM E. // Rec. Trav. Chim. 1928. T. 47. P. 513-557.
8. LANGE E.W., MESSNER G.Z. Elektrochem. 1927. B. 33. S. 431-440.
9. GUCKER F.T., AURES F.D., RUBIN T.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P.2118-2126.
10. КРАФТМАХЕР Я.А., СТРЕЛКОВ П.Г. // Журн. прикл. мех. и техн. физики. 1960. № 3. С. 194.
11. Кальве Э., ПРАТ А. Микрокалориметрия. М., 1963.

Другие термометры, применяемые в калориметрии

§ 1. РТУТНЫЙ ТЕРМОМЕТР

Общие сведения

Ртутный термометр до сих пор остается самым распространенным в лабораторной практике прибором для измерения температур в среднем интервале шкалы (приблизительно от -30° до $+100^\circ\text{C}$). В тех случаях, когда требуется высокая точность в измерении температуры, ртутные термометры постепенно вытесняются термометрами сопротивления и термопарами, но все же до сих пор не утратили окончательно своего значения. Продолжается в известных пределах и использование ртутных термометров в калориметрии (см. последний раздел настоящего параграфа). Основная причина довольно широкого применения ртутных термометров даже и в прецизионной термометрии, несмотря на наличие других приборов для точного измерения температуры, состоит в простоте и легкости измерения ими температуры.

Ртутные термометры относятся к категории стеклянно-жидкостных термометров. Устройство всех стеклянно-жидкостных термометров сходно: всякий термометр представляет собой резервуар с припаянной к нему капиллярной трубкой. При изменении температуры изменяются и объем жидкости и объем резервуара. Видимое изменение объема жидкости Δv при повышении температуры на Δt равно разности между фактическим изменением объема жидкости $\Delta v'$ и изменением объема резервуара $\Delta v''$:

$$\Delta v = \Delta v' - \Delta v''.$$

Разделив обе части этого уравнения на $v_0 \cdot \Delta t$ (v_0 — объем жидкости при 0°C), получаем

$$\frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v'}{\Delta t} - \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\Delta v''}{\Delta t}$$

или

$$\alpha = \alpha' - \alpha'', \quad (5.1)$$

где α — температурный коэффициент видимого расширения жидкости, α' — истинный температурный коэффициент расширения жидкости, α'' — температурный коэффициент расширения стекла.

Коэффициенты расширения многих термометрических жидкостей представлены в книге [1]. Эти величины значительно больше коэффициента расширения стекла: для ртути приблизительно в 10 раз, для этилового спирта или толуола в 50–60 раз. Коэффициент видимого расширения жидкости зависит от сорта термометрического стекла: например, для ртути в интервале 0–100°C он варьирует в пределах $1,6\text{--}1,8 \cdot 10^{-4} \text{град}^{-1}$.

Хотя коэффициент расширения большинства органических жидкостей много выше коэффициента расширения ртути, ртутные термометры остаются самыми распространенными из стеклянно-жидкостных термометров. Это объясняется другими преимуществами ртути как термометрического вещества: ртуть сравнительно легко может быть получена химически чистой; она не смачивает стекла; остается жидкой в довольно большом температурном интервале (от $-38,87^\circ\text{C}$ до $+356,58^\circ\text{C}$); наконец, ее теплопроводность значительно выше теплопроводности большинства других жидкостей. Органические жидкости с низкой температурой затвердевания (например, этиловый спирт, толуол, пентан и др.) используют обычно в тех случаях, когда термометр предназначен для измерения температур, лежащих ниже точки затвердевания ртути.

Верхний предел применения ртутных термометров может быть продвинут выше температуры кипения ртути, если в капилляр термометра ввести газ (например, аргон), находящийся под давлением. В принципе, интервал применения стеклянно-жидкостных термометров довольно широк: от -200°C (термометры, наполненные смесью пентана с изопентаном) до 750°C (ртутные термометры из кварцевого стекла под давлением газа в капилляре ~ 7 мПа). Однако в последнее время область использования стеклянно-жидкостных термометров ограничена почти исключительно средними температурами.

Чувствительность и термическая инертность ртутных термометров

При измерении температуры ртутным термометром термометрическим параметром является видимое изменение объема ртути Δv . Последнюю величину измеряют по высоте мениска ртути в капилляре, которая и является мерой изменения температуры. Разумеется, капилляр должен быть строго цилиндричен.

Чувствительность ртутного термометра растет с увеличением объема резервуара и с уменьшением диаметра капилляра. Обычно резервуар высокочувствительных ртутных термометров содержит 30–35 г

ртути. Дальнейшее увеличение объема приводит к чрезмерному увеличению габаритов термометра, повышению его инертности и понижению прочности резервуара. Что же касается уменьшения диаметра капилляра, то при достижении определенной границы движение ртути в нем перестает быть равномерным и приобретает скачкообразный характер. Это связано с влиянием капиллярных сил, затрудняющих движение ртути. Таким образом, существует естественный предел повышения чувствительности ртутного термометра [2].

Значение наименьшего деления высокочувствительного ртутного термометра составляет $0,01^{\circ}\text{C}$, реже — $0,005^{\circ}\text{C}$. В калориметрических работах иногда применяются термометры со шкалой, охватывающей интервал всего в 2°C (например, $25^{\circ}\text{--}27^{\circ}$ или $20^{\circ}\text{--}22^{\circ}$). Благодаря применению оптических труб с большим увеличением удается достичь точности отсчета температуры в $0,0002\text{--}0,0003^{\circ}\text{C}$, а в некоторых случаях — до $0,0001^{\circ}\text{C}$ [3, 4].

Термическая инертность ртутных термометров существенно зависит от их формы и размеров, а также от условий, в которых находится термометр. Постоянная времени τ для них, как правило, несколько выше, чем для термометров сопротивления или термопар. Для обычных лабораторных ртутных термометров в воде при хорошем перемешивании $\tau \approx 3\text{--}4$ с. Термометр Бекмана обладает значительно большей термической инертностью, и для него в тех же условиях $\tau \approx 9$ с. Наименьшую термическую инертность имеют высокочувствительные калориметрические термометры ($\tau \approx 2\text{--}3$ с в воде при перемешивании).

Непостоянство нулевой точки ртутного термометра

При точных измерениях температуры ртутным термометром необходимо принимать во внимание непостоянство его нулевой точки. Смещение точки нуля обусловлен природой стекла и проявляется двояким образом. Во-первых, наблюдается постепенное уменьшение объема резервуара, которое происходит с уменьшающейся скоростью в течение многих лет после изготовления термометра и приводит к повышению положения нулевой точки. Этот долговременный дрейф обычно контролируют, наблюдая показания термометра при 0°C .

Во-вторых, при каждом изменении температуры стекла, особенно после использования термометра при высоких температурах, происходит временное обратимое смещение (понижение) точки нуля. Поэтому каждому измерению температуры соответствует, строго говоря, свое положение нулевой точки.

Непостоянство нулевой точки, безусловно, затрудняет точное измерение температуры ртутным термометром. Оно наблюдается у

всех сортов стекла, но не в одинаковой степени. Поэтому для изготовления термометров используют лишь специальные термометрические сорта стекла, обладающие наименьшим термическим последствием. Для того чтобы уменьшить смещение нулевой точки, прибегают к искусственному старению термометра, которое состоит в прогреве стеклянных заготовок до заполнения их ртутью и последующем медленном их охлаждении. Однако и подбор специальных стекол, и искусственное старение лишь уменьшают смещение нулевой точки, но не устраняют его полностью. Поэтому при точных работах иногда приходится учитывать это смещение, наблюдая положение нуля немедленно после измерений при высоких температурах. При измерении температур, близких к комнатным, смещением нулевой точки можно пренебречь.

Оба вида смещения намного меньше в ртутно-кварцевых термометрах.

Поправки к показаниям ртутного термометра

При точном измерении температуры ртутным термометром приходится вводить ряд поправок к его показаниям.

1. Поправка на приведение показаний термометра к Международной температурной шкале должна быть введена, если термометр был проградуирован в условной ртутной шкале [1, 5].

2. Поправка на калибр учитывает небольшие различия в сечении капилляра, которые обнаруживаются на отдельных его участках.

3. Поправка на значение деления термометра позволяет учесть расхождение между действительными показаниями термометра в крайних точках его рабочего интервала и нанесенными на капилляр делениями, соответствующими этим температурам.

4. Поправка на внешнее давление. В силу некоторой эластичности стеклянного резервуара показания ртутного термометра несколько изменяются при изменении внешнего давления. Коэффициент внешнего давления зависит от внутреннего и внешнего радиусов резервуара термометра и обычно варьирует для различных ртутных термометров в интервале 0,0001–0,0004 град/мм рт. ст. [1, 4].

5. Поправка на внутреннее давление определяется главным образом величиной гидростатического давления ртутного столбика. Коэффициент внутреннего давления может быть определен по разности показаний термометра в вертикальном и горизонтальном положениях. По своей величине он близок к коэффициенту внешнего давления.

6. Поправка на выступающий столбик ртути. Из всех рассматриваемых в настоящем разделе поправок эту поправку наиболее часто приходится вводить при калориметрических измерениях, поэто-

му рассмотрим ее несколько подробнее. Поправка на выступающий столбик должна быть введена, если часть капилляра со ртутью выступает над уровнем жидкости и, следовательно, температура ртути в выступающем столбике отличается от температуры ртути в резервуаре. Величина этой поправки вычисляется по формуле

$$c = \alpha \cdot l(t_1 - t_2), \quad (5.2)$$

где α — коэффициент видимого расширения ртути в стекле; l — длина выступающего столбика ртути, выраженная в градусах данного термометра; t_1 — отсчет температуры по термометру (температура резервуара); t_2 — средняя температура выступающего столбика. Среднюю температуру ртути в выступающем столбике измеряют вспомогательным термометром или же, при приближенных вычислениях, принимают ее равной температуре окружающего воздуха. Значение α для многих сортов термометрического стекла можно принять равным 0,00016.

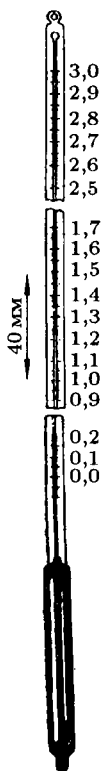
Применение ртутных термометров в калориметрии

Ртутные термометры долгое время были основным средством измерения температуры в калориметрии. В настоящее время они вытесняются более точными и удобными в работе приборами, прежде всего термометрами сопротивления. Тем не менее благодаря простоте измерения температуры ртутные термометры до сих пор находят применение в калориметрических измерениях.

Ниже приведено описание нескольких калориметрических ртутных термометров, применявшихся в течение ряда лет в лаборатории термохимии.

Высокочувствительный калориметрический термометр, который был использован в водяных калориметрах для определения энергий сгорания, показан на рис. 5.1. Длина его резервуара около 120 мм, диаметр 8 мм. Шкала термометра нанесена на поверхности капилляра; она охватывает интервал 2°C и разделена на 300 частей. Одно малое деление составляет, таким образом, всего лишь около $0,0067^\circ\text{C}$. Этот интервал при помощи оптической трубы с окулярной сеткой делился на 20 частей, каждая из которых составляла около $0,0003^\circ\text{C}$, а при некотором навыке можно было отсчитывать и $1/40$ часть малого деления.

Дальнейшее повышение чувствительности термометра этого типа очень затруднительно. Длина резервуара лимитирована размерами калориметра, а увеличение его диаметра привело бы к значительному возрастанию инертности термометра. Предел уменьшению диаметра капилляра ставит необходимость обеспечения его цилиндричности.



В описанном термометре удалось найти оптимальный вариант: использованы капилляры со строго цилиндрическим каналом весьма малого диаметра. При этом наблюдается некоторая неравномерность движения ртути, но она значительно уменьшается при легком постукивании по корпусу термометра непосредственно перед отсчетом.

Термометры, сходные с описанным выше, но имеющие резервуар меньшей длины, нередко применялись в калориметрах для определения теплот растворения и теплот реакций. Такие термометры охватывают интервал $5-7^{\circ}\text{C}$, а их наименьшее деление составляет $0,02^{\circ}\text{C}$.

В некоторых случаях для измерения температуры калориметров используют термометры Бекмана, выпускаемые промышленностью и поэтому легкодоступные. Эти термометры отличаются довольно высокой чувствительностью и путем отлива ртути в запасной резервуар могут быть настроены на работу в различных температурных интервалах. Однако из-за своей громоздкости и большой термической инертности они менее удобны для калориметрии, чем специальные калориметрические термометры.

Рис. 5.1. Калориметрический термометр

Калориметрический термометр с переменным количеством ртути в резервуаре (рис. 5.2) сочетает в себе особенности обычного калориметрического термометра и термометра Бекмана. Форма и размеры резервуара и капилляра у него совершенно такие же, как у калориметрических термометров, описанных выше; это определяет идентичность таких важнейших характеристик, как чувствительность и термическая инертность. Отличие состоит в том, что калориметр, изображенный на рис. 5.2, имеет в верхней части вспомогательный резервуар для ртути, который служит для регулирования количества ртути в основном резервуаре и настройки таким образом термометра на тот или иной рабочий интервал.

Значение деления калориметрического термометра с переменным количеством ртути (а также и значение деления термометра Бекмана) зависит от температуры, на которую он настроен. Обычно эта зависимость бывает приведена в паспорте термометра.

Основной термометрической задачей в калориметрии является измерение разности температур, т.е. изменения температуры калориметра, вызванного изучаемым химическим процессом. Калориметри-

ческий ртутный термометр, как видно из его описания, устроен таким образом, что температуру нередко измеряют в условных единицах, пропорциональных градусу. Это не вносит никаких осложнений, если калориметрические измерения проводятся сравнительным методом (см. гл. 3).

При сравнительных измерениях отпадает также необходимость введения большинства поправок к показаниям ртутного термометра. Единственная поправка, которую приходится вводить даже и при проведении измерений сравнительным методом, это поправка на выступающий столбик ртути. Поскольку температура выступающего столбика зависит от температуры комнаты, величина этой поправки в двух калориметрических опытах может быть различной и в том случае, если начальные и конечные температуры калориметра полностью совпадают.

Помимо измерения разности температур при калориметрических измерениях всегда встает задача определения температуры, к которой должен быть отнесен изучаемый тепловой эффект с выражением ее в градусах общепринятой температурной шкалы МТШ-90. Точность определения тепловых эффектов химических реакций и величина их изменения с температурой dQ/dT обычно таковы, что практически во всех случаях достаточно знать температуру, при которой были проведены измерения, с точностью $0,1^\circ\text{C}$. Паспортные данные ртутных термометров почти всегда обеспечивают такую точность. В случае же необходимости сличение показаний калориметрического ртутного термометра с любым термометром, проградуированным в МТШ-90, с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ не встречает затруднений.

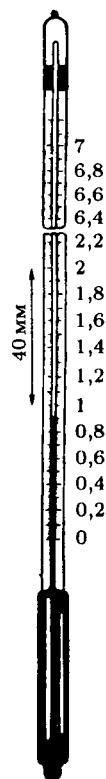


Рис. 5.2. Калориметрический термометр с переменным количеством ртути

Кроме измерения температуры ртутные термометры нередко применялись в калориметрии для термостатирования оболочки, окружающей калориметр. Несколько примеров автоматического термостатирования оболочки с использованием в качестве датчиков ртутных контактных термометров приведено в книге [5]. В настоящее время этот способ термостатирования применяется редко, поскольку автоматическое регулирование температуры на основе мостовых схем или

с использованием термобатарей осуществляется надежнее и с более высокой точностью (см. гл. 3 и 4).

Происходящая в последнее время постепенная замена ртутных термометров другими средствами измерения температуры калориметра объясняется не только их меньшей чувствительностью. Как видно из приведенного выше описания калориметрических термометров, их чувствительность в некоторых случаях почти не уступает чувствительности термометров сопротивления. Но очень существенно, что для ртутных термометров в описанных образцах, по-видимому, реализован предел чувствительности, которая уже не может быть повышена за счет улучшения конструкции или совершенствования оптики. К тому же работа с ртутным термометром на предельной чувствительности предполагает высокую квалификацию наблюдателя и требует постоянного внимания.

Но еще более важно, что визуальный отсчет температуры по ртутному термометру исключает возможность автоматической регистрации результатов измерения. В то же время использование в качестве датчика температуры, например, термометра сопротивления позволяет не только регистрировать температуру, но и полностью автоматизировать калориметрический опыт.

Можно ожидать поэтому, что роль ртутных термометров в калориметрии будет и дальше уменьшаться. Но, вероятно, в калориметрической аппаратуре упрощенных конструкций ртутные термометры могут использоваться еще продолжительное время.

§ 2. КВАРЦЕВЫЙ ТЕРМОМЕТР

В 70-х годах в научных журналах стали появляться работы, в которых прецизионные калориметрические измерения были выполнены при использовании кварцевых термометров [6, 7].

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 быть доведена 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. В принципе, пьезокварцевый резонатор можно ориентировать так, чтобы зависимость частоты от температуры была близка к параболической, причем на участках, близких к вершине параболы, среднее значение температурного коэффициента частоты очень мало. Такие

срезы кварца используются, например, при создании эталонов времени и стандартов частоты. С другой стороны, для некоторых косых срезов значение температурного коэффициента частоты может достигать значения $9 \cdot 10^{-5}$ на 1°C [8].

Хотя свойства пьезоэлектрических, и, в частности, пьезокварцевых, резонаторов известны давно, практическая реализация температурных измерений с использованием зависимости их частоты от температуры началась лишь в 60-х годах [9, 10]. Особый интерес к этому способу измерения температуры был связан с промышленным изготовлением кварцевых термометров фирмой «Хьюлетт-Паккард» (США) [10].

Возможность создания таких термометров в значительной мере определялась 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 составляет $3,5 \cdot 10^{-5}/\text{град}$. Частота резонатора составляет приблизительно 28 МГц при 0°C и, следовательно, при указанном выше температурном коэффициенте изменяется на ~ 1000 Гц/град. Это обеспечивает достаточно высокую чувствительность термометра.

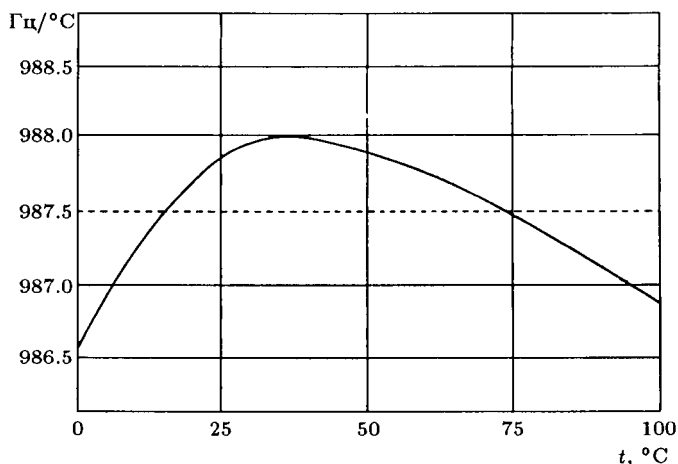


Рис. 5.3. Типичное изменение температурного коэффициента частоты кварцевого датчика со срезом ЛК. Пунктиром обозначено среднее значение коэффициента в интервале $0\text{--}100^\circ\text{C}$

Важнейшей характеристикой кварцевого термометра является форма зависимости температурного коэффициента частоты от температуры. Выше уже было отмечено, что благодаря специальному

срезу кристалла кварца эта зависимость близка к линейной. Типичное изменение температурного коэффициента частоты для кварцевого термометра в интервале от 0°C до 100°C , наиболее важном для калориметрии, показано на рис. 5.3.

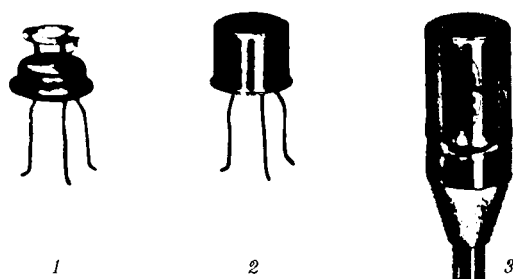


Рис. 5.4. Стадии монтажа кварцевого резонатора. 1 — кристалл датчика и его расположение; 2 — кристалл герметично запаян в медный футляр; 3 — футляр заключен в корпус из нержавеющей стали

Основные особенности устройства кварцевого термометра приведены ниже. 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, содержащий гелий. Затем резонатор помещают в трубку из нержавеющей стали для защиты медного футляра и проводов от коррозии. Эти стадии изготовления и монтажа кварцевого резонатора показаны на рис. 5.4. Для того чтобы соединить резонатор с питающим его осциллятором, используют коаксиальный кабель малого сечения, изолированный тефлоном, что обеспечивает работоспособность прибора до -250°C . Кварцевый резонатор действует как высокоселективный фильтр, который поддерживает частоту осциллятора очень близкой к естественной частоте резонатора. Температурный датчик кварцевого термометра, применяемый в калориметрии, в смонтированном виде показан на рис. 5.5. Форма температурных датчиков может быть различна в зависимости от характера измерений (рис. 5.6).

Как видно из принципа действия, измерение температуры кварцевым термометром сводится к измерению частоты электрических колебаний, которая и является в данном случае термометрическим параметром. Это обеспечивает кварцевому термометру серьезные преимущества перед другими средствами измерения температуры, например термометрами сопротивления: во-первых, на результат измерения практически не влияет изменение сопротивления подводящих

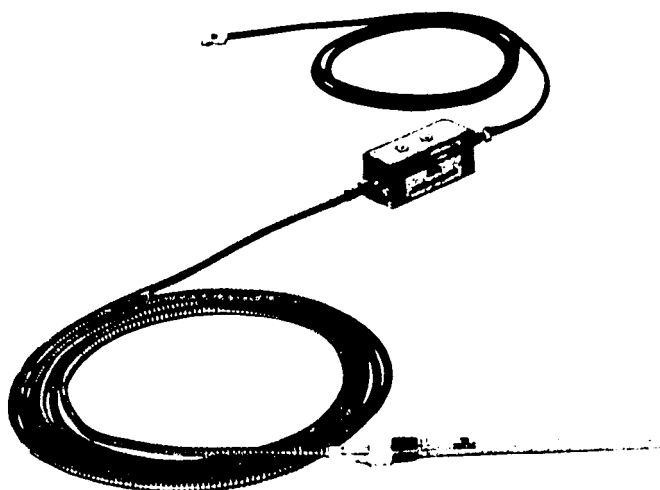


Рис. 5.5. Температурный датчик кварцевого термометра, обычно применяемый в калориметре

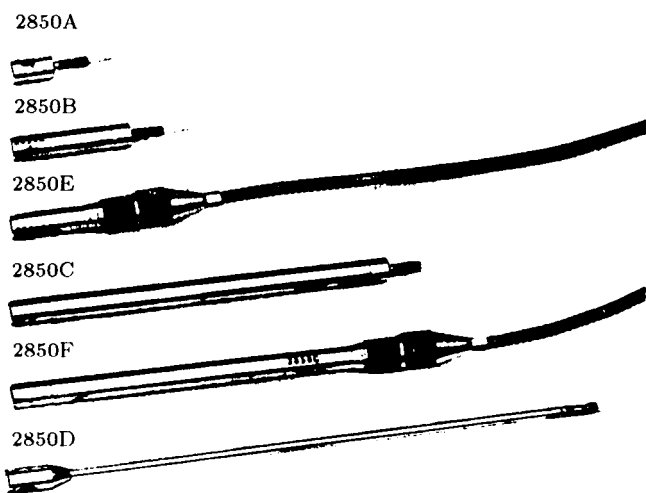


Рис. 5.6. Различные формы температурных датчиков

проводов, благодаря чему можно ограничиться двумя проводящими проводами, а во-вторых, численный способ отсчета частоты дает возможность легко выводить результат измерения температуры непосредственно на дисплей, исключая при этом, например, сравнение с эталонами сопротивления или балансировку моста. Как правило, кварцевый термометр имеет цифровой вывод на экран для каждого отсчета температуры (рис. 5.7) и возможность фиксирования этого

отсчета печатающим или записывающим устройством [10]. Термометр, описанный в [10], имеет шестизначный дисплей с плавающей точкой.

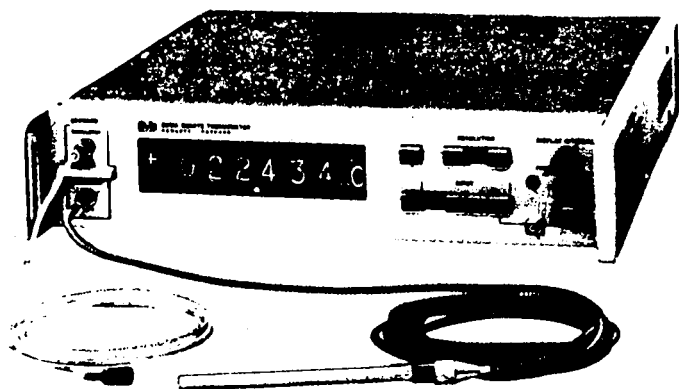


Рис. 5.7. Внешний вид кварцевого термометра фирмы «Хьюлетт-Паккард»

Кварцевый термометр фирмы «Хьюлетт-Паккард» предназначен для измерения температуры в интервале от -80°C до $+250^{\circ}\text{C}$. Однако температурный интервал кварцевых термометров может быть и более широким: например, в книге [9] рассмотрена возможность использования кварцевых термометров до 400°C [9, с. 51].

Кварцевый термометр по своей сущности является интегрирующим прибором, дающим среднее значение температуры за определенный фиксированный отрезок времени. В термометре фирмы «Хьюлетт-Паккард» предусмотрен выбор отрезков времени: 0,1 с, 1 и 10 с, которым соответствует разрешение по температуре $0,01^{\circ}\text{C}$, $0,001$ и $0,0001^{\circ}\text{C}$. В принципе, возможно и измерение температуры до $0,00001^{\circ}\text{C}$, но для этого при температурном коэффициенте частоты 1000 Гц/град требуется отрезок времени 100 с и на такой чувствительности термометр используется редко. В калориметрии, как правило, кварцевый термометр работает в режиме 10-секундного отрезка времени, что обеспечивает его термометрическую чувствительность, равную $0,0001^{\circ}\text{C}$.

При калориметрических измерениях важное значение имеют перегрев термометра относительно окружающей среды вследствие действия питающего тока и его термическая инертность (см. гл. 2). Что касается энергии, выделяемой кварцевыми датчиками, то она обычно бывает менее 100 мкВт, т.е. составляет величину того же порядка, что и для эталонных платиновых термометров сопротивления, и существенно меньшую, чем для калориметрических термометров. Значительно более серьезна проблема термической инерции кварцевых

термометров. Из описания термометра фирмы «Хьюлетт-Паккард» следует, что постоянная времени кварцевого датчика в движущейся воде составляет около 2 с [10]. Это сравнительно небольшая величина; но гораздо важнее то обстоятельство, что для обеспечения термометрической чувствительности в $0,0001^\circ$, которая необходима для прецизионных калориметрических измерений, требуется отрезок времени, равный 10 с. Таким образом, во всех дальнейших расчетах используются не истинные значения температуры, строго привязанные к определенному моменту времени, а средние значения за десятисекундный период. Это ставит серьезные проблемы при вычислении истинного подъема температуры в калориметрическом опыте, если речь идет об измерениях высокой точности [11].

Представляет интерес отдельно рассмотреть вопрос о точности измерения температуры кварцевым термометром. Здесь следует различать абсолютную погрешность измерения температуры и погрешность измерения разности температур. Факторы, влияющие на абсолютную погрешность, подробно рассмотрены в работах [9, 10]. Основной вклад в абсолютную погрешность вносят погрешность градуировки, отклонения от линейности, нестабильность резонатора и гистерезис. Погрешность градуировки определяется погрешностью образцовых мер и поверочной аппаратуры. Для термометра, описанного в [10], она составляет $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Погрешность из-за нелинейности в кварцевых резонаторах с пьезоэлементом среза ЛК (см. рис. 5.3), которые используются в настоящее время в кварцевых термометрах, составляет $\pm 0,05^\circ$ в интервале от 0°C до 100°C и возрастает до $0,15^\circ$ в интервале от -40°C до $+250^\circ\text{C}$ по отношению к усредненной прямой, проведенной через 0°C . В интервале от -80°C до -40°C отклонения от этой прямой доходят до $0,4^\circ\text{C}$ [9, 10]. Для того чтобы снять влияние этих отклонений, каждый кварцевый датчик калибруют в интервале от -80°C до $+250^\circ\text{C}$ и указывают истинное значение температуры через каждые 10°C [10]. В работе [10] отмечено также, что для любых 10°C в интервале от 0°C до 100°C нелинейность не превышает $0,002^\circ\text{C}$.

Что касается погрешности, вносимой нестабильностью резонаторов, то здесь различают кратковременную и долговременную нестабильности. Кратковременная нестабильность, которая проявляется в воспроизводимости результатов, для кварцевого термометра фирмы «Хьюлетт-Паккард» меньше $0,0007^\circ\text{C}$ [10]. Долговременная нестабильность определяется в основном старением резонаторов; для термометра, описанного в [10], дрейф нуля за 30 дней не превышает $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Гистерезисные явления проявляются главным образом при использовании кварцевого термометра в широком интервале температур: от -80°C до $+250^\circ\text{C}$. В этом случае погрешность может соста-

влять $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. При перепаде температур, не превышающем 10°C , погрешность из-за гистерезиса составляет около $0,001^{\circ}\text{C}$ [9, 10].

Как видно из приведенного выше анализа погрешностей, кварцевый термометр дает возможность измерять абсолютную температуру с точностью, вполне достаточной для очень многих calorиметрических измерений (измерений теплот сгорания, растворения, реакций и т.д.). При измерении сравнительно небольших величин подъема температуры, типичных для прецизионной calorиметрии (обычно не более $1-2^{\circ}\text{C}$), влияние рассмотренных выше погрешностей резко падает.

Важнейшее значение в calorиметрах имеет точность измерения подъема температуры. Очевидно, что при проведении измерений описанным ранее сравнительным методом (см. гл. 3) влияние погрешностей градуировки, нелинейности и долговременной нестабильности вообще не будет сказываться на конечном результате, поскольку измерение ΔT в опытах по определению энергетического эквивалента calorиметра и по определению неизвестной теплоты реакции проводятся в одном и том же интервале и в одинаковых условиях.

Широкому применению кварцевых термометров в прецизионной calorиметрии препятствуют прежде всего их довольно большая инерционность, а также высокая цена термометров фирмы «Хьюлетт-Паккард». В республиках СНГ кварцевые термометры в готовой для использования форме промышленностью не выпускаются. Имеющиеся многочисленные опытные разработки, а также результаты исследования пьезокварцевых температурных датчиков описаны в книге [9].

Литература

1. Попов М.М. Термометрия и calorиметрия. 2-е изд. М., 1954.
2. Куинн Т. Температура. М., 1985.
3. СКУРАТОВ С.М., СТРЕПИХЕЕВ А.А., БРЫКИНА Е.П. и др. // Уч. зап. МГУ. 1953. Вып. 164. С. 73.
4. COOPS J., NES K. VAN. Recueil trav. chim. 1947. V. 66. P. 142.
5. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964.
6. SAKIYAMA M., NAKANO T., SEKI S. // Bull. Chem. Soc. Jap., 1975. V. 48. P. 1705.
7. KAMAGUCHI A., SATO T., SAKIYAMA M., SEKI S. Bull. Chem. Soc. Jap., 1975. V. 48. P. 3749.
8. Кэди У. Пьезоэлектричество. М., 1949.
9. ГОЛЕМБО В.А., КОТЛЯРОВ В.Л., ШВЕЦКИЙ Б.И. Пьезокварцевые аналого-цифровые преобразователи температуры. Львов, 1977.
10. QUARTZ Thermometry. Hewlett-Packard. Application Note 78-3. March 1967.
11. ОЛЕЙНИК Б.Н. Точная calorиметрия. 2-е изд. М., 1973.

§ 1. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В настоящее время общепринятой является Международная система единиц (“СИ”), применение которой в нашей стране было узаконено ГОСТом [1]. Отметим, в частности, что в этой системе одной из шести основных единиц является кельвин — единица термодинамической температуры.

Единица работы и энергии — джоуль — относится к числу производных единиц и определяется как работа, которую совершает сила, равная 1 ньютону на пути в 1 метр, пройденном телом по направлению, совпадающему с направлением силы. В свою очередь ньютон является производной единицей; это сила, которая телу массой 1 кг сообщает ускорение, равное 1 м/с^2 . Отсюда следует размерность единицы энергии: $\text{Л}^2\text{МТ}^{-2}$.

Казалось бы, вопрос о единице энергии должен исчерпываться сведениями, изложенными выше. Однако в калориметрии ситуация сложилась непростая, поскольку до введения Международной системы единиц (1963) было выполнено и опубликовано множество работ, в которых количество теплоты измерялось не в джоулях, а в других единицах. Для объединения всего имеющегося массива экспериментальных данных в единую систему необходимо знать соотношение этих единиц энергии с джоулем.

В подавляющем большинстве термохимических работ, выполненных в XIX в. и в первой четверти XX в., в качестве единицы энергии (теплоты) была принята калория. Эта единица неразрывно связана с теплоемкостью воды и определяется по уравнению

$$Q_p = mc_p(t_2 - t_1). \quad (6.1)$$

Очевидно, что единица количества теплоты, установленная на основе уравнения (6.1), зависит от выбора единиц массы и температуры, а также и от температурного интервала, поскольку теплоемкость является функцией температуры. На практике чаще всего употреблялась “пятнадцатиградусная” калория, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 г воды при давлении в 1 атм от $14,5^\circ$

до $15,5^{\circ}\text{C}$. Нередко использовали “двадцатиградусную” калорию, определяемую аналогичным образом. В Великобритании и США нашли применение так называемые “британские тепловые единицы”, которые определяются как количество теплоты, необходимое для нагревания одного фунта воды на 1°C по шкале Фаренгейта*. Существуют и другие, менее распространенные единицы количества теплоты, основанные на уравнении (6.1).

Введение в начале XX в. системы международных электрических единиц позволило существенно повысить точность электрических измерений. С этого времени в калориметрии начался постепенный переход к джоулю, определяемому через электрические единицы. Калориметры все чаще стали градуировать измеряя мощность электрического тока и время его пропускания. Однако окончательные результаты обычно продолжали выражать в калориях, используя то или иное соотношение между калорией и джоулем.

Это соотношение имело в своей основе результаты экспериментальных определений теплоемкости воды электрическим методом и изменялось по мере появления новых результатов и повышения их точности. Таким образом, фактически окончательные результаты все же выражали в этот период (1910–1930 гг.) в единицах энергии, связанных с теплоемкостью воды. Важно отметить также, что в период 1908–1948 гг. сосуществовали две системы единиц — международная и абсолютная и соотношение между международным и абсолютным джоулем также уточнялось по мере повышения точности реализации абсолютных единиц [2]. Все это не давало возможности унифицировать единицу измерений.

Начиная с 1930 г. в большинстве термохимических лабораторий США, а затем и других стран в качестве единицы энергии стали использовать “условную” калорию, величина которой полностью определялась соотношением с международным джоулем:

$$1 \text{ “условная” калория} = 4,1833 \text{ межд. Джоуля.}$$

Это соотношение было получено на основе анализа наиболее надежных в то время работ по измерению теплоемкости воды при 15°C , что было зафиксировано Международной термохимической комиссией, которая приняла в 1934 г.:

$$1 \text{ кал } (15^{\circ}\text{C}) = 4,1833 \text{ межд. Дж. [3].}$$

*Имеется несколько вариантов определения “британской тепловой единицы”, зависящих от температуры, при которой происходит измерение теплоемкости.

Однако принципиально важно, что принятая таким образом “условная” калория уже не была более связана с теплоемкостью воды. Приведенное выше соотношение сохранилось и в дальнейшем, хотя значения теплоемкости воды уточнялись и позже в результате новых измерений.

В 1948 г. была окончательно узаконена одна — абсолютная — система электрических единиц, а Международная система отменена. В связи с этим приведенное выше соотношение было заменено на следующее:

$$1 \text{ “условная” калория} = 4,1840 \text{ абс. джоуля,}$$

поскольку при отмене системы международных электрических единиц было принято:

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

Таким образом, величина “условной” калории осталась неизменной.

Введение системы “СИ” в 1963 г. не изменило ни определения, ни величины электрических единиц; отпала лишь необходимость в добавлении слова “абсолютный”.

Таким образом, начиная с 1930–1934 гг. соотношение применяемой в термохимии единицы — “условной” калории с джоулем — строго зафиксировано и уже не связано с теплоемкостью воды. Фактически с этого времени в основе всех численных термохимических данных, имеющих в литературе, лежит джоуль; калория была сохранена лишь как привычная и широко распространенная единица.

В сущности, это положение сохранялось вплоть до последнего времени. Применение калории как внесистемной единицы допускалось многими изданиями и нормативными документами. В калориях приведены все численные данные в фундаментальных справочниках, изданных сравнительно недавно в СССР (1965–1982) и США (1968–1987) [4, 5]. Но при этом предполагалось, что определением калории является только лишь ее соотношение с джоулем:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж.}$$

В отличие от калории, определяемой через теплоемкость воды, эту единицу обычно называли “условной” (conventional), или “искусственной” (artificial), калорией. В настоящее время её чаще именуют “термохимической” (thermochemical) калорией.

Хотя использование “термохимической” калории исключает какие-либо неясности с единицей измерения энергии, все же использование внесистемной единицы не очень удобно и допускалось скорее

как временная мера. В настоящее время принято все результаты термохимических измерений выражать только в джоулях.

Приведенные выше сведения о трансформации единицы энергии в калориметрии имеют не только исторический характер; они необходимы для сопоставления результатов современных исследований с данными более старых работ. Резюмируя эти сведения, отметим основные моменты.

1. Начиная с 1930–1934 гг. практически все численные термохимические данные в основе своей имеют одну и ту же единицу энергии — джоуль. Это относится как к результатам экспериментальных исследований, так и к справочной литературе. Если данные приводились в “термохимических” калориях, то правила публикации требовали, чтобы в каждой работе было указано соотношение этой единицы с джоулем.

2. В работах, выполненных в период с ~1910 по ~1934 г., единицы энергии могут варьировать. Для выражения данных этих работ в системе “СИ” может потребоваться как пересчет электрических единиц, так и уточнение данных по теплоемкости воды.

3. Результаты работ, выполненных до ~1908 г., выражены в калориях, определяемых через теплоемкость воды. Для пересчета этих результатов необходимо использовать современные данные по теплоемкости воды при соответствующей температуре.

§ 2. УСТРОЙСТВО КАЛОРИМЕТРОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Калориметрия, т.е. прямое измерение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой в том или ином процессе, является основным источником получения термохимических величин. Эти измерения проводят в специальном приборе — калориметре.

Применяемые в калориметрии методы измерений и аппаратура необычайно разнообразны, поскольку подход к решению калориметрических задач диктуется исследуемым процессом и условиями его проведения. 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. Поэтому основы калориметрии излагают обычно рассматривая наиболее типичные и распространенные калориметры [3, 6]. Такой подход, по-видимому, наиболее рационален. Например, в монографии М.М. Попова [3], которая в свое время была классическим руководством по калориметрии, 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. Эта простейшая систематизация не претендует на полноту и не включает в себя принципы, на которых построены современные промышленные калориметры. Основное описание методов калориметрии дано в книге [3] на конкретных примерах.

Некоторый интерес может вызывать попытка классификации калориметров, сделанная в книге Хеммингера и Хене [7]. Эти авторы положили в основу предложенной ими классификации три признака: метод калориметрических измерений, режим проведения измерений и принцип конструкции прибора. Однако, как отмечают сами авторы, эта классификация не является ни строгой, ни исчерпывающей: ряд калориметров нельзя характеризовать каким-то определенным признаком. Кроме того, необходимо учитывать, что в книге [7] основное внимание уделено калориметрам, выпускаемым промышленностью; что же касается калориметров, наиболее часто применяемых в научных исследованиях, то их разнообразие отражено в предлагаемой классификации еще в меньшей степени.

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. Существуют различные типы калориметров переменной температуры, отличающиеся конструкцией, способом измерений, назначением и т.д.

В жидкостных калориметрах основной частью является калориметрический сосуд, наполненный жидкостью, в который помещают реакционную камеру или ячейку для проведения исследуемого процесса. В качестве калориметрической жидкости обычно служит чистая вода, но нередко применяют и водные растворы или органические жидкости. Для термохимических исследований, проводимых при комнатных температурах, жидкостные калориметры являются, в сущности, универсальными приборами.

В массивных, или анероидных, калориметрах роль среды, воспринимающей измеряемую энергию, выполняет массивный блок, изготовленный из металла с высокой теплопроводностью (обычно медь, алюминий или серебро). Массивные калориметры чаще применяются при высокотемпературных термохимических исследованиях.

Как жидкостные, так и массивные калориметры могут быть двойными, или дифференциальными (см., например, гл. 4). В двойных калориметрах один из калориметрических сосудов (или блоков) используют как обычно, т.е. для проведения в нем изучаемого процесса, а второй, идентичный ему, сосуд служит для сравнения известного и неизвестного количества энергии (например, в рабочей калориметрической системе проводят химическую реакцию, а другую систему

с таким же энергетическим эквивалентом нагревают электрическим током, добиваясь одинаковой скорости нагрева).

Калориметры-контейнеры, часто применяемые для измерения теплоемкости веществ в широком интервале температур, также относятся к категории калориметров переменной температуры. Калориметр-контейнер обычно представляет собой тонкостенный металлический сосуд, а средой, воспринимающей вводимую энергию, в этом случае является находящееся в нем вещество.

В калориметрах переменной температуры калориметрический сосуд или блок обычно размещают в гнезде, которое находится в среде с регулируемой температурой, или же окружают калориметрическую систему регулируемыми экранами. Окружающие калориметрическую систему устройства образуют оболочку калориметра. 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 всецело определяется режимом проведения измерений (см. ниже, гл. 7).

Калориметры постоянной температуры, или изотермические, по сравнению с калориметрами переменной температуры обычно имеют более специфическое назначение. Их часто применяют для определения тепловых эффектов длительных процессов. В руководствах по калориметрии к этой категории принято относить калориметры, в которых мерой энергии является количество вещества, изменившего агрегатное состояние (например, "ледяной" калориметр Бунзена) [3, 6]. Логично, однако, отнести к этому же типу и такие калориметры, в которых эндотермический тепловой эффект компенсируют электрической энергией, а экзотермический — эффектом Пельтье.

Дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК), в сущности, относятся к категории калориметров переменной температуры с непрерывным вводом энергии, работающих в адиабатическом режиме. Но в связи с тем, что ДСК в последнее время получили очень широкое распространение и выпускаются приборостроительной промышленностью в больших количествах и во многих конструктивных вариантах, обычно их рассматривают как особый тип калориметрической аппаратуры.

Теплопроводящие калориметры, или калориметры Кальве** также принято рассматривать как особый тип калориметров. Хотя благодаря компенсации экзотермического теплового эффекта теплотой

*Калориметры с изотермической оболочкой в зарубежной литературе часто называют "изопериболическими".

**Эти калориметры нередко называют также калориметрами теплового потока.

Пельтье они имеют общие черты с калориметрами постоянной температуры, все же им свойственна принципиальная особенность, характерная только для этого типа приборов: некомпенсированную часть выделяемой энергии находят в них путем измерения мощности теплового потока, возникающего между рабочей ячейкой и внешней оболочкой.

Приведенное выше краткое описание основных типов калориметров является, конечно, далеко не полным, но все же дает общее представление о наиболее распространенной калориметрической аппаратуре. Более подробное описание некоторых типов калориметров можно найти в книгах [3, 6, 7].

В последующих главах описаны теоретические основы и процедура калориметрических измерений применительно к калориметрам переменной температуры. Отдельные главы посвящены сканирующим и теплопроводящим калориметрам, в последнее время все чаще используемым в термохимических исследованиях.

Литература

1. ГОСТ 9867-61. Международная система единиц. Срок введения 1/1 1963 г. Стандартгиз, 1961.
2. ROSSINI F.D. // *Experimental Thermochemistry*. Ed. Rossini F.D., N. Y., 1956.
3. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
4. Термические константы веществ/ Под ред. В.П. Глушко. М., 1965–1982. Вып. I@–X.
5. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Techn. Note 270-3–270-8. U. S. Nat. Bur. Standards. 1968–1981.
6. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964.
7. ХЕММИНГЕР В., ХЕНЕ Г. Калориметрия. Теория и практика. М., 1989.

Калориметры переменной температуры. Проведение и расчет калориметрического опыта

§ 1. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА В КАЛОРИМЕТРАХ С ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Калориметрический опыт состоит в измерении количества теплоты Q , сопровождающей проводимую в калориметре химическую реакцию или какой-либо иной процесс (например, физический или биологический). Рассмотрим, как решается эта задача при использовании наиболее распространенных приборов — калориметров переменной температуры с изотермической оболочкой. Любой калориметр переменной температуры можно представить себе состоящим из двух частей — калориметрической системы и оболочки. Калориметрической системой называют совокупность всех частей калориметра, между которыми происходит распределение измеряемой теплоты. Оболочка окружает калориметрическую систему и обеспечивает определенные, строго фиксированные условия теплообмена калориметрической системы с окружающей средой.

Расчет величины Q из опыта, проведенного в калориметре переменной температуры, в принципе, очень прост: ее вычисляют по уравнению

$$Q = W \cdot \Delta t, \quad (7.1)$$

где Δt — изменение температуры калориметрической системы, а W — ее тепловое значение, или, как часто говорят, энергетический эквивалент калориметра.

Численное значение W обычно определяют опытным путем, сообщая калориметру известное количество энергии и измеряя вызванный этим подъем температуры Δt (см. ниже, гл. 8). Таким образом, и при градуировке калориметра, и при определении Q по уравнению (7.1) измерение величины Δt является принципиально важным.

Существенное осложнение состоит в том, что величину Δt , которую называют истинным изменением температуры, нельзя измерить непосредственно. Во-первых, на эту величину неизбежно накладывается теплообмен калориметрической системы с окружающей средой. Во-вторых, в реальном калориметрическом опыте практически всегда приходится иметь дело с побочными источниками энергии: трение мешалки калориметра, энергия измерительного тока термометра сопротивления и т.д. Поэтому непосредственно наблюдаемое в

опыте изменение температуры $\Delta t'$ всегда отличается от истинного. Чтобы получить истинное изменение температуры Δt , необходимо к величине Δt ввести поправку на теплообмен и на побочные тепловые эффекты.

Расчет поправки на теплообмен рассмотрен в следующих параграфах. Способы учета побочных тепловых эффектов описаны в § 4 настоящей главы.

В большинстве случаев температуру изометрической оболочки устанавливают выше температуры калориметра. Таким образом, в отсутствие побочных тепловых эффектов

$$\Delta t = \Delta t' - \delta, \quad (7.2)$$

где δ — поправка на теплообмен. Для вычисления величины δ существует целый ряд детально разработанных способов. Все они основаны на наблюдении за изменением температуры калориметрической системы как во время протекания исследуемого процесса, так и в течение некоторого времени до его начала и после его окончания.

В начальном периоде опыта, который продолжается до начала проведения исследуемого процесса, измеряют скорость изменения температуры калориметрической системы в отсутствие измеряемой теплоты (так называемый “температурный ход”).

Главный период — это часть опыта, во время которого происходит быстрое и неравномерное изменение температуры калориметра вследствие проведения в нем изучаемого процесса. К главному периоду относят также время, необходимое для распределения выделившейся теплоты в калориметрической системе. Разность температур системы в конце и в начале главного периода $t_n - t_0$ и представляет собой наблюдаемое в опыте изменение температуры ($\Delta t'$ в уравнении (7.2)).

Конечный период следует сразу же за главным периодом. Его начало определяется временем, когда заканчивается распределение введенной теплоты в калориметрической системе и наступает регулярный тепловой режим [1]. Этот момент можно установить по равномерному изменению температуры системы. В конечном периоде, так же как и в начальном, в течение определенного времени измеряют температурный ход калориметрической системы.

§ 2. ТЕПЛООБМЕН КАЛОРИМЕТРА

Теплообмен калориметра с окружающей средой осуществляется по трем разным механизмам — через теплопроводность, излучение и конвекцию. Поскольку строгий учет теплообмена в калориметрическом опыте практически невозможен, необходимо соблюдать условия, при которых упрощенный расчет поправки на теплообмен не

искажает результата. Основные из этих условий состоят в следующем:

- 1) разность температур калориметра и окружающей его оболочки не должна превышать 2–3 градуса;
- 2) внешняя поверхность калориметра и внутренняя поверхность оболочки должны обладать хорошей отражательной способностью;
- 3) расстояние между стенками калориметрического сосуда и оболочки должно составлять около 10 мм; при этом конвекция практически исключается, а теплотери, обусловленные теплопроводностью воздуха, невелики;
- 4) подъем температуры в опыте не должен превышать 2°С. Оптимальная величина подъема температуры лежит в интервале от 1°С до 2°С.

В этих условиях полный теплообмен описывается законом охлаждения Ньютона, согласно которому количество теплоты, получаемое или теряемое телом в единицу времени, пропорционально разности температур тела и окружающей его среды:

$$\Delta q = K(T_{об} - T_k). \quad (7.3)$$

Законы, по которым происходит теплообмен, совершенно различны для теплопроводности, излучения и конвекции. Поэтому описание полного теплообмена линейной зависимостью между Δq и $(T_{об} - T_k)$ на первый взгляд представляется неоправданным. Тем не менее более детальное рассмотрение законов теплообмена показывает, что при соблюдении необходимых условий формула (7.3) с достаточной точностью описывает все его виды.

Теплопроводность. Теплообмен путем теплопроводности составляет основную часть полного теплообмена — около 85–90% [2]. Он определяется теплопроводностью тех частей калориметрической системы, которые неизбежно имеют контакт с окружающей средой (выступающие части термометра и нагревателя, оси мешалок, опоры калориметрического сосуда, подводящие провода и др.), и теплопроводностью слоя воздуха, окружающего калориметр. В общей форме этот процесс описывается дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка, где должны быть учтены теплоемкость каждого материала и проекции вектора плотности теплового потока на координатные оси. Два фактора позволяют избежать возникающих трудностей: 1) размеры, форму и взаимное расположение всех материалов, осуществляющих теплообмен, можно считать неизменяющимися; 2) опыты по градуировке калориметра и по измерению тепловых эффектов проводят в одинаковых условиях.

В приближенной форме кондуктивный теплообмен калориметрической системы для стационарного состояния может быть представлен суммой

$$E = \sum_i \lambda(i) A_i (\partial T / \partial x), \quad (7.4)$$

где E — энергия, перенесенная в единицу времени; $\lambda(i)$ — коэффициент теплопроводности i -го материала; A_i — площадь соприкосновения с этим материалом; $\partial T / \partial x$ — температурный градиент вдоль координаты, перпендикулярной к поверхности соприкосновения. Однако реальный опыт в калориметре с изотермической оболочкой проводится таким образом, что стационарное состояние не сохраняется, и температурный градиент меняется существенно, особенно в начале главного периода. Коэффициент теплопроводности также не остается постоянным, и его температурная зависимость для разных веществ может быть приближенно выражена линейным уравнением

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha t),$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности при 0°C ; α — его температурный коэффициент [3]. Поэтому естественно, что значение K в уравнении (7.3) можно считать постоянным лишь в узком температурном интервале (см. также [4], с. 241).

Величина ошибки, которая может возникать при расчете теплообмена по линейному уравнению (7.3), оценена Суннером. По этой оценке она составляет от 1 до 1,5% от всего кондуктивного теплообмена и практически исключается из конечного результата, если градуировка калориметра проводится в тех же условиях (сравнительные измерения) [2].

Излучение. Радиационный, или лучистый, теплообмен описывается законом Стефана-Больцмана:

$$E = \sigma \cdot T^4, \quad (7.5)$$

где E — энергия, излучаемая поверхностью абсолютно черного тела; σ — постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$. В случае реальных, “серых”, тел излучаемая энергия выражается уравнением

$$E = \sigma \cdot \alpha \cdot T^4, \quad (7.6)$$

где α — коэффициент поглощения данного тела.

Для выражения лучистого теплообмена калориметра с оболочкой уравнение (7.6) следует преобразовать в

$$E = \sigma \cdot \alpha' (T_{\text{к}}^4 - T_{\text{об}}^4), \quad (7.7)$$

где α' — коэффициент, зависящий от коэффициентов поглощения поверхностей калориметра и оболочки. Хорошо отполированные поверхности золота или серебра имеют коэффициент α' , приблизительно равный 0,01; для полированной хромированной поверхности $\alpha' \sim 0,05$ [2]. Суннер оценил погрешность в расчете лучистого теплообмена по уравнению (7.3) для $\alpha' \sim 0,05$; она составила 0,5% при подъеме температуры 2 К (от 296 до 298 К) и 0,3% при подъеме температуры 1,6 К (от 296,4 до 298 К) [2]. Если принять во внимание, что лучистый теплообмен составляет $\sim 10\%$ от всего теплообмена, а поправка на теплообмен $\sim 4\%$ от всей измеряемой теплоты, то очевидно, что погрешность расчета лучистого теплообмена по линейному уравнению (7.3) составляет 0,001–0,002% от измеряемой теплоты, т.е. практически не влияет на результат.

Эта оценка показывает также, насколько важно, чтобы поверхности калориметра и оболочки были тщательно отполированы и находились в хорошем состоянии. Например, окислившаяся хромированная поверхность имеет коэффициент поглощения в ~ 3 раза больший, чем чистая; при этом суммарный теплообмен возрастает на $\sim 25\%$, а лучистый теплообмен составляет уже около 30% от суммарного [2].

Конвекция. Механизм конвекции наименее изучен. Тем не менее можно оценить, пользуясь эмпирическими соотношениями, что при разности температур калориметра и оболочки $\Delta t \sim 5$ К толщина воздушного слоя d должна быть ≤ 11 мм, чтобы конвекция была малой и пропорциональной разности температур. При $\Delta t \sim 1$ К должно соблюдаться условие $d \leq 19$ мм [2]. Как упомянуто ранее, при конструировании калориметров с изотермической оболочкой обычно принимают, что зазор между калориметром и оболочкой должен быть равен 10 мм [5]; при этом конвективный теплообмен невелик при любых разумных значениях ΔT и удовлетворительно описывается формулой (7.3).

Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что расчет поправки на теплообмен на основе закона охлаждения Ньютона (формула (7.3)) при соблюдении необходимых условий вполне обоснован. Возникающая из-за приближенности закона погрешность лежит ниже уровня 0,01 %, т.е. ниже, чем погрешность подавляющего большинства прецизионных калориметрических измерений.

§ 3. РАСЧЕТ ПОПРАВКИ НА ТЕПЛООБМЕН

Как следует из предыдущего параграфа, поправку на теплообмен в калориметрах с изотермической оболочкой рассчитывают на основе закона охлаждения Ньютона (уравнение (7.3)). Принимая во внимание, что эту поправку удобнее выражать в единицах температуры, а не теплоты, можно дать следующую формулировку закона Ньютона:

изменение температуры калориметра во времени пропорционально разности температур калориметра и окружающей его оболочки, т.е.

$$\frac{dt}{d\tau} = K(t_{об} - t_k), \quad (7.8)$$

где $\frac{dt}{d\tau}$ — температурный ход калориметра.

Опыт показывает, что калориметр имеет небольшой температурный ход даже и тогда, когда температура оболочки в точности равна температуре калориметра. Это обусловлено неполным устранением влияния внешней среды. При постоянной температуре оболочки температура калориметра достигает постоянства через бесконечно долгое время (см. гл. 2, § 3) и становится равной $t_{к,\infty}$. Температуру $t_{к,\infty}$ называют конвергенционной. Очевидно, что температурный ход калориметра равен нулю лишь при $t_k = t_{к,\infty}$. Поэтому в уравнении (7.8) вместо $t_{об}$ следует писать $t_{к,\infty}$ и основываться в дальнейших расчетах на уравнении

$$\frac{dt}{d\tau} = K(t_{к,\infty} - t_k). \quad (7.9)$$

Константа охлаждения калориметра K представляет собой величину изменения температуры калориметра за единицу времени при разности температур $(t_{к,\infty} - t_k)$ в 1 градус. K имеет размерность τ^{-1} .

В реальных калориметрических опытах могут быть выбраны разные единицы времени: минута, 1/2 минуты, промежуток времени между двумя звуковыми сигналами, число оборотов синхронного мотора и т.д. В расчете результатов калориметрического опыта обычно принимают за единицу интервал времени между двумя последовательными отсчетами температуры.

Расчет поправки на теплообмен δ в единицах температуры сводится к интегрированию уравнения (7.9):

$$\delta = \int_{\tau_0}^{\tau_n} dt = \int_{\tau_0}^{\tau_n} K(t_{к,\infty} - t_k) d\tau, \quad (7.10)$$

где τ_0 и τ_n — время начала и конца главного периода опыта.

Уравнение (7.10) можно упростить, принимая во внимание, что в калориметрах с изотермической оболочкой $t_{к,\infty} = \text{const}$

$$\delta = -K \left[\int_{\tau_0}^{\tau_n} t_k d\tau - t_{к,\infty}(\tau_n - \tau_0) \right]. \quad (7.11)$$

Последнее уравнение и является основой для вычисления поправки на теплообмен.

Константу охлаждения калориметра вычисляют по температурному ходу системы в начальном и конечном периодах опыта. Из уравнения (7.9) следует, что в начальный период температурный ход v_0 равен

$$v_0 = \left(\frac{dt}{d\tau} \right)_0 = K(t_{\kappa, \infty} - t_{\kappa})_0,$$

а в конечный период

$$v_n = \left(\frac{dt}{d\tau} \right)_n = K(t_{\kappa, \infty} - t_{\kappa})_n.$$

Обычно в калориметрии находят из эксперимента среднюю величину температурного хода v_0 и v_n и относят ее к средней температуре калориметра в соответствующем периоде, θ_0 или θ_n , в качестве которой принимают температуру в середине временного промежутка. Строго говоря, это должно приводить к некоторой систематической ошибке, поскольку из уравнения (7.9) вытекает экспоненциальная зависимость температуры от времени (см. также гл. 2, § 3), а температурный ход меняется со временем линейно. Однако эта ошибка незначительна, поскольку все изменение температуры за начальный или конечный период сравнительно невелико. К тому же она полностью исключается, если начальная и конечная температуры одинаковы в опытах по измерению теплового эффекта и при градуировке калориметра. Подробно этот вопрос рассмотрен в работах [6, 7].

Таким образом, имеем

$$v_0 = K(t_{\kappa, \infty} - \theta_0), \quad (7.12)$$

$$v_n = K(t_{\kappa, \infty} - \theta_n), \quad (7.13)$$

откуда находим K :

$$K = \frac{v_0 - v_n}{\theta_n - \theta_0} = - \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0}. \quad (7.14)$$

Константу охлаждения калориметра K вычисляют по этому уравнению в каждом калориметрическом опыте. Постоянство величины K в серии опытов служит критерием надежности работы калориметра. Все входящие в уравнение (7.14) величины могут быть легко вычислены по данным, взятым из протокола опыта. Расчет v_0 и v_n чаще всего проводят методом наименьших квадратов, если в опыте отсчитываются дискретные значения t в момент τ , или же находят

из графика, если производится запись кривой температура–время на диаграммной ленте.

Отметим, что результаты этого расчета в той или иной форме используют и для нахождения температур t_n и t_0 [6, 7]. Это несколько точнее, чем брать в качестве t_n и t_0 результаты непосредственного измерения температур конца и начала главного периода, так как уменьшается случайная погрешность отсчета. Один из таких приемов описан Моссельманом и Черны [8]: для расчета t_n и t_0 используют средние значения температур в начальном и конечном периодах и найденные методом наименьших квадратов значения v_0 и v_n :

$$t_0 = \theta_0 + v_0 \cdot n_1,$$

$$t_n = \theta_n - v_n \cdot n_2,$$

где n_1 и n_2 — число отсчетов, выражающее отрезок времени между θ_0 и t_0 и θ_n и t_2 соответственно.

Кроме величины K , для расчета поправки на теплообмен необходимо вычислить интеграл $\int_{\tau_0}^{\tau_n} t_k d\tau$ в уравнении (7.11). Процедура расчета может быть различной; некоторые расчетные приемы описаны в работах [2, 6, 7]. Обычно расчет сводится к тому или иному варианту численного или графического интегрирования.

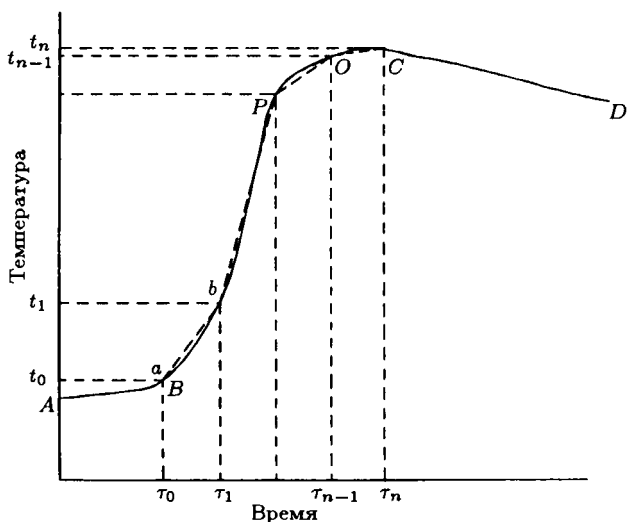


Рис. 7.1. Расчет поправки на теплообмен методом трапеций

Один из самых распространенных методов численного интегрирования — метод трапеций — используется в тех случаях, когда температура калориметра t_k измеряется в главном периоде через равные

промежутки времени. При этом интеграл $\int_{\tau_0}^{\tau_n} t_k d\tau$ заменяется суммой площадей трапеций (рис. 7.1). Принимая интервал между отсчетами за единицу времени, получаем

$$\begin{aligned} \int_{\tau_0}^{\tau_n} t_k d\tau &\approx \frac{1}{2}(t_0 + t_1) + \frac{1}{2}(t_1 + t_2) + \dots + \frac{1}{2}(t_{n-1} + t_n) = \\ &= \left(\frac{t_0 + t_n}{2} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} t_i, \end{aligned} \quad (7.15)$$

где t_0, t_1, t_2, \dots — значения температуры во время последовательных отсчетов $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots$.

Выражение для конвергенционной температуры нетрудно найти из уравнений (7.12) и (7.13):

$$t_{k,\infty} = \theta_0 + \frac{v_0}{K} = \theta_n + \frac{v_n}{K}. \quad (7.16)$$

Обозначив число отсчетов главного периода через

$$n = \tau_n,$$

получаем после подстановки полученных выражений (уравнения (7.14), (7.15) и (7.16)) в уравнение (7.11)

$$\delta = \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n\theta_0 \right] + nv_0 \quad (7.17)$$

или

$$\delta = \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - n\theta_n \right] + nv_n. \quad (7.18)$$

Эти формулы, эквивалентные друг другу, чаще всего применяют для поправки на теплообмен в калориметрах с изотермической оболочкой. Их обычно называют формулами Реньо-Пфаундлера.

При использовании для измерения температуры интегрирующего прибора (например, кварцевого термометра) расчетные формулы (7.17) и (7.18) должны быть немного изменены с учетом того, что отсчеты прибора уже относятся к средней температуре за определенный период времени.

Метод трапеций, как правило, дает возможность вычислять интеграл $\int_{\tau_0}^{\tau_n} t_k dt$ с точностью, вполне достаточной для прецизионной

калориметрии. Тем не менее при расчете поправки на теплообмен иногда применяют и другие, более точные формулы численного интегрирования [5].

§ 4. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПОБОЧНЫХ ЭФФЕКТОВ

Как отмечено выше, изменение температуры калориметрической системы определяется не только теплотой изучаемого процесса и теплообменом. На эту величину оказывают влияние также и неизбежные в реальных опытах побочные тепловые эффекты, правильный учет которых так же важен, как и учет теплообмена. Наиболее типичными побочными источниками энергии, общими для многих калориметров, являются: трение мешалки в жидкостных калориметрах, испарение калориметрической жидкости, вращение бомбы в калориметрах с вращающейся бомбой, измерительный ток в термометрах сопротивления, различные побочные химические или физические изменения, которые претерпевают исследуемые вещества или продукты реакции, и т.д.

Испарение калориметрической жидкости представляет особую опасность для прецизионных калориметрических измерений, поскольку в условиях переменной температуры и влажности теплота испарения становится тоже непостоянной величиной, учесть которую не представляется возможным [5]. Поэтому при точных измерениях приходится принимать меры к устранению влияния испарения. С этой целью нередко изготавливают жидкостные герметичные калориметры или же заменяют калориметрическую жидкость металлическим блоком [4]. Достаточно эффективным является также применение крышки на калориметрическом сосуде [5].

Из других побочных тепловых эффектов наиболее часто встречаются такие, которые можно считать постоянными во всех трех периодах калориметрического опыта. Так, типичным для калориметрии является использование в жидкостных калориметрах мешалки, вращающейся с постоянной скоростью, а также термометра сопротивления с проходящим по нему током постоянной силы. Тепловые эффекты этих побочных процессов с достаточной степенью точности можно рассматривать как постоянные. При наличии таких побочных процессов расчет истинного подъема температуры по формуле (7.2) приводит к верному результату, так как вызываемые ими изменения величин $\Delta t'$ и δ равны и взаимно элиминируются [5].

Нередко побочные тепловые эффекты имеют место в одном только главном периоде калориметрического опыта, например в калориметрах с вращающейся бомбой, когда ее вращение производится только в главном периоде. Если величина побочного теплового эффекта

постоянна во времени и одинакова во всех опытах (вращение производится с постоянной скоростью), то можно экспериментально определить величину этого эффекта и при расчете подъема температуры ввести соответствующую поправку. Такой способ был использован, например, в работе [9]. Однако чаще для исключения постоянного теплового эффекта вращения используют иной, более простой прием. Он основан на том, что можно выбрать для начала вращения такой момент времени τ в главном периоде, чтобы тепловой эффект вращения исключался при расчете поправки на теплообмен. В этом случае вращение бомбы должно продолжаться в течение всего конечного периода. Момент τ должен быть найден для каждого калориметра из формы кривой температура–время [8, 10].

В принципе, к числу побочных тепловых эффектов относятся также и теплоты некоторых процессов, идущих в калориметрической системе (например, образование побочных продуктов при химической реакции). Однако настоящая глава ограничена калориметрической частью термохимического эксперимента, задача которого состоит в правильном определении теплоты суммарного процесса, происходящего в калориметрической системе. Эта задача сама по себе достаточно серьезна и сложна.

Определение теплот побочных процессов, имеющих место в калориметрической системе, и введение соответствующих поправок является задачей химической части термохимического эксперимента. Выше (гл. 1) рассмотрена необходимость тщательного описания как исходного состояния веществ, так и конечного состояния продуктов для отнесения результата калориметрических измерений к строго определенной химической реакции.

§ 5. КОНТРОЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ РАСЧЕТА ПОПРАВКИ НА ТЕПЛООБМЕН

Правильность расчета поправки на теплообмен в калориметрах с изотермической оболочкой определяется тем, с какой точностью теплообмен калориметра подчиняется закону Ньютона. Экспериментальная проверка обычно состоит в измерении температурного хода калориметра* при различных разностях температур между калориметром и оболочкой с целью выяснения, насколько точно сохраняется постоянство константы охлаждения K в этих условиях. Один из примеров такой проверки приведен ниже.

Результаты измерения температурного хода и величины K для водяного калориметра с изотермической оболочкой приведены в табл. 7.1. При всех измерениях температура оболочки была одинаковой

*Более строгий термин “калориметрическая система” часто заменяют словом “калориметр”, если это не приводит к недоразумениям.

ТАБЛИЦА 7.1

**Результаты изучения константы
охлаждения калориметра**

$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_{06}, ^\circ\text{C}$	$(t_{06} - t_k), ^\circ\text{C}$	$dt_k/d\tau,$ град/(1/2 мин)	$K \cdot 10^3$ $(1/2 \text{ мин})^{-1}$
25,011	27,620	2,609	0,00325	1,246
25,257	27,620	2,363	0,00294	1,244
25,521	27,620	2,099	0,00263	1,252
25,758	27,620	1,862	0,00229	1,230
25,961	27,620	1,659	0,00211	1,271
26,198	27,620	1,422	0,00175	1,230
26,402	27,620	1,218	0,00154	1,264
26,653	27,620	0,967	0,00119	1,231
26,904	27,620	0,716	0,00091	1,271
27,152	27,620	0,468	0,00058	1,239
Среднее				$1,248 \pm 0,010$

и более высокой, чем температура калориметра. Значения K вычислены по формуле (7.8).

Из табл. 7.1 следует, что величину K с достаточной степенью точности можно считать постоянной. Среднее значение $K \cdot 10^3$ равно $(1,25 \pm 0,01) \cdot 10^3 (1/2 \text{ мин})^{-1}$ при отсутствии систематического сдвига в интервале разности $(t_{06} - t_k)$ от 0,47 до 2,61 $^\circ\text{C}$.

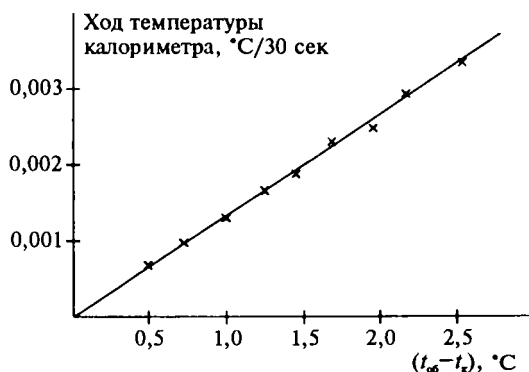


Рис. 7.2. График температурного хода калориметра при различных значениях разности $(t_{06} - t_k)$

Зависимость температурного хода от разности температур оболочки и калориметра показана наглядно на рис. 7.2. Из этого рисунка видно, что эта зависимость может быть хорошо аппроксимирована прямой линией в соответствии с формулой (7.8). Таким образом,

можно сделать вывод, что данный калориметр вполне удовлетворительно подчиняется закону охлаждения Ньютона в исследованном интервале температур.

Степень постоянства величины K является важнейшей характеристикой калориметра переменной температуры, поэтому исследование K , подобное приведенному выше, очень полезный прием, особенно при работе с новым или же недостаточно изученным калориметром. Такое исследование не только создает уверенность в правильности вычисления поправки на теплообмен, но и дает возможность контролировать в калориметрических опытах наблюдаемый температурный ход, ибо любые неполадки в работе калориметра сразу же отражаются на величине температурного хода.

Обратим внимание на физический смысл точки пересечения прямой, выражающей зависимость хода от температуры калориметра, с осью абсцисс. Абсцисса этой точки соответствует значению температуры калориметра, при которой ход равен нулю, т.е. конвергентной температуре $t_{к,\infty}$. Из рис. 7.2 видно, что $t_{к,\infty}$ несколько (на $\sim 0,03^\circ\text{C}$) отличается от температуры оболочки, как это и отмечено выше.

Численное значение K для различных калориметров зависит от их размеров, а также от ряда других факторов (формы, материала, степени полировки, характера изоляции, температуры и др.). Для иллюстрации этой зависимости округленные значения констант охлаждения некоторых калориметров приведены в табл. 7.2.

Точность определения величины K зависит от точности измерения температурных ходов v_0 и v_n (формула (7.14)). Поскольку ход температуры калориметра обычно бывает невелик, получить величину K с погрешностью, меньшей 1–2%, удастся лишь при очень точном измерении v_0 и v_n .

§ 6. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПЫТОВ

Величина подъема температуры

Точность измерений в калориметре переменной температуры, как правило, определяется тем, с какой точностью в опыте измерен подъем температуры самого калориметра Δt . Чтобы повысить точность измерений, надо или увеличить подъем температуры в опыте или повысить точность измерения температуры. Однако существенно увеличить подъем температуры по сравнению с рекомендованным выше (1–2°C) без риска внести ошибку при вычислении поправки на теплообмен по формуле (7.17) невозможно. В этом можно можно убедиться, исследуя константу охлаждения калориметра.

Константы охлаждения некоторых калориметров

Характеристика калориметра	Температура °C	Тепловое значение Дж/град	K $(1/2 \text{ мин})^{-1}$
Водяной калориметр со стационарной бомбой	25	11460	0,00125
Водяной калориметр с вращающейся бомбой	25	18230	0,00091
Водяной калориметр для измерения энтальпий растворения	25	316	0,0049
Анероидный калориметр с бомбой	25	2760	0,0018
Анероидный калориметр для измерения средней теплоемкости	25	4180	0,0016
— " —	25	210	0,014
Вакуумный калориметр для измерения истинной теплоемкости	-39	5,6	0,010
— " —	-189	3,2	0,002

В тех случаях, когда подъем температуры необычно велик для классической калориметрии, приходится прибегать к специальным приемам, чтобы обеспечить достаточную точность расчета поправки на теплообмен. Например, в работе [11], где подъем температуры был $3,7^\circ\text{C}$, а поправка на теплообмен составляла 13% от измеряемой теплоты, для расчета этой поправки с высокой точностью необходимо было принять во внимание температурную зависимость величины K . Было принято, что K линейно зависит от t ; при этом температурный ход описывается квадратичной функцией температуры. Зафиксировать непостоянство величины K даже при $\Delta t \approx 3,7^\circ\text{C}$ оказалось возможным только при высокой точности измерения температуры. Изменение K составило для $\Delta t \approx 3,7^\circ\text{C}$ около 5%. При этом систематический сдвиг среднего результата по сравнению с обычным расчетом, где K принималось постоянной величиной, а ход — линейным, был около 0,04%.

Очевидно, что величина систематического сдвига среднего результата в случае принятия линейной зависимости K от температуры по сравнению с описанным выше расчетом по формуле Реньо-Пфаундлера сильно зависит от величины Δt . Для предельного подъ-

ема температуры, рекомендуемого в калориметрии, который в ~ 2 раза меньше, чем в работе [11], это различие лежит ниже уровня 0,01%.

Таким образом, подтверждается сделанный выше вывод (§ 2 настоящей главы), что при соблюдении необходимых условий погрешность, вносимая в результат при расчете поправки на теплообмен традиционным способом, т.е. на основе уравнения (7.8), ниже, чем погрешность большинства прецизионных калориметрических измерений. К тому же и эта погрешность практически исключается, если градуировка калориметра проводится в тех же условиях.

Гораздо чаще в современных калориметрических работах подъем температуры в опытах бывает существенно ниже оптимального. Это, как правило, связано со сложностью получения чистых образцов новых веществ, наиболее интересных для исследования, в достаточно больших количествах. В результате в термохимии приходится иметь дело с очень ограниченными по массе образцами и использовать в опытах уменьшенные по сравнению с оптимальными навески. В этих случаях особо важное значение приобретает повышение точности измерения температуры.

Выше отмечалось (гл. 4), что возможности повышения чувствительности ртутных термометров путем совершенствования их конструкции или применения оптических приборов, обеспечивающих большое увеличение, следует считать исчерпанными. Наиболее перспективными для измерения небольших (1°C и менее) подъемов температуры являются термометры сопротивления в сочетании с автоматическими мостами переменного тока или другими прецизионными электроизмерительными приборами (см. гл. 2). При очень малых значениях Δt целесообразно использование термисторов в качестве температурных датчиков.

Продолжительность начального, главного и конечного периодов

Продолжительность начального и конечного периодов калориметрического опыта должна быть такой, чтобы была обеспечена достаточно высокая точность измерения температурного хода в отсутствие теплового эффекта. В то же время не имеет смысла излишне затягивать начальный или конечный периоды, так как аппроксимация температурного хода линейной зависимостью от времени, используемая при расчете поправки на теплообмен, оправдана лишь на сравнительно коротких временных интервалах. Обычно для измерения v_0 и v_n бывает достаточно 15–20 мин. Однако иногда по характеру работы целесообразно увеличить время, в течение которого измеряются v_0 и v_n . Например, в работе [11] начальный и конечный периоды про-

должались по 2 часа; при этом была зафиксирована нелинейность хода и применен особый способ расчета поправки на теплообмен.

Продолжительность главного периода определяется временем, необходимым для полного распределения энергии в калориметрической системе. Этот период времени может сильно варьировать в зависимости от скорости протекания изучаемого процесса, температуропроводности системы, условий перемешивания калориметрической жидкости и т.д. Так, при определении теплот реакций, протекающих с одинаковой скоростью, продолжительность главного периода в анероидных калориметрах существенно больше, чем в жидкостных калориметрах с хорошим перемешиванием жидкости. Как отмечено выше, за конец главного периода принимают момент, начиная с которого температурный ход можно считать постоянным. Для установления этого момента проводят анализ величины хода температуры в последовательных отрезках конечного периода.

Температура оболочки

Величина поправки на теплообмен сильно зависит от выбора температуры оболочки. В принципе, можно так провести калориметрический опыт, чтобы поправка на теплообмен была очень небольшой. Для этого надо установить температуру оболочки в интервале между начальной и конечной температурами таким образом, чтобы теплота, теряемая калориметрической системой в результате теплообмена в одной части главного периода, была приблизительно равна теплоте, получаемой при теплообмене в другой его части.

Но чаще температуру изотермической оболочки устанавливают несколько выше конечной температуры калориметрической системы с таким расчетом, чтобы начальный и конечный температурные ходы имели одинаковый знак. В негерметичных жидкостных калориметрах, которые преобладают среди калориметров с изотермической оболочкой, это позволяет предотвратить конденсацию калориметрической жидкости на поверхности оболочки.

§ 7. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ В КАЛОРИМЕТРАХ С АДИАБАТИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ И РАСЧЕТ ПОПРАВКИ НА ТЕПЛОБМЕН

В принципе, калориметр с адиабатической оболочкой не должен иметь теплообмена с окружающей средой. Однако строго адиабатические условия — это случай идеализированный; на практике же при любых значениях t_k и $t_{об}$ приходится иметь дело с неисключенным теплообменом. Задача проведения опыта в калориметре с адиабатической оболочкой состоит, во-первых, в возможно близком приближении к идеальным адиабатическим условиям, а во-вторых, в полном учете остаточного теплообмена.

Приближение к идеальным адиабатическим условиям достигается путем установления такой разности $(t_{об} - t_k)$, при которой температурный ход калориметрической системы равен нулю или, точнее, очень близок к нулю. В общем случае это имеет место не при равенстве температур оболочки и калориметра, а при небольшой конечной разности этих температур, которая компенсирует не полностью устраненное влияние внешней среды. Установленную разность $(t_{об} - t_k)$ затем поддерживают в течение всего опыта, для чего целесообразно использовать батарею дифференциальных термпар, поместив одни ее спаи в калориметрической системе, а другие — в оболочке. Иногда для этой цели на поверхностях калориметрического сосуда и оболочки располагают термометры сопротивления и включают их как смежные плечи в одну мостовую схему (см. гл. 2, § 7).

Однако даже при самом тщательном подборе и строгом поддержании установленной разности $(t_{об} - t_k)$ в реальных опытах практически всегда наблюдается небольшой температурный ход калориметрической системы. Другой источник остаточного теплообмена связан с тем, что при быстром и неравномерном изменении температуры в главном периоде опыта трудно обеспечить идеальное соблюдение установленных квазиадиабатических условий.

Поэтому поправку на теплообмен в калориметрах с адиабатической оболочкой обычно представляют как сумму двух величин:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2, \quad (7.19)$$

где δ_1 — поправка на отклонение от установленных в данном опыте квазиадиабатических условий (иногда ее называют поправкой на неадиабатичность), δ_2 — поправка на остаточный температурный ход, наблюдаемый при соблюдении этих условий. Для вычисления поправок δ_1 и δ_2 опыт в калориметрах с адиабатической оболочкой делят на три периода, аналогично тому, как это делается в калориметрах с изотермической оболочкой.

В начальном периоде измеряют температурный ход калориметрической системы или фиксируют его отсутствие. В конце начального периода, что совпадает с началом главного периода, иницируется изучаемая реакция (или другой тепловой процесс). В главном периоде фиксируют отклонения разности $(t_{об} - t_k)$ от установленного значения. Конец главного периода определяется по отсутствию или постоянству температурного хода калориметрической системы. В конечном периоде, как и в начальном, измеряют температурный ход.

Поправка на отклонение от квазиадиабатических условий за промежуток времени между двумя последовательными отсчетами $i - 1$

и i в главном периоде равна

$$\delta_1^i = K \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} (t_{\text{о6}} - t_{\text{к}}) d\tau = \left[K \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} t_{\text{о6}} d\tau - \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} t_{\text{к}} d\tau \right]. \quad (7.20)$$

Воспользовавшись методом трапеций, можно заменить интегралы соответствующими полусуммами:

$$\delta_1^i = K \left(\frac{t_{\text{о6}}^{i-1} + t_{\text{о6}}^i}{2} - \frac{t_{\text{к}}^{i-1} + t_{\text{к}}^i}{2} \right). \quad (7.21)$$

Тогда поправка δ_1 за весь главный период опыта будет составлять

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \sum_{i=1}^n \delta_1^i = K \sum_{i=1}^n \left(\frac{t_{\text{о6}}^{i-1} + t_{\text{о6}}^i}{2} - \frac{t_{\text{к}}^{i-1} + t_{\text{к}}^i}{2} \right) = \\ &= K \left[\sum_{i=1}^{n-1} (t_{\text{о6}}^i - t_{\text{к}}^i) + \frac{1}{2} (t_{\text{о6}}^0 - t_{\text{к}}^0) + \frac{1}{2} (t_{\text{о6}}^n - t_{\text{к}}^n) \right] \approx \\ &\approx K \sum_{i=1}^n (t_{\text{о6}}^i - t_{\text{к}}^i). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Константу охлаждения K вычисляют по формуле (7.8) из температурного хода калориметрической системы при определенной разности температур $(t_{\text{о6}} - t_{\text{к}})$. Поскольку величина δ_1 невелика, требования к точности определения K значительно ниже, чем в случае калориметров с изотермической оболочкой.

Поправка на остаточный температурный ход δ_2 при равенстве начального и конечного ходов вычисляется как

$$\delta_2 = n v_0 = n v_n,$$

если же $v_0 = v_n = 0$, то и поправка δ_2 равна нулю.

В общем случае, если $v_0 \neq v_n$, поправку δ_2 нередко рассчитывают по формуле

$$\delta_2 = n \left(\frac{v_0 + v_n}{2} \right). \quad (7.23)$$

Более логично, однако, основываться на предположении, что изменение температурного хода v_n по сравнению с v_0 связано с изменением температуры калориметра. В тех случаях, когда есть основание считать, что зависимость температурного хода от температуры

калориметра носит линейный характер, поправку δ_2 рассчитывают следующим образом:

$$\delta_2 = av_0 + (n - a)v_n, \quad (7.24)$$

где a — время (число отсчетов), в течение которого в главном периоде температура изменяется на половину общего изменения температуры в опыте. В частности, такой расчет δ_2 обычно проводят при измерении теплоемкости в калориметрах с адиабатической оболочкой. Вычисление δ_2 на основе формулы (7.24) нередко выполняют и графическим способом.

Относительная погрешность величины δ в связи с упомянутыми выше допущениями при расчете δ_1 и особенно δ_2 может быть довольно высокой. Однако вся поправка на теплообмен в калориметрах с адиабатической оболочкой невелика: даже в неблагоприятных случаях она обычно менее 0,1% от общего подъема температуры в опыте. Поэтому погрешность расчета поправки на теплообмен в калориметрах с адиабатической оболочкой обычно вносит лишь незначительную ошибку в окончательный результат (меньшую, чем в случае калориметров с изотермической оболочкой).

Тем не менее необходимо принимать меры, чтобы поправка δ была мала. В частности, очень важно, чтобы вызываемый теплообменом “остаточный” ход мало менялся или совсем не менялся в течение опыта.

Для уменьшения поправки на неадиабатичность часто в качестве адиабатической оболочки используют систему тонких металлических экранов, регулирование температуры которых позволяет очень точно поддерживать равенство температур калориметра и оболочки; поправка δ_1 при этом становится равной нулю. Система регулируемых экранов позволяет также уменьшить поправку на ход и повысить надежность ее расчета. Такие калориметры обычно применяют, например, при измерении теплоемкости при низких температурах [12].

§ 8. ТЕМПЕРАТУРА, К КОТОРОЙ ДОЛЖЕН БЫТЬ ОТНЕСЕН ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Тепловой эффект Q , как указано выше, вычисляют по формуле

$$Q = W \cdot \Delta t,$$

где W — тепловое значение калориметрической системы, Δt — изменение ее температуры, исправленное поправкой на теплообмен. При определении теплового значения калориметрический опыт обычно проводят в том же интервале температур Δt . Для того чтобы решить

задачу отнесения измеренного теплового эффекта к строго определенной температуре, представим себе, что протекающий в калориметрической системе процесс может проходить двумя путями.

Первый путь состоит в проведении исследуемой реакции изотермически при температуре t_0 и нагревании конечной системы (продуктов реакции) до t_n .

Второй путь — это нагревание исходной системы от t_0 до t_n с последующим проведением исследуемой реакции изотермически при t_n .

Такое гипотетическое представление реально протекающего процесса вполне оправдано, так как калориметрические измерения осуществляются в условиях постоянства давления или объема и, следовательно, изменение термодинамических функций (энтальпия или энергия) определяется исключительно начальным и конечным состоянием системы. Тогда получаем, что в первом случае реальный процесс может быть выражен теплотой Q , выделившейся при изотермически проведенной реакции при t_0 , и нагревом калориметрической системы в конечном состоянии от t_0 до t_n , т.е.

$$Q_0 = W_n \cdot \Delta t.$$

Аналогично для второго пути приходим к выводу, что

$$Q_n = W_0 \cdot \Delta t.$$

Таким образом, если при расчете калориметрического опыта использовано тепловое значение W_n , полученное для конечного состояния системы, то вычисленный тепловой эффект относится к процессу, протекающему изотермически при начальной температуре t_0 . Если же при расчете использовано тепловое значение W_0 для начального состояния системы, то вычисленный тепловой эффект следует отнести к процессу, протекающему изотермически при конечной температуре t_n .

Литература

1. КОНДРАТЬЕВ Г.М. Тепловые измерения. М.; Л., 1957.
2. SUNNER S. Basic Principles in Combustion Calorimetry // Combustion Calorimetry. Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford, 1979.
3. LANDOLT-BÖRNSTEIN. Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Aufl., B. 2. Ed. Roth W.A., Scheel K. Berlin, 1923.
4. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОБЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. I. М., 1964.
5. ПОПОВ М.М. Термохимия и калориметрия. 2-е изд. М., 1954.
6. Experimental Thermochemistry. Ed. Rossini F.D. N. Y., 1956.
7. GUNN S.R. // J. Chem. Thermodynamics. 1971. V. 3. P. 19.
8. MOSSELMAN C., CHURNEY K.L. Calibration of Combustion Calorimeters // Combustion Calorimetry, Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford, 1979.

9. Попов М.М., Широких П.К. // Z. Phys. Chem. 1933. В. А167. S. 183.
10. Колесов В.П., Скуратов С.М. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 32.
11. LAVUT E.G., CHELOVSKAYA N.V. // J. Chem. Thermodynamics. 1989. V. 21. P. 765.
12. WESTRUM E.F., FURUKAWA G.T., MCCULLOUGH J.P. Adiabatic Low-Temperature Calorimetry // Experimental Thermodynamics. V. I. Ed. McCullough J.P., Scott D.W. L. 1968.

§ 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Градуировка калориметра состоит в установлении соотношения между количеством энергии, полученной калориметрической системой, и вызванным этим изменением ее состояния (чаще всего температуры, реже — массы, объема и т.д.). Ниже рассмотрены примеры градуировки некоторых типов калориметров. Особое внимание уделено градуировке калориметров переменной температуры ввиду их широкого распространения.

§ 2. ГРАДУИРОВКА КАЛОРИМЕТРОВ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

При проведении опытов в калориметрах переменной температуры теплоту Q происходящего в калориметре процесса вычисляют по уравнению

$$Q = W \cdot \Delta t, \quad (8.1)$$

где W — тепловое значение калориметра, Δt — изменение его температуры (гл. 7). В предыдущей главе были рассмотрены вопросы, связанные с измерением истинного подъема температуры Δt и с точным учетом теплообмена калориметра с окружающей средой. Настоящий параграф посвящен способам измерения величины W .

В ранних калориметрических работах W обычно вычисляли по весу и теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему, и часто называли теплоемкостью калориметра. В настоящее время этот способ не используется по следующим причинам. Во-первых, для его успешного применения надо знать теплоемкость всех веществ, составляющих калориметрическую систему, с достаточно высокой точностью. Во-вторых, калориметрическая система никогда не находится в полной изоляции и поэтому, как правило, не имеет строго определенных границ.

Поэтому задачей градуировки является эмпирическое определение величины W , которое осуществляется путем ввода в калориметр известного количества энергии $Q_{\text{изв}}$, и измерения вызванного этим подъема температуры $\Delta t_{\text{изв}}$. Отсюда по уравнению (8.1) находят $W = Q_{\text{изв}}/\Delta t_{\text{изв}}$.

Необходимо заметить, что найденная таким образом величина W не представляет собой теплоемкости калориметрической системы (хотя и близка к ней), а является некоторой эффективной величиной, постоянной для данного калориметра в данных условиях. Чтобы подчеркнуть это различие, величину W и называют ТЕПЛОВЫМ ЗНАЧЕНИЕМ, или ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЭКВИВАЛЕНТОМ КАЛОРИМЕТРА. Если тепловое значение калориметра найдено, то для определения теплоты Q_x исследуемого процесса достаточно провести опыт и измерить величину Δt_x :

$$Q_x = W \cdot \Delta t_x \quad (8.2)$$

или

$$Q_x = Q_{\text{изв}} \cdot \frac{\Delta t_x}{\Delta t_{\text{изв}}}.$$

Разумеется, этот расчет будет правильным лишь в том случае, если тепловое значение калориметра W остается постоянным. Если же при градуировке и при измерении Q_x калориметрические системы не вполне идентичны, то на их небольшое различие необходимо ввести поправку.

Очень важно, чтобы при проведении обоих опытов начальные и конечные температуры калориметрической системы были близкими. Условия проведения опытов также должны быть по возможности одинаковыми.

Такой метод измерений часто называют сравнительным, поскольку в калориметре, в сущности, проводится сравнение известного и неизвестного тепловых эффектов.

Преимущества сравнительного метода легко оценить. Поскольку при расчете Q_x по формуле (8.2) используется отношение величин $\Delta t_{\text{изв}}$ и Δt_x , температуру калориметрической системы вполне допустимо измерять в любых условных единицах. Такими единицами могут быть, например, сопротивление термометра, э.д.с. термопары и др. Необходимо лишь, чтобы выбранная условная единица измерения была пропорциональной температуре в рабочем интервале.

Кроме того, если соблюдены приведенные выше рекомендации, то практически исключается влияние на результат измерений таких факторов, как нестрогость учета кондуктивного теплообмена (см. § 2 предыдущей главы), испарение калориметрической жидкости во время опыта и др.

Чтобы сообщить калориметру известное количество энергии, чаще всего пользуются одним из двух способов:

1) нагреванием калориметрической системы электрическим током при точном измерении затраченной электрической энергии;

2) проведением в калориметре какого-либо процесса (чаще всего химической реакции), тепловой эффект которого точно известен.

Рассмотрим эти два способа более подробно.

Градуировка электрическим током

Градуировка электрическим током — наиболее универсальный и широко распространенный способ градуировки калориметров переменной температуры. Для проведения такой градуировки большинство современных калориметров снабжено электрическим нагревателем. Количество сообщенной калориметру энергии вычисляют по известной формуле

$$Q = I^2 R \tau$$

или по эквивалентным формулам

$$Q = I \cdot e \cdot \tau \quad \text{и} \quad Q = \frac{e^2}{R} \tau,$$

где Q — количество энергии в джоулях; I — сила тока в амперах; e — напряжение на концах нагревателя в вольтах; R — его сопротивление в омах; τ — время пропускания тока в секундах. Как время, так и электрические величины в настоящее время могут быть измерены очень точно. Именно это обстоятельство способствует широкому применению электрической градуировки.

Приборы для измерения силы тока и напряжения описаны в гл. 2. Обычно для измерения этих величин используют потенциометрический метод, который обеспечивает достаточную точность. В тех случаях, когда напряжение на нагревателе слишком велико и его нельзя непосредственно измерить потенциометром, приходится параллельно с нагревателем включать делитель напряжения и измерять не все напряжение на нагревателе, а какую-либо определенную его часть. Разумеется, в таких случаях при расчете энергии необходимо учитывать, что определенная доля тока ответвляется в делитель [1].

При измерении электрической энергии надо принимать во внимание, что показания потенциометра должны быть выражены в вольтах, поэтому рабочий ток в потенциометре должен быть установлен по нормальному элементу, находящемуся при постоянной температуре. Потенциометр (или другой электроизмерительный прибор) должен иметь паспорт, в котором указаны поправки к его показаниям.

Что касается измерения времени, то нашей промышленностью выпускаются весьма точные приборы (печатающие хронографы, частотомеры), которые позволяют фиксировать моменты включения и выключения тока с точностью порядка 0,001 с. Синхронность включения (и выключения) тока в рабочую цепь с пуском (и остановкой) измерителя времени обеспечивается конструкцией этих приборов.

Применяя надежные и хорошо проверенные приборы, можно измерить электрическую энергию с относительной погрешностью, меньшей 0,01%.

Градуировка с использованием стандартных веществ

Применение стандартных веществ позволяет максимально приблизить условия градуировки к условиям последующих калориметрических измерений. Например, тепловое значение калориметров, предназначенных для определения энергий сгорания органических веществ, чаще всего определяют путем сжигания эталонной бензойной кислоты, которая специально для этой цели выпускается ведущими метрологическими институтами разных стран. Такой способ не только отличается простотой, но и имеет определенные преимущества перед электрическим благодаря тому, что кривые изменения температуры при сжигании бензойной кислоты и других органических веществ близки по форме и это позволяет снизить уровень неисключенной систематической погрешности. В то же время высокая точность, с которой установлена энергия сгорания бензойной кислоты (погрешность не превышает 0,01%) [2, 3], дает возможность определять энергии сгорания и других органических веществ с приблизительно такой же точностью.

Бензойная кислота, используемая в калориметрии в качестве эталона энергии, должна иметь очень высокую чистоту. Эталонная бензойная кислота марки К-1, которую выпускает в нашей стране Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ, г. С.-Петербург), имеет чистоту 99,997 мол.% [3].

Примерно так же аттестована бензойная кислота, выпускаемая Бюро стандартов США (ныне Национальный институт Стандартов и Технологии) в качестве калориметрического стандарта: согласно сертификату, ее чистота — 99,997 мол.%, содержание влаги — около 0,002% [4].

Бензойная кислота была принята как стандартное вещество в калориметрии решением 2-й Международной конференции по химии ИЮПАК в 1921 г. [2]. Позднее энергия сгорания бензойной кислоты уточнялась в многочисленных работах. Результаты наиболее тщательно выполненных определений энергии сгорания бензойной кислоты после 1940 г. приведены в табл. 8.1. Более полные таблицы экспериментальных данных имеются в работах [2, 3, 5].

Подстрочный индекс (*B*, “бомбовый”) при символе $\Delta_B U$ в табл. 8.1 свидетельствует о том, что приведенные результаты относятся к следующим условиям сжигания бензойной кислоты в калориметрической бомбе:

Таблица 8.1

**Энергия сгорания бензойной кислоты
при 25°C в сертификатных условиях
по данным разных авторов [3, 5]**

Авторы и год выхода работы	Чистота образца (содержание ос- новного компо- нента), мол. %	$\Delta_B U/M$, Дж/г *
Джессуп (1942)	99,900	26433,1±1,8
	99,977	26435,2±1,8
	99,999	26435,7±3,3
Процен, Россини (1944)	—	26434,4±2,2
Чаллонер, Гандри, Митем (1955)	99,977	26437,3±2,6
Гандри, Митем (1958)	99,9996	26439,0±4,5
Митем, Николс (1960)	99,9996	26432,6±4,5
Петерс, Таппе (1967)	—	26433,8±3,0
Черны, Армстронг (1968)	99,997	26434,4±1,3
Гандри, Харроп, Хед, Льюис (1969)	99,997	26434,4±8,0
Моссельман, Деккер (1969)	99,997	26432,7±1,3
Микина, Олейник, Александров, Хрусталева (1974)	99,997	26436,8±2,4
Иохемс, Деккер, Моссельман	99,997	26433,8±1,6

*Погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом [3, 5].

- 1) реакция протекает изотермически при температуре 25°C;
- 2) начальное давление чистого кислорода в бомбе при 25°C равно 30 атм (3,0 мПа);
- 3) навеска бензойной кислоты берется из расчета 3 г на 1 л емкости бомбы;
- 4) количество воды, вводимое перед опытом в бомбу для насыщения парами воды ее внутреннего пространства, берется из расчета 3 г на 1 л емкости бомбы.

Если реальные условия отличаются от принятых, энергия сгорания бензойной кислоты может быть вычислена по рекомендации Джессупа [2] умножением "сертификатного" значения $\Delta_B U$ на фактор f :

$$f = 1 + 10^{-6} [20(P - 30) + 42(m_s/v - 3) + 30(m_w/v - 3) - 45(t - 25)],$$

где P — начальное давление кислорода в бомбе в атм; m_s и m_w — массы бензойной кислоты и введенной в бомбу воды; v — объем бомбы в литрах; t — температура, к которой относится изотермическая реакция сгорания.

Это уравнение применимо лишь в сравнительно узких пределах: P — 20–40 атм; m_s и m_w — 2–4 г/л; t 20–30°C.

Основываясь на результатах работ, приведенных в табл. 8.1, авторы [3,5] получили для энергии сгорания бензойной кислоты в условиях бомбы среднее взвешенное значение

$$(\Delta_B U/M)_{\text{к}}, 298,15 = -26434,3 \pm 0,6 \text{ Дж/г.}$$

Практически такое же значение энергии сгорания (–26434 Дж/г) принято в сертификате на бензойную кислоту, выпускаемую в качестве калориметрического стандарта в США [4].

Градуировку калориметров, предназначенных для определения теплот растворения и теплот реакций в растворах, можно провести, используя в качестве стандартного вещества 2-амино-2 (гидроксиметил)-1, 3-пропандиол (трис (гидроксиметил) аминометан, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, или сокращенно ТРИС). Это вещество предложено в качестве стандартного в 60-х годах и с тех пор детально исследовано многими термохимиками. В качестве эталона энергии в данном случае предложено использовать реакцию ТРИС с разбавленными водными растворами NaOH или HCl. В обзорной работе Прозена и Килдей приведена подробная сводка экспериментальных данных по теплотам реакций ТРИС с растворами NaOH и HCl [6]. Наиболее полные и точные данные имеются для ΔH реакции ТРИС с 0,1 М раствором HCl при 25°C; результаты, полученные в лучших термохимических лабораториях разных стран, приведены в табл. 8.2.

Стандартный образец ТРИС был приготовлен в Национальном Бюро стандартов США. Энтальпия реакции этого стандартного образца с 0,1 N раствором HCl при 298,15 К, согласно сертификату, составляет $-245,76 \pm 0,26$ Дж/г [7], что, как видно из табл. 8.2, согласуется с результатами большинства экспериментальных работ в пределах их погрешности. Однако точность, с которой установлен этот стандарт энергии, все же существенно ниже, чем, например, точность, с которой установлена теплота сгорания эталонной бензойной кислоты. Поэтому в большинстве экспериментальных работ по термохимии растворов предпочтение отдается электрической градуировке калориметров. Стандартный образец ТРИС чаще используют для проверки правильности работы калориметров.

Энтальпия реакции ТРИС с 0,05 N раствором NaOH заметно зависит от концентрации ТРИС и изучена менее тщательно. По данным [6], $\Delta H(298,15) = 141,80 \pm 0,19$ Дж/г при концентрации 5 г/дм³. Эта величина иногда используется для проверки калориметров, в которых изучают эндотермические реакции.

ТАБЛИЦА 8.2

Энтальпия реакции ТРИС с 0,1N раствором
HCl (наиболее надежные данные), по работе [6]

Авторы и год выполнения работы	$-\Delta H/M(298,15), \text{Дж/г}^*$
Христенсен, Кимбол, Айзетт (1973)	245,3 \pm 0,3
Ирвинг, Вадсе (1964)	245,47 \pm 0,3
Ганн (1970)	245,47 \pm 0,02
Навратил, Эттинг (1973)	245,50 \pm 0,2
Вакка, Арена (1967)	245,54 \pm 0,03
Кассель, Вэн (1972)	245,54 \pm 0,3
Вандерзи, Кинг (1972)	245,57 \pm 0,1
Фитцгиббон, Холли (1968)	245,60 \pm 0,3
Крисс и др. (1972)	245,62 \pm 0,4
Роби, Хемингуэй (1972)	245,64 \pm 0,2
Суннер, Вадсе (1966)	245,64 \pm 0,1
Прозен, Килдей (1973)	245,76 \pm 0,04
Курнатт (1968)	245,76 \pm 0,1
Гарднер (1972)	245,85 \pm 0,3
Брунетти, Прозен, Голдберг (1973)	245,93 \pm 0,1
Кэнбур, Йонcich (1967)	246,02 \pm 0,5
Дуэр (1972)	246,19 \pm 0,3

*Погрешности приведены для удвоенного стандартного отклонения и округлены до 0,1 Дж/г (кроме тех случаев, когда они меньше 0,05 Дж/г).

Для градуировки калориметров с горелкой, предназначенных для определения энтальпии сгорания газообразных и летучих органических веществ, часто используют в качестве эталона энергии стандартную реакцию — сгорание водорода в струе кислорода с образованием жидкой воды. Эта реакция была рекомендована в качестве стандартной Постоянной Термохимической комиссией при ИЮПАК в ее первом сообщении, вышедшем в 1934 г. [8]. Позднее, в 1974 г., аналогичная рекомендация была дана комиссией ИЮПАК по физикохимическим измерениям и стандартам [9].

Целесообразность принятия специального эталона для градуировки калориметров с горелкой связана со спецификой проведения реакции горения в этих калориметрах. Их принципиальное отличие от “бомбовых” калориметров состоит в следующем:

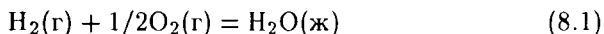
1) измеряемой величиной является энтальпия сгорания при 1 атм, в то время как в калориметрах с бомбой измеряют энергию сгорания при повышенном давлении;

2) в калориметрах с горелкой вещество горит в контролируемых условиях довольно продолжительное время — от 12 до 20 мин [10],

тогда как в калориметрической бомбе образец вещества сгорает за несколько секунд; в связи с этим весьма существенны различия в форме кривой температура–время, особенно в начале главного периода.

Поэтому естественным является выбор такой стандартной реакции для градуировки, какая наиболее близка по своему характеру к реакциям сгорания исследуемых веществ.

Энтальпия реакции



была определена Россини [11], а затем Кинг и Армстронгом [12]; оба определения выполнены с высокой точностью и хорошо согласуются между собой. По данным этих работ, для энтальпии реакции при 1 атм в интервале между 293 и 303 К в расчете на 1 г $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ принято

$$(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) \text{ Дж/г} = -[15865,2 - 1,8(T - 298,15)] \pm 2,3 [10].$$

§ 3. ГРАДУИРОВКА КАЛОРИМЕТРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Измерение теплоемкости в различных диапазонах температур чаще всего проводят в сравнительно небольших по размеру калориметрах-контейнерах. Для этого в ряде последовательно проводимых опытов калориметр-контейнер с веществом нагревают при помощи нагревателя, являющегося неременной частью контейнера. В каждом из этих опытов измеряют количество введенной в калориметр электрической энергии и изменение температуры калориметра Δt . Величина Δt в этом случае обязательно должна быть измерена в градусах Международной температурной шкалы, так как градус входит в размерность теплоемкости. Измерения проводят во всем исследуемом интервале температур. При низких температурах (5–300 К) обычно используют вакуумные адиабатические калориметры с несколькими регулируемыми оболочками.

Из полученных данных теплоемкость содержащегося в контейнере вещества может быть вычислена, если известно тепловое значение пустого контейнера W . Задача градуировки калориметра в данном случае и сводится к измерению этой величины во всем интервале температур, в котором производится измерение теплоемкости. Обычно это удается осуществить прямыми измерениями теплового значения пустого контейнера во всем диапазоне температур.

Метод измерений при этом аналогичен описанному выше, т.е. тепловое значение калориметра W в интервале температур ΔT находят по уравнению

$$W = \frac{Q}{\Delta T},$$

где Q — количество энергии, введенное при помощи нагревателя, ΔT — подъем температуры в градусах Международной температурной шкалы с необходимыми поправками (см. гл. 7).

Встает вопрос, к какой температуре следует отнести полученное значение W . Поскольку величина ΔT обычно невелика (как правило, 1–3 К), почти всегда можно пренебречь на таких малых участках небольшой кривизной W как функции T и отнести W к средней температуре интервала ΔT . Если же реальная зависимость W от T существенно отличается от линейной, то при отнесении к средней температуре следует ввести поправку на кривизну, для расчета которой разработаны соответствующие приемы [13].

Конечной целью градуировки является установление зависимости W от T во всем исследуемом интервале температур. Количество экспериментальных точек должно быть достаточным как для установления этой зависимости, так и для оценки погрешности определения W в разных частях температурного интервала. После соответствующей обработки экспериментальных данных усредненные (“сглаженные”) значения W представляют в виде графика или таблицы, составленных таким образом, чтобы можно было находить значения W для всех промежуточных температур линейной интерполяцией.

В некоторых случаях при градуировке измеряют тепловое значение не пустого калориметра-контейнера, а заполненного каким-либо веществом, теплоемкость которого в заданном интервале температур хорошо известна (бензойная кислота, корунд и др.). Это делается для того, чтобы ускорить достижение регулярного теплового режима после ввода энергии, а также приблизить условия градуировки к условиям опытов по измерению C_p исследуемого вещества. Разумеется, в этих случаях значение W пустого калориметра получают вычитая из результата измерения теплоемкость стандартного вещества при данной температуре.

К сожалению, в настоящее время даже теплоемкость стандартных веществ не при всех температурах установлена достаточно надежно. Поэтому к такому способу градуировки прибегают обычно в тех случаях, когда это целесообразно из-за особенностей конструкции калориметра (расположения нагревателя, материала и толщины стенок и т.д.). Что же касается стандартных веществ, то при измерении теплоемкости их чаще применяют не для градуировки калориметров, а для проверки правильности их работы (см. следующий параграф).

§ 4. ВТОРИЧНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЛОРИМЕТРИИ

Стандартные вещества, применяемые для градуировки калориметров (§ 2 настоящей главы), нередко называют эталонными веществами, или первичными стандартами (английский термин — standard

reference material). Кроме них в калориметрии большую роль играют вещества, термохимические свойства которых хорошо изучены, но которые тем не менее практически никогда не используются для целей градуировки. Такие вещества служат главным образом для проверки правильности получаемых результатов. Необходимость такой проверки обусловлена тем, что термохимические исследования различных классов веществ очень специфичны, что нередко приводит к труднообъяснимому расхождению опытных данных. В связи с этим возникает острая потребность в контроле, который помогал бы установить источники расхождения экспериментальных величин, получаемых в разных лабораториях, и устранить причины этих расхождений.

Вещества, которые используют для контроля правильности результатов, в отечественной литературе чаще всего называют вторичными стандартами (аналогичный английский термин — secondary standard). Однако в последнее время в английской термохимической литературе, в соответствии с рекомендацией ИЮПАК [14], чаще употребляют термин “test substances” [15], что в большей степени отвечает назначению этих веществ. В отечественной же литературе наряду с термином “вторичный стандарт” для таких веществ стали часто использовать название “образцовые вещества для калориметрии” [5].

Роль образцовых веществ, или “вторичных стандартов”, для калориметрии сгорания, предъявляемые к ним требования и полученные характеристики подробно рассмотрены Коксом [15]. Основные требования к образцовым веществам состоят в следующем:

- 1) вещества должны быть легко доступны в чистом состоянии;
- 2) они должны быть стабильны и не гигроскопичны;
- 3) вещества не должны быть летучими;
- 4) величина, которая используется для контроля ($\Delta_c H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, C_p и т.д.), должна быть надежно установлена.

Кроме этих общих требований существуют более частные требования для конкретных групп веществ. Так, вещества, применяемые в качестве вторичных стандартов при проверке калориметров для измерения теплоемкости, не должны претерпевать фазовых переходов во всем диапазоне их применения. Вторичные стандарты для калориметрии сгорания должны быть легко переводимы в форму, удобную для сжигания, а их сжигание в бомбе не должно представлять каких-либо технических затруднений.

Исследование вторичных стандартов и последовательное расширение круга таких веществ применительно к разным калориметрическим методикам и различным классам химических соединений описаны в работах [3, 11, 13–15]. Ниже кратко рассмотрены наиболее типичные и часто используемые в калориметрии вторичные стандарты.

Янтарная кислота была предложена в 1936 г. Постоянной термохимической комиссией ИЮПАК в качестве вторичного стандарта для калориметрии сжигания в бомбе органических веществ брутто-формулы C_nH_m или $C_nH_mO_l$. Анализ результатов многочисленных определений энергии сгорания янтарной кислоты приведен в работах [3, 15, 16]. Числа, рекомендованные в обзорах [3] и [16] по результатам наиболее надежных работ, а именно

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к}, 298,15 = -12638,0 \pm 1,7 \text{ Дж/г [3]}$$

и

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к}, 298,15 = -12638,0 \pm 1,6 \text{ Дж/г [16]}$$

полностью совпадают при очень небольшом различии приписанных погрешностей. В таблицах, принятых Государственной службой стандартных справочных данных (ГСССД), приведено значение

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к}, 298,15 = -12638,0 \pm 1,7 \text{ Дж/г [5]}.$$

Следует обратить внимание, что значение энергии сгорания янтарной кислоты, так же как и величины $\Delta_c U^\circ$ других вторичных стандартов, приведено для условий, принятых в термодинамике за стандартные, а не для “сертификатных” условий, как в случае бензойной кислоты.

Пара-хлорбензойная кислота используется как вторичный стандарт при определении энергий сгорания хлорорганических соединений с относительно низким содержанием хлора. Анализ работ, посвященных экспериментальному определению $\Delta_c U^\circ$ пара-хлорбензойной кислоты, приведен в обзорах [3, 15]. На основе этого анализа Кокс приводит значение

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к}, 298,15 = -19565,2 \pm 2,7 \text{ Дж/г [15]}.$$

Позднее Александров с сотрудниками, располагая несколько большим экспериментальным материалом, рекомендовали среднее взвешенное значение

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к}, 298,15 = -19566,6 \pm 1,9 \text{ Дж/г [3]},$$

которое в пределах погрешности согласуется с числом, приведенным Коксом. В таблицах, опубликованных ГСССД [5], принято значение, рекомендованное в работе [3]. Приведенные выше числа относятся к реакции сгорания пара-хлорбензойной кислоты с образованием раствора $HCl \cdot 600H_2O$.

Пара-фторбензойная кислота предложена как вторичный стандарт в калориметрии сжигания в бомбе фторорганических соединений с относительно низким содержанием фтора. Число экспериментальных работ по определению $\Delta_c U^\circ$ пара-фторбензойной кислоты сравнительно невелико — значительно меньше, чем для янтарной или пара-хлорбензойной кислоты. На основе анализа имеющихся работ Кокс [15] приводит значение

$$(\Delta_c U^\circ/M), \text{к}, 298,15 = -21860,6 \pm 4,3 \text{ Дж/г.}$$

Александров и сотр. [3] рекомендуют среднее взвешенное значение

$$(\Delta_c U^\circ/M), \text{к}, 298,15 = -21861,9 \pm 2,6 \text{ Дж/г,}$$

которое в пределах приписанной погрешности согласуется с рекомендацией Кокса. Число, аналогичное [3], принято в таблицах ГССД [5]. Приведенные выше числа относятся к реакции сгорания пара-фторбензойной кислоты с образованием раствора $\text{HF} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$.

2,2,4-триметилпентан может быть использован как образцовое вещество для калориметрии сжигания в ампулах жидких органических веществ брутто-формулы C_nH_m и $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_l$. На основании трех независимых определений энергии сгорания 2,2,4-триметилпентана Кокс [15] приводит рекомендованное значение:

$$(\Delta_c U^\circ/M), \text{ж}, 298,15 = -47706 \pm 7 \text{ Дж/г.}$$

α, α, α -трифтортолуол (бензотрифторид) применяют как вторичный стандарт при определении энергии сгорания жидких фторорганических веществ со средним содержанием фтора, сжигаемых в полиэфирных (териленовых) ампулах. Анализ экспериментальных работ дан Коксом [15]. Из результатов четырех наиболее надежных и согласующихся между собой определений в [15] рекомендовано среднее значение:

$$(\Delta_c U^\circ/M), \text{ж}, 298,15 = -23052,4 \pm 2,6 \text{ Дж/г,}$$

которое относится к реакции сгорания α, α, α -трифтортолуола с образованием раствора $\text{HF} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Ацетанилид предложен как вторичный стандарт для калориметрии сжигания азотсодержащих органических веществ с относительно низким содержанием азота. Энергия сгорания этого соединения рекомендована Коксом [15] по результатам двух работ:

$$(\Delta_c U^\circ/M), \text{к}, 298,15 = -31234,0 \pm 5,6 \text{ Дж/г.}$$

Мочевина служит вторичным стандартом в калориметрии сжигания азотсодержащих органических веществ с относительно высоким содержанием азота. Для мочевины имеется несколько большее число экспериментальных данных, чем для ацетанилида. В работе [15] рекомендовано среднее взвешенное значение:

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к, } 298,15 = -10540,1 \pm 2,0 \text{ Дж/г.}$$

Дифенилендисульфид является вторичным стандартом при определении энергии сгорания сераорганических соединений. Результаты экспериментальных работ, выполненных до 1970 г., обобщены в книге [17]; более полный анализ всех результатов дан Коксом [15] в книге “Калориметрия сжигания”. Из этих обзоров видно, что результаты пяти независимых определений, в которых были использованы образцы различного происхождения и калориметры разных конструкций, согласуются между собой. В качестве энергии сгорания дифенилендисульфида рекомендовано среднее значение

$$(\Delta_c U^\circ / M), \text{к, } 298,15 = -33467,8 \pm 3,5 \text{ Дж/г [15],}$$

которое относится к реакции с образованием раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}$.

Метан используют как вторичный стандарт для калориметров с горелкой при определении в них энтальпии сгорания газообразных или жидких летучих веществ. По результатам двух хорошо согласующихся работ, выполненных в разных лабораториях, Кокс [15] рекомендует в качестве энтальпии сгорания метана значение

$$(\Delta_c H^\circ / M), \text{г, } 298,15 = -55505 \pm 15 \text{ Дж/г.}$$

Вторичные стандарты широко используются и при измерении теплоемкости веществ. Так, бензойная кислота, служащая эталоном энергии сгорания, применяется также в соответствии с рекомендацией IV Конференции по низкотемпературной калориметрии (США) [18] как образцовое вещество при измерении теплоемкости в интервале 4–273,15 К. Многочисленные измерения теплоемкости бензойной кислоты в этом интервале рассмотрены и проанализированы в книге “Точная калориметрия” [19] и в статье [20]. На базе наиболее точных работ составлены таблицы стандартных справочных данных, где представлены значения C_p бензойной кислоты от 4 К до 273,15 К [21].

Приведенные примеры далеко не исчерпывают всего многообразия вторичных стандартов, применяемых в калориметрии. Так, при измерении теплоемкости в интервале 2300 К в качестве образцового

вещества часто используют корунд [19, 22]. Гиппуровую кислоту нередко используют как вторичный стандарт при определении энергий сгорания азотсодержащих органических соединений [3, 5]. В качестве вторичных стандартов при определении энергий сгорания в кислороде соединений различных классов предложены пентафторбензойная кислота, 2,3,5,6-тетрахлор-пара-ксилол, пара-бромбензойная и пара-йодбензойная кислоты, ромбическая сера и др. Сера и вольфрам используются также в качестве вторичных стандартов при определении энергий сгорания веществ во фторе [15].

В некоторых случаях трудно провести границу между первичными стандартами (эталоны) и вторичными стандартами ("test substances"). Выше (§ 2 настоящей главы) было отмечено, например, что ТРИС может быть использован как для градуировки калориметров, так и для их испытания, если градуировка была выполнена электрическим методом. Калориметры, предназначенные для определения теплоемкости (см. § 2 настоящей главы), в некоторых случаях градуируют, помещая в них образцовые вещества (вторичные стандарты), например, бензойную кислоту или корунд.

Круг веществ, которые используют в калориметрии в качестве вторичных стандартов, расширяется по мере развития экспериментальных работ, а их характеристики уточняются. Поэтому в термохимической литературе нередко можно встретить и другие вещества, предлагаемые в качестве вторичных стандартов, кроме упомянутых выше. Важно, чтобы они удовлетворяли перечисленным ранее требованиям.

Литература

1. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964.
2. Combustion Calorimetry. Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford, 1979.
3. АЛЕКСАНДРОВ Ю.И., ОСИПОВА Т.Р., ЮШКЕВИЧ В.Ф. Исследование образцовых мер количества теплоты в калориметрии сжигания. // Методы и средства калориметрии теплофизических измерений. Л., 1984.
4. Nat. Bur. Stand. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39i Benzoic Acid, Calorimetric Standard. Washington: D. C. 20234. July 15, 1968.
5. Таблицы стандартных справочных данных "Энергия сгорания органических кислот". ГСССД 50-83 — ГСССД-54-83. М., 1984.
6. PROSEN E.J., KILDAY M.V. // J. Res. Nat. Bur. Stand., 1973, V. 77A. P. 581.
7. Nat. Bur. Stand. Certificate, Standard Reference Material 724 for Solution Calorimetry. Washington: D.C. 20234. April 14, 1972.
8. Первое сообщение Постоянной термохимической комиссии Международного химического общества // Попов М.М. Термометрия и калориметрия. М.; Л., 1934.
9. Cox J.D. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 40. P. 399.
10. PILCHER G. Oxygen Flame Calorimetry // Combustion Calorimetry. Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford, 1979.
11. Experimental Thermochemistry. Ed. Rossini F.D., N.Y.: Interscience, 1956.

12. KING R., ARMSTRONG G.T. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1968. V. 72A. P. 113.
13. WESTRUM E.F., FURUKAWA G.T., MCCULLOUGH J.P. Adiabatic Low-temperature Calorimetry // Experimental Thermodynamics. V. I. Ed. McCullough J.P., Scott D.W. L.: Butterworths, 1968.
14. CALI J.P. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 40. P. 393.
15. COX J.D. Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry // Combustion Calorimetry. Ed. Sunner S., Månsson M. Oxford, 1979.
16. VANDERZEE C.E., MÅNSSON M., SUNNER S. // J. Chem. Thermodynamics. 1972. V. 4. P. 533.
17. COX J.D., PILCHER G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L. 1970.
18. Материалы 4-й конференции по низкотемпературной калориметрии // Chem. Eng. News. 1949. V. 27. P. 2772.
19. Олейник Б.Н. Точная калориметрия. 2-е изд. М., 1973.
20. РЫБКИН Н.П., ОРЛОВА М.П., БАРАНЮК Н.К. Измерительная техника. 1974. № 7. С. 29.
21. Таблицы стандартных справочных данных. Бензойная кислота. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–273,15 К. ГСССД 20-81. М., 1982.
22. Таблицы стандартных справочных данных. Корунд синтетический. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–2300 К. ГСССД 65-84. М., 1985.

Дифференциальные сканирующие калориметры

Дифференциальной сканирующей калориметрией называют метод, основанный на измерении теплового потока (Δq) между исследуемым образцом и эталоном в строго контролируемых температурных условиях. Под этими условиями обычно подразумевается повышение температуры по заданной программе (реже — понижение температуры). Таким образом, уже по принципу измерения дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК) отличаются от традиционных калориметров с изотермической или адиабатической оболочкой, в которых измеряемой величиной является изменение температуры ΔT . Проведение измерений в условиях непрерывного изменения температуры, т.е. при заведомом отсутствии температурного равновесия, предъявляет определенные требования к устройству ДСК.

Дифференциальную сканирующую калориметрию можно рассматривать как развитие метода дифференциального термического анализа (ДТА), нашедшего широкое применение в химии благодаря работам Н.С. Курнакова, Л.Г. Берга и их учеников [1]. Но непосредственным предшественником современных ДСК является калориметр Сайкса [2], в котором впервые была реализована идея измерения теплоемкости методом непрерывного нагрева.

Широкое использование метода ДСК началось в 60-х годах, когда ряд зарубежных фирм стал выпускать приборы для ДСК крупными сериями. В это же время был предложен термин “дифференциальная сканирующая калориметрия” [3, 4]. Теория одного из первых ДСК, выпущенного фирмой «Перкин-Элмер» (США) в 1963 г., представлена в работах [4, 5]. Последующие варианты ДСК, выпускаемые этой фирмой, а также многочисленные приборы, производимые фирмами Японии, Франции, Швеции и других стран, основаны на тех же принципах.

В приборах ДСК образец и эталон находятся в идентичных условиях и нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью. Обычно в ДСК программируется линейный рост температуры, но скорость роста может варьировать в больших пределах. Температуры образца и эталона поддерживаются равными путем подвода энергии, которая регистрируется тем или иным способом, чаще всего графически. Экспериментальные кривые представляют собой запись зависимости

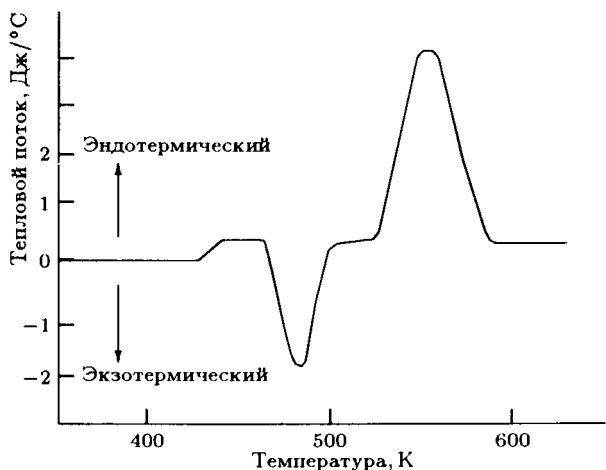


Рис. 9.1. Кривая ДСК с экзотермическим и эндотермическим тепловыми эффектами

дифференциального теплового потока dH/dT от температуры (или времени). Типичная запись кривой ДСК показана на рис. 9.1. Пик, направленный вверх, соответствует эндотермическому эффекту, направленный вниз, — экзотермическому. Площадь пика, ограниченная кривой ДСК и базовой линией, прямо пропорциональна изменению энтальпии. Калибровочный коэффициент служит для выражения площади в единицах энергии. Этот коэффициент может быть определен, например, в калибровочных опытах по известной теплоте плавления стандартного вещества. В качестве калибровочного стандарта часто используют индий, у которого точно измерены и теплота плавления (28,45 Дж/г) и температура плавления (156,5985°С).

Устройство упомянутого выше калориметра фирмы «Перкин-Элмер» показано схематически на рис. 9.2. Как видно из этого рисунка, прибор имеет два управляющих контура — для регулирования средней температуры и для регулирования дифференциальной температуры. Средняя температура задается программирующим устройством и фиксируется самописцем. Усилитель контура дифференциальной температуры обеспечивает подвод соответствующей дифференциальной мощности на нагреватель образца или эталона для устранения разности температур между ними. Сигнал, пропорциональный этой дифференциальной мощности, подается на самописец, который записывает кривую дифференциальная мощность—температура (или время).

Описанный прибор может быть применен в диапазоне температур от -175°C до 725°C . Но в настоящее время выпускаются серийно приборы, которые могут работать и при более высоких температурах.



Рис. 9.2. Схематическая диаграмма прибора ДСК фирмы «Перкин-Элмер»

Для серийных ДСК характерна универсальная и хорошо отработанная техника подготовки образцов. Как правило, образцы помещают в небольшие стандартные алюминиевые кюветы с выпуклой крышкой, вмещающие 5–10 мг исследуемого вещества. Вспомогательные приспособления позволяют надежно герметизировать кювету. Для веществ, взаимодействующих с алюминием, применяют кюветы из золота.

Области применения дифференциальной сканирующей калориметрии весьма многообразны. ДСК могут быть использованы как для определения теплот химических реакций, так и для исследования физических изменений, происходящих в веществе. В химической термодинамике и смежных с ней областями науки ДСК применяют для измерения теплопроводности, электропроводности, теплот испарения и сублимации, построения фазовых диаграмм, исследования кинетики реакции и т.д. [6]. Но наиболее часто ДСК используют для измерения температур и теплот фазовых превращений, теплот химических реакций и определения чистоты веществ.

Принцип измерения теплот фазовых переходов рассмотрены выше (см. рис. 9:1). Теплоемкость обычно измеряют относительным методом: сначала проводят опыт с пустыми кюветами для образца и эталона и получают нулевую линию через всю область сканирова-

ния. После этого повторяют опыт с известной массой исследуемого вещества в кювете для образца и фиксируют зависимость теплового потока от времени $dH/d\tau$. Теплоемкость находят из уравнения

$$\frac{dH}{d\tau} = mC_p \frac{dT}{d\tau},$$

где C_p — удельная теплоемкость, $dT/d\tau$ — скорость роста температуры.

Часто с целью уменьшения погрешности измерения C_p проводят третий опыт в том же температурном интервале, помещая в кювету для образца какое-либо стандартное вещество, теплоемкость которого хорошо известна (например, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$). Сопоставление кривых $dH/d\tau$ для исследуемого вещества и для стандартного позволяет вычислить C_p непосредственно из этих данных по формуле

$$\frac{C_p}{C_p^0} = \frac{y}{y'} \cdot \frac{m}{m'},$$

где y и y' — ординаты на графике тепловой поток–время для исследуемого вещества и для стандарта (рис. 9.3) [6].

Определение мольной доли примеси в веществе методом ДСК, как и в классической калориметрии, основано на уравнении Вант-Гоффа:

$$T_0 - T_1 = \frac{RT_0 \cdot x}{\Delta H_{\text{пл}}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — мольная энтальпия плавления, T_0 и T_1 — температуры плавления абсолютно чистого и исследуемого вещества, x — мольная доля примеси. Для расчета величины x снимают кривую плавления на низких скоростях сканирования. В этих условиях для малых образцов можно считать, что процесс плавления близок к равновесному (температурное запаздывание незначительно). Тогда допустимо на базе кривой $\frac{dH}{d\tau}$ — время построить график зависимости T от $1/F$ и отсюда рассчитать обычным способом величины $\Delta H_{\text{пл}}$ и x [7]. В современных ДСК фирм «Меттлер», «Перкин-Элмер» и некоторых других программа

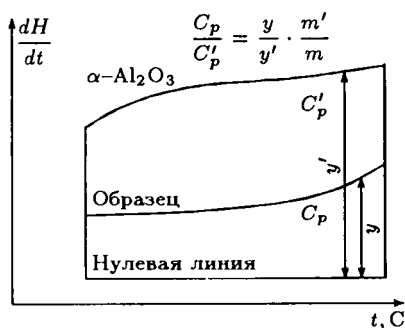


Рис. 9.3. Определение теплоемкости методом ДСК по эталону ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)

время построить график зависимости T от $1/F$ и отсюда рассчитать обычным способом величины $\Delta H_{\text{пл}}$ и x [7]. В современных ДСК фирм «Меттлер», «Перкин-Элмер» и некоторых других программа

для расчета $\Delta H_{пл}$ и x предусмотрена в компьютере, заблокированном с прибором.

В последние 2–3 десятилетия метод сканирования стал довольно распространенным в калориметрии и он используется не только в серийных ДСК. Оригинальный автоматический адиабатный дифференциальный микрокалориметр, работающий в режиме сканирования, был сконструирован в 60-х годах П.Л. Приваловым и др. [8]. Этот калориметр построен для регистрации теплоты, поглощаемой при структурных переходах в макромолекулах, например, ДНК, проколлагена и др. В соответствии с его назначением температурный интервал сканирования невелик — всего несколько десятков градусов, но чувствительность достигает $3 \cdot 10^{-7}$ Вт.

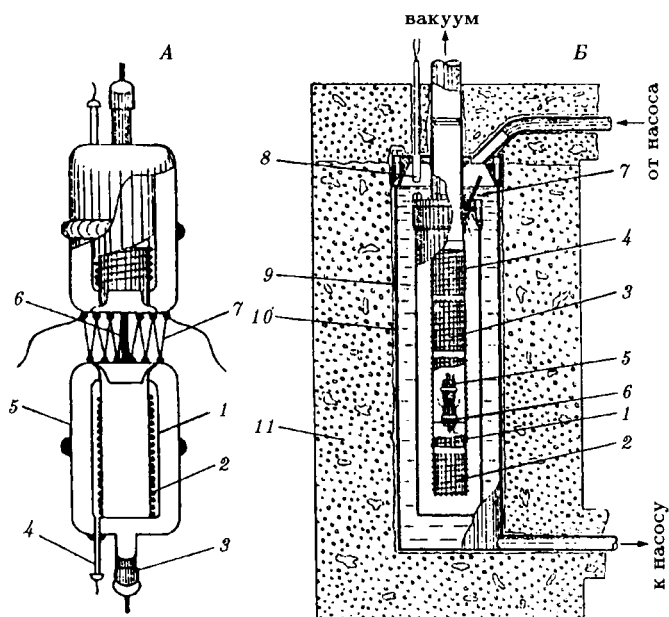


Рис. 9.4. Автоматический адиабатный дифференциальный сканирующий микрокалориметр для изучения структурных переходов в макромолекулах [8]. А — двоянная ампула микрокалориметра: 1 — кожух нагревательных элементов из золотой фольги; 2 — манганиновые электронагреватели; 3 — горлышко с запаиваемой пробкой; 4 — вывод нагревателей; 5 — корпус ампулы; 6 — соединительный стальной стержень; 7 — термобатареи; Б — схема тепловой экранировки микрокалориметра: 1 — средний тепловой экран; 2 — нижний торцевой тепловой экран; 3 — верхний торцевой тепловой экран; 4 — верхний тепловой экран; 5 — двоянная ампула; 6 — серебряный ободок; 7 — термодатчик водяной оболочки; 8 — платиновый термометр сопротивления; 9 — вакуумный кожух; 10 — кожух водяной оболочки; 11 — пенопласт

Устройство калориметра показано на рис. 9.4. Две идентичные ампулы, в одной из которых находится исследуемое вещество, а другая служит эталоном сравнения, выделены более крупным планом. Разность температур, возникающая между "рабочей" ампулой и эталоном вследствие поглощения теплоты, регистрируется термобатарей, сигнал которой усиливается фотоэлектрическим усилителем и подается на реле нагревателя, компенсирующего теплопоглощение в "рабочей" ампуле. Компенсирующий ток записывается самописцем. Ампулы находятся в вакууме и окружены системой тепловых экранов. Температура экранов следует за температурой ампулы, которая изменяется с постоянной скоростью, с точностью от $\pm 0,0001^\circ\text{C}$ до $\pm 0,0005^\circ\text{C}$. В отсутствие теплового эффекта температуры ампул различаются не более чем на 10^{-6} град.

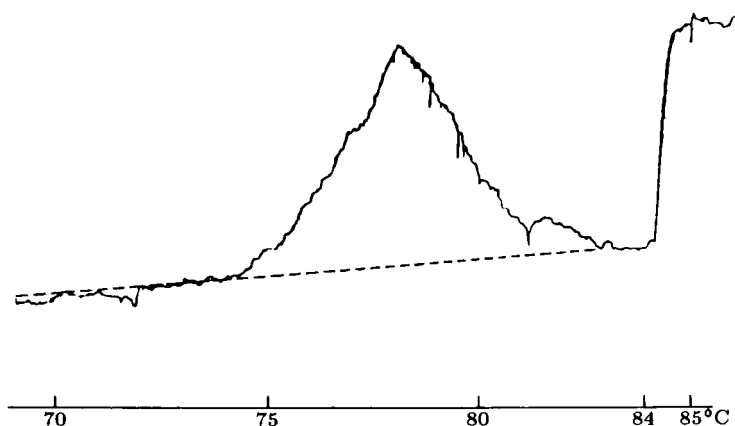


Рис. 9.5. Образец записи теплопоглощения в растворе ДНК при ее тепловой трансформации

Типичная запись теплопоглощения, наблюдаемая при трансформации ДНК, представлена на рис. 9.5. Ампула прогревалась со скоростью 1°C за 10 мин. При 84°C дана калибровочная метка высотой $2,10 \cdot 10^{-5}$ Вт. По высоте этой метки и площади между кривой теплопоглощения и нулевой линией рассчитана теплота трансформации ДНК при данной ионной силе и рН: $49,8 \pm 2,5$ Дж/г.

В последующие годы сканирующие калориметры более совершенной конструкции, предназначенные для изучения структурных переходов в макромолекулах, выпускались малыми сериями СКБ биологического приборостроения при Институте белка АН СССР (г. Пушкино).

Адиабатический сканирующий калориметр фирмы «Синку-Рик» (Япония) предназначен для использования до более высоких темпе-

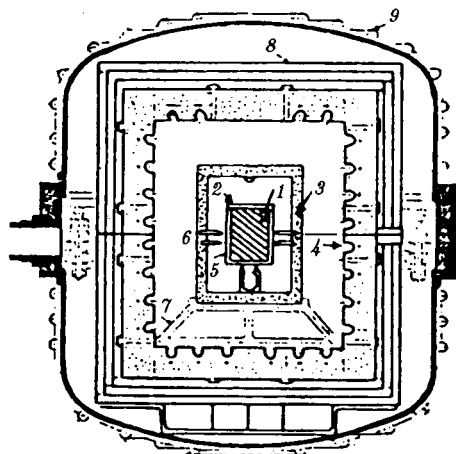


Рис. 9.6. Дифференциальный сканирующий калориметр фирмы «Синку-Рико» (тип SH-3000). 1 — образец; 2 — прободержатель; 3 — адиабатический сосуд; 4 — наружный нагреватель; 5 — внутренний нагреватель; 6 — термопара для адиабатического управления; 7 — спейсер; 8 — теплоизоляционная пластина; 9 — герметическая камера

ратур — около 700°C (рис. 9.6). Роль эталона в нем выполняет адиабатическая оболочка 3. В остальном принцип измерений типичен для ДСК: разность температур между образцом и адиабатическим экраном обнаруживается дифференциальной термобатареей и снимается регулируемым током нагревателя 4. Калориметр предназначен для измерения удельной теплоемкости и теплот превращения. Теплоемкость вычисляют по уравнению

$$C_p = (W \cdot \tau) / (M \cdot \Delta t) - (MC)' / M, \text{ Дж/г} \cdot \text{K},$$

где W — мощность; τ — время; Δt — изменение температуры; M — масса образца; $(MC)'$ — теплоемкость держателя.

В этом калориметре были измерены теплоемкости многих сплавов и исследованы происходящие в них превращения (см., например, рис. 9.7).

Широкое и все возрастающее использование дифференциальных сканирующих калориметров для измерения различных физико-химических параметров объясняется прежде всего удобством работы с ними и быстротой получения результатов. Описания нескольких моделей ДСК, выпускаемых фирмами разных стран, приведены в книге [9]. Современные ДСК, как правило, выпускаются в блоке с ЭВМ и расчет опыта производится автоматически. Результат измерений — полученные значения ΔH перехода, C_p , мольная доля примеси и др. — выдаются в готовом, обычно напечатанном виде.

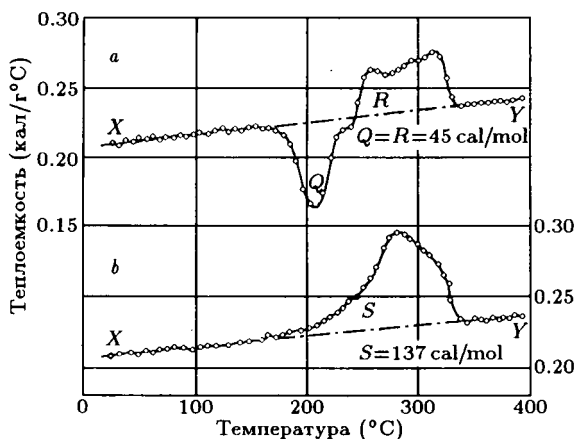


Рис. 9.7. Кривые теплоемкости сплава Al-5,06%Zn-0,94%Mg; *a* — закаленный образец, *b* — медленно охлажденный образец

В то же время необходимо помнить, что метод ДСК по своей сущности динамический и в условиях непрерывного изменения температуры все значения T образца, на которых основываются расчеты свойств, в той или иной мере отстают от значений, соответствующих термическому равновесию. Влияние этого фактора на результат часто бывает можно оценить проводя измерения при различных скоростях нагрева (охлаждения).

Литература

1. БЕРГ Л.Г. Введение в термографию. М., 1969.
2. SYKES C. // Proc. Roy. Soc. 1935. V. A148. P. 422.
3. УЕНДЛАНДТ У. Термические методы анализа. М. 1978.
4. WATSON E.S., O'NEIL M.J., JUSTIN J., BRENNER N. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1233.
5. O'NEIL M.J. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1238.
6. ТОПОР Н.Д., ОГОРОВОДА Л.П., МЕЛЬЧАКОВА Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М., 1987.
7. СКУРАТОВ С.М., КОЛЕСОВ В.П., ВОРОВЬЕВ А.Ф. Термохимия. Ч. II. М. 1966.
8. ПРИВАЛОВ П.Л., МОНАСЕЛИДЗЕ Д.Р., МРЕВЛИШВИЛИ Г.М., МАГАЛАДЗЕ В.А. // Журн. эксп. и теор. физики. 1964. Т. 47. С. 2073.
9. ХЕММИНГЕР В., ХЕНЕ Г. Калориметрия. Теория и практика. М., 1989.

§ 1. НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С КЛАССИФИКАЦИЕЙ КАЛОРИМЕТРОВ

В настоящей главе, как и в предыдущей, дается представление о нетрадиционном методе калориметрических измерений, нашедшем широкое применение в последние десятилетия. Развитие этого направления тесно связано с именем Э. Кальве, который существенно усовершенствовал первые калориметры Тиана, основанные на измерении потока энергии, и разработал теорию метода. По имени этого французского ученого калориметры, изготовленные по его разработкам, часто называют в термохимической литературе калориметрами Кальве.

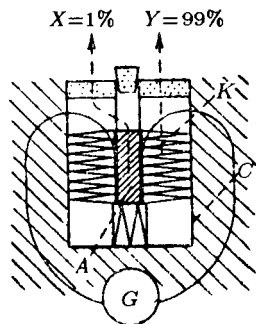
Еще чаще, особенно в последнее время, для калориметрии, основанной Кальве и рядом других ученых, используют термин “микрокалориметрия”. Широкому распространению этого термина немало способствовало опубликование Э. Кальве и А. Пратом подробной монографии под названием “Микрокалориметрия”, посвященной развитию ими методу [1]. Большое значение сыграло, по-видимому, и то обстоятельство, что приборы для измерения малых количеств энергии, изготовленные на базе разработок Кальве и производящиеся фирмой «Сетарам» (Франция) в различных конструктивных вариантах, обычно носят название микрокалориметров.

Однако термин “микрокалориметрия” вряд ли можно считать очень удачным. Во-первых, он (как и название калориметров по имени их изобретателя) не дает представления о методе измерений и потому не позволяет включить эти приборы в рамки какой-либо классификации. Во-вторых, выделение этих приборов в отдельную группу исходя из количества измеряемой энергии может привести к недоразумениям. Дело в том, что еще до работ Кальве и его предшественников многие термохимики ставили своей задачей измерение малых количеств энергии. Их идеи реализованы в целом ряде калориметров, относящихся к разным типам (адиабатические, дифференциальные и др.). Многие из этих приборов описаны в монографии В. Свентославского “Микрокалориметрия”, изданной в США в 1946 г. [2]. В этой книге, однако, совсем не описаны калориметры, построенные по идеям Кальве.

Поэтому наиболее целесообразно для выделения в отдельную группу калориметров, созданных Кальве и др. и описанных в книге [1], основываться на методе измерений, характерном именно для этой группы. Рассмотрим кратко основные отличительные черты этого метода.

Калориметры Кальве отличаются от описанных выше калориметров переменной температурой с изотермической или адиабатической оболочкой прежде всего тем, что основная часть энергии, выделившейся в реакционной камере, не расходуется в них на повышение температуры калориметрической системы, а выводится из реакционной зоны через систему термобатарей. Схема устройства такого калориметра показана на рис. 10.1.

Рис. 10.1. Принципиальная схема теплопроводящего калориметра (калориметр Кальве) [1]. A — реакционная ячейка (зона выделения энергии); C — внешний массивный блок, обладающий высокой теплопроводностью; K — термобатарея; X — часть энергии, остающаяся в калориметрической ячейке ($\sim 1\%$); Y — часть энергии, рассеиваемая во внешнюю среду



Если при работе с калориметрами переменной температуры важнейшей задачей является уменьшение теплообмена калориметрической системы с окружающей средой (в идеале — полное его исключение), то в калориметре, изображенном на рис. 10.1, около 99% выделяющейся энергии отдается системой во внешнюю среду и важнейшей задачей становится измерение теплового потока, проходящего через термобатарею. В соответствии с этим калориметры, работающие по принципу измерения теплового потока или, точнее, тепловой мощности, обычно называют калориметрами теплового потока, или теплопроводящими калориметрами. Первый термин принят, например, в книге В. Хеммингера и Г. Хене “Калориметрия. Теория и практика” [3]. Термин “теплопроводящие калориметры” использован в книге Э. Кальве и А. Прата [1].

В принципе, термин “калориметры теплового потока” лучше передает сущность метода, но его обычно распространяют на большое число разнообразных калориметров промышленного изготовления, включая многочисленные приборы для дифференциального термического анализа (д.т.а.). Поэтому в настоящей главе отдано предпочтение термину “теплопроводящие калориметры”, чтобы подчеркнуть, что речь в ней идет в основном о прецизионных калориметрах, изготовленных по идеям Тиана-Кальве. В тех случаях, когда целе-

сообразно подчеркнуть принцип измерений, в тексте иногда используется и более общее название: “калориметры теплового потока”.

§ 2. РАЗВИТИЕ МЕТОДА И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

Задачи, которые стояли при разработке нового метода калориметрических измерений, определялись в основном необходимостью иметь прибор, пригодный для измерения очень малых количеств энергии и для термохимического исследования очень медленных процессов. Предполагалось исследовать процессы с мощностью тепловыделения порядка 0,2 мкВт и с продолжительностью в некоторых случаях около месяца. Ни один из существовавших типов калориметров, включая адиабатические, дифференциальные, изотермические и др., не мог обеспечить возможности таких измерений.

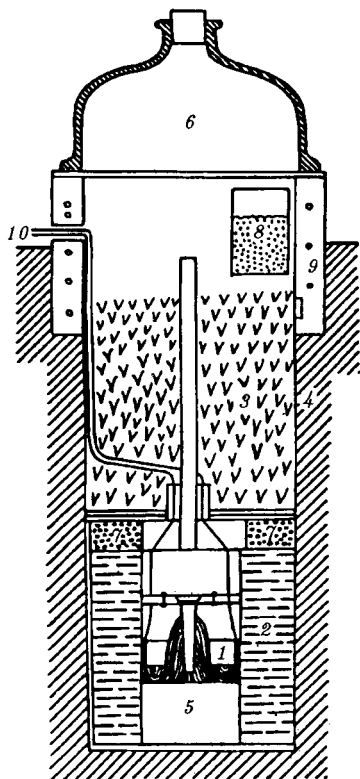


Рис. 10.2. Калориметр Тиана. 1 — калориметрическая ячейка; 2 — резервуар с водой; 3 — теплоизоляция; 4 — грунт подвала; 5 — термобатареи; 6 — стеклянная крышка; 7, 8 — контейнеры с поглотителем влаги; 9 — эбонитовая рама; 10 — вывод для термобатареи

Предшественником разработанных для этой цели теплопроводящих калориметров является калориметр Тиана, впервые описанный в 1923 г. Устройство этого калориметра показано на рис. 10.2.

Калориметр (1) был расположен в грунте подвала (4) на глубине 7 м и, кроме того, был термически изолирован от окружающей среды резервуаром с водой (2) емкостью 5 л. Контейнеры (7) и (8) были наполнены дегидратирующим материалом для защиты калориметра от следов влаги. Сверху калориметр защищен толстым слоем ваты (3) обеспечивающим дополнительную теплоизоляцию. Калориметр был закрыт стеклянной крышкой (6), пришлифованной к эбонитовой раме (9). Термобатареи (5) расположены на внешней поверхности

калориметра и соединены как с гальванометром (детекторная термобатарея), так и с источником тока для создания эффекта Пельтье.

Калориметр Тиана был размещен в отдельном, изолированном помещении; все измерительные приборы и управление калориметром помещались в соседней комнате. Эти меры были направлены на изоляцию центральной части калориметра от любых предшествующих тепловых воздействий. Все измерения в калориметре Тиана проводились при температуре 17°C.

Расчет результатов калориметрического эксперимента был основан на следующем исходном уравнении:

$$Wdt - Pdt - p(T_{об} - T_k) = cdT_k, \quad (10.1)$$

где W — количество энергии, выделяемое в калориметрической ячейке в единицу времени; t — время; Pdt — та часть генерированной энергии, которая скомпенсирована эффектом Пельтье; p — количество энергии, теряемое калориметрической ячейкой в единицу времени при разности температур $(T_{об} - T_k)$, равной 1°C; c — энергетический эквивалент калориметрической ячейки*. Разность $(T_{об} - T_k)$ в данном случае не измеряют непосредственно, а определяют в шкале отклонений гальванометра (Δ). Поскольку отклонение гальванометра пропорционально э.д.с. детекторной термобатареи, а т.э.д.с. в узких температурных интервалах пропорциональна разности температур, можно записать

$$\Delta = g(T_{об} - T_k)$$

или

$$\frac{d\Delta}{dt} = g \frac{dT}{dt},$$

где g — постоянная величина, зависящая от чувствительности гальванометра.

Тогда уравнение (10.1) можно преобразовать следующим образом:

$$W = P + \frac{p}{g}\Delta + \frac{c}{g} \frac{d\Delta}{dt}. \quad (10.2)$$

Выражение (10.2) для энергетической мощности W обычно называют уравнением Тиана. Оно является основным для прибора, изображенного на рис. 10.2 и представляющего собой калориметр теплового

*В уравнении (10.1) сохранены обозначения, использованные Тианом и оставленные без изменений в книгах [1, 4]. Как видно из текста, они несколько отличаются от принятых выше в настоящей книге.

потока с одной калориметрической ячейкой. Константы калориметра определяют при его градуировке, для чего обычно используют эффект Джоуля. В принципе, в теплопроводящих калориметрах могут быть применены и другие способы введения известной энергетической мощности (например, выделение энергии радиоактивными препаратами, поглощение энергии при испарении воды и др.).

Калориметр Тиана может быть применен и как интегрирующий прибор, дающий возможность измерять общее количество энергии, выделившееся в калориметрической ячейке. Количество энергии Q , генерированной в ячейке за время t , можно рассчитать интегрируя уравнение (10.2):

$$Q = \int_0^t W dt = \int_0^t P dt + \frac{p}{g} \int_0^t \Delta dt + \frac{c}{g} \int_{\Delta_0}^{\Delta_t} d\Delta.$$

В последнем уравнении $\int_0^t P dt = A$ есть не что иное, как количество энергии, скомпенсированное эффектом Пельтье за период времени от 0 до t . Интеграл $\int_0^t \Delta dt = B$ может быть вычислен из графика

Δ - t . Интеграл $\int_{\Delta_0}^{\Delta_t} d\Delta = \Delta_t - \Delta_0$ представляет собой разность отклонений гальванометра в конце и в начале измерений. Таким образом, в окончательной форме уравнение для расчета Q приобретает вид

$$Q = A + \frac{p}{g} B + \frac{c}{g} (\Delta_t - \Delta_0). \quad (10.3)$$

Калориметр Тиана в течении ряда лет использовался для термохимических измерений. Полученные результаты и библиография этих работ представлены, например, в статье [5]. В дальнейшем этот калориметр подвергся многочисленным усовершенствованиям, которые были выполнены в основном Э. Кальве, в результате чего был создан в сущности новый тип прибора, пригодного как для измерения малых эффектов, так и для изучения термокинетики. При создании этого прибора были развиты основные идеи Тиана, реализованные в его калориметре (рис. 10.2), а именно:

- 1) измеряемой величиной является поток энергии (тепловая мощность, производимая в калориметрической ячейке);
- 2) для того, чтобы изучаемый процесс проходил в условиях, близких к изотермическим, большая часть выделяющейся в ячейке энергии компенсируется эффектом Пельтье;

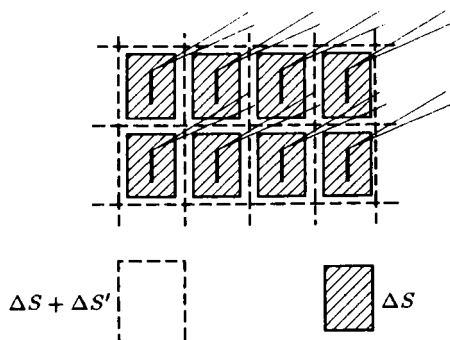
3) при изучении медленных процессов с небольшим тепловыделением совершенно необходимо исключение любых тепловых воздействий на центральную часть прибора, кроме связанных с исследуемым процессом;

4) при измерении малых тепловых мощностей необходимо исключить перемешивание жидкости из-за его относительно большого тепловыделения, поэтому лучше всего использовать реакционную ячейку небольшого объема и цилиндрической формы, с относительно небольшим диаметром для уменьшения тепловой инерции.

Работа по усовершенствованию калориметра Тиана (точнее — по созданию на его основе калориметра нового типа) продолжалась в течение многих лет и привела к созданию прибора, обладающего уникальной чувствительностью и позволяющего исследовать чрезвычайно медленные процессы. Кальве и Прат, характеризуя созданные ими калориметры, отмечают, что они дают возможность записывать тепловую мощность медленно протекающих процессов в течение всего опыта, практически неограниченного во времени, при абсолютной погрешности измерений, не превышающей одного микроватта (около 0,00025 Дж/ч) [1]. Реально некоторые измерения Кальве и Прата продолжались около месяца. Ниже, в § 4, приведены примеры калориметрических измерений, выполненных в теплопроводящих калориметрах.

Все усовершенствования, введенные в калориметр Тиана, Кальве и другими исследователями, трудно перечислить. Большая часть из них подробно описана в книге “Микрокалориметрия” [1]. Основные направления этих усовершенствований состояли в следующем:

Рис. 10.3. Расположение термоспаев на стенке калориметрической ячейки. ΔS — поверхность, занятая спаем; $\Delta S'$ — непокрытая поверхность ячейки, приходящаяся на этот спай



1. Были приняты меры к повышению надежности и увеличению чувствительности схемы измерения теплового потока. Для этого было тщательно исследовано распределение теплового потока при условии, что калориметрическая ячейка целиком покрыта одинаковыми спаями, правильно расположенными на маленьких прямоугольных пластинках. Интервалы между спаями одинаковы и малы, насколько

ко это допускают требования электрической изоляции (рис. 10.3) [1]. Оказалось, что при этих условиях термоэлектродвижущая сила E определяется уравнением

$$E = \frac{\epsilon \lambda}{C} \Phi, \quad (10.4)$$

где Φ — тепловой поток; ϵ — т.э.д.с. одного термоэлемента при разности температур спаев, равной 1°C ; λ — доля поверхности, покрытая спаями (иными словами, доля теплового потока, проходящего через термопары); C — постоянная величина, характеризующая теплопроводность термоэлектродов. Таким образом, было показано, что т.э.д.с. детекторной термобатареи пропорциональна тепловому потоку. Чрезвычайно важно, что формула (10.4) остается справедливой при любом распределении температуры на поверхности реакционной ячейки.

Для повышения чувствительности прибора число термопар было увеличено. Если в калориметре Тиана число термопар в детекторной термобатареи и в предназначенной для компенсации экзотермического теплового эффекта эффектом Пельтье было равно 42 и 7 соответственно, то уже в первых моделях калориметра Кальве это число было увеличено до 128 и 16. В дальнейшем применялись термобатареи из 800 и 200 спаев соответственно; при необходимости их можно было включить последовательно и получить термобатарею из 1000 спаев.

2. Большое внимание при разработке конструкции теплопроводящих калориметров нового типа было уделено точности термостатирования. Необходимо отметить, что при всех отмеченных выше мерах по теплоизоляции калориметра Тиана даже его чувствительность не могла быть полностью реализована, поскольку колебания температуры в центральной части прибора могли составлять около $0,01^\circ\text{C}$ в сутки. Естественно, большое практическое неудобство было связано также и с необходимостью размещения калориметра в грунте подвала и проведения всех измерений при одной и той же температуре — 17°C .

Поэтому уже в первых моделях усовершенствованного калориметра были использованы точные термостаты, сконструированные Кальве. Устройство термостатов описано в многочисленных статьях, в книге [1], а также в описаниях конкретных калориметров промышленного производства. Общие особенности системы термостатирования состоят в следующем:

а) центральная часть прибора (микрокалориметрические элементы) смонтирована внутри массивного металлического блока, медного или алюминиевого, находящегося внутри термостата;

б) центральный металлический блок окружен алюминиевой оболочкой толщиной около 3 см, назначение которой — сглаживать колебания температуры вокруг блока;

в) массивная алюминиевая оболочка в свою очередь окружена системой из 5–10 сравнительно тонких оболочек, изготовленных из меди или алюминия.

Способ терморегулирования не имеет принципиальных особенностей. В первых моделях температурным датчиком служил ртутный контактный термометр, который был включен в схему электронного реле. Позднее стали использовать терморегуляторы с непрерывным нагревом, основанные на разбалансе моста Уитстона. Возможно применение и других терморегуляторов. Важно отметить, что такая система оболочек с внутренним выравнивающим температуру массивным экраном позволяла поддерживать температуру центрального металлического блока постоянной в пределах $0,001^{\circ}\text{C}$.

3. В описанном выше калориметре Тиана был только один микрокалориметрический элемент; в качестве блока сравнения использовали массивную внешнюю оболочку. Между тем, даже при повышении точности термостатирования до $0,001^{\circ}\text{C}$ и использовании массивного металлического блока для выравнивания температуры невозможно реализовать максимальную чувствительность детекторной термобатареи, которая составляет величину порядка $1 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}$, если в приборе имеется один микроэлемент. Поэтому принципиальным усовершенствованием является разработка

Кальве дифференциальных калориметрических установок, в которых два одинаковых микрокалориметрических элемента располагаются в центральной части прибора внутри массивного металлического блока. Принципиальная схема дифференциального микрокалориметра приведена на рис. 10.4.

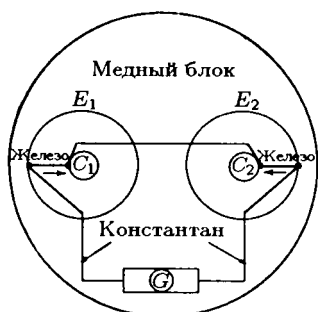


Рис. 10.4. Схема дифференциального микрокалориметра. C_1 и C_2 — калориметрические ячейки; E_1 и E_2 — их внешние оболочки

В этом случае блоком сравнения является калориметрическая ячейка, совершенно аналогичная рабочей ячейке и расположенная аналогичным образом внутри медного блока. В отличие от обычных дифференциальных калориметров, описанных в гл. 4, в которых все спаи термобатареи располагаются на внешней поверхности калориметрических сосудов (четные на одном сосуде, или блоке, нечетные — на другом), в дифференциальном микрокалориметре Кальве

каждый калориметрический элемент имеет детекторную термобатарею со спаями на внутренней и внешней поверхности ячейки. Устройство такого калориметрического элемента показано на рис. 4.8. Две детекторные термобатареи соединены, как видно из рис. 10.4, в дифференциальную схему, а два одинаковых термоэлектрода выведены к гальванометру или другому нуль-прибору.

При таком соединении термобатарей, во-первых, обеспечивается полная симметричность их расположения, и следовательно, равенство теплотерь, а во-вторых, облегчается разборка калориметра и замена калориметрических элементов. Так, микрокалориметрический элемент, изображенный на рис. 4.8, нетрудно в собранном виде разместить в соответствующей полости медного блока.

Описанная дифференциальная схема обеспечила высокую стабильность “экспериментального нуля” и позволила проводить калориметрические измерения в течение очень длительного времени. В дальнейшем она была усложнена и в современных калориметрах Кальве обычно используют аддитивно-дифференциальную схему с четырьмя микрокалориметрическими элементами, симметрично расположенными внутри медного блока [1].

4. Важным элементом усовершенствованного прибора остался принцип компенсации измеряемой энергии непосредственно в рабочем элементе микрокалориметра. Вообще говоря, принцип компенсации используется и в широко распространенных дифференциальных калориметрах, когда в одном из калориметрических сосудов происходит изучаемый тепловой процесс, а в другом сосуде, идентичном первому, идет регулируемое нагревание электрическим током при поддержании равенства температур обеих калориметрических систем (см., например, гл. 4). Однако в этом случае измерения проводятся в заведомо неизотермических условиях. Между тем, изменение температуры нередко оказывает существенное влияние на исследуемый процесс (например, на кинетику химической реакции, на развитие биологических процессов и т.д.).

Поэтому в усовершенствованных теплопроводящих калориметрах, как и в калориметре Тиана, тепловая мощность W изучаемого процесса компенсируется тепловой мощностью такой же величины, но противоположного знака. В случае экзотермических процессов выделяющаяся теплота, как уже упомянуто, компенсировалась эффектом Пельтье. Для эндотермических процессов в качестве компенсирующего эффекта обычно использовали эффект Джоуля. В результате дифференциальные микрокалориметры Кальве дали возможность поддерживать изотермические условия в рабочей ячейке в течение всего опыта, каким бы продолжительным он ни был.

В принципе, возможна абсолютная компенсация, выполняемая автоматически. Однако при этом учет компенсирующего эффекта

усложняется и становится менее надежным, особенно если для компенсации используют эффект Пельтье. Поэтому чаще проводят приближенную компенсацию с эффектом постоянной мощности; в этом случае расчет компенсирующей энергии можно выполнить проще и точнее. Как правило, компенсируется 90% и более выделяющейся энергии; расчет некомпенсированной части проводят на основе измерения мощности теплового потока по уравнению (10.2).

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРА КАЛЬВЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМОКИНЕТИКИ И ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА ЭНЕРГИИ

Усовершенствованные теплопроводящие калориметры могут применяться как для измерения общего количества энергии (калориметры-интеграторы), так и для изучения термодинамики химических реакций (калориметры-осциллографы).

При изучении кинетики химических реакций по мощности тепловыделения записывают кривую тепловой мощности W в зависимости от t . В принципе, в этом случае следовало бы снимать кривую $W = f(t)$ без компенсации; иногда так и поступают, если тепловая мощность мала. На практике, однако, чаще применяют постоянный компенсирующий эффект в течение известного времени; из записанной в этих условиях кривой путем сдвига координат получают затем такую кривую $W - t$, которая была бы получена при отсутствии компенсации.

Выражение для тепловой мощности W в зависимости от t можно получить принимая величину P в уравнении (10.2) равной нулю:

$$W = f(t) = \frac{p}{g} \cdot \Delta + \frac{c}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

или

$$W = \frac{p}{g} \left(\Delta + \frac{c}{p} \frac{d\Delta}{dt} \right). \quad (10.5)$$

Отношение $\frac{p}{g}$ есть не что иное, как постоянный для каждого прибора фактор, определяемый градуировкой (см. ниже). Основной зависящей от времени t величиной в уравнении (10.5) является Δ — отклонение нуль-прибора. Выражение $\frac{c}{p} \frac{d\Delta}{dt}$ в этом уравнении можно рассматривать как некую поправку к Δ , которая может быть легко определена: отношение теплоемкости c к константе охлаждения* p есть не что иное, как константа времени прибора, которая может быть вычислена из кривой отклонения гальванометра при включении

*По физическому смыслу, p не что иное, как константа охлаждения калориметра (см. выше).

тепловой мощности, а $\frac{d\Delta}{dt}$ — наклон кривой $(\Delta - t)$ в точке t берется из графика. Очевидно, что для медленных процессов эта поправка очень мала и в ряде случаев ею можно пренебречь.

Для относительно быстрых процессов величина поправки уменьшается с уменьшением отношения $\frac{\varepsilon}{p}$. Поэтому если теплопроводящий калориметр предполагается использовать в качестве калориметра-осциллографа, то при его конструировании целесообразно по возможности уменьшить теплоемкость рабочей ячейки и увеличить константу охлаждения. Последнее достигается, в частности, увеличением числа термопар в термобатарее.

При использовании калориметра Кальве в качестве интегрирующего прибора осуществляется тот же подход, который был описан выше для калориметра Тиана. Как показано в § 2 настоящей главы, общее количество энергии, выделившейся в опыте, может быть найдено из выражения

$$Q = A + \frac{p}{g}B + \frac{c}{g}(\Delta_t - \Delta_0). \quad (10.3)$$

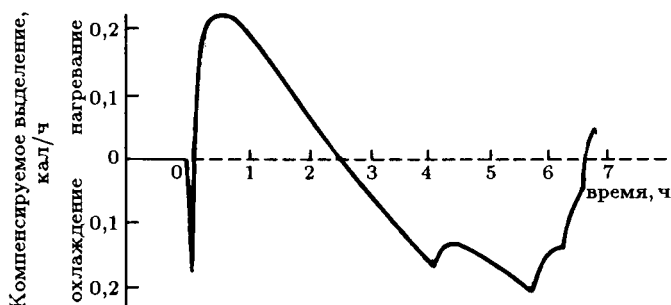


Рис. 10.5. График отклонений при исследовании реакции омыления ацетамиды щелочью. Компенсация эффектом Пельтье

В этой формуле наиболее точно может быть измерена скомпенсированная теплота A , которая и вносит наибольший вклад в Q (обычно более 90%). Два других члена имеют скорее характер поправок. Член $\left(\frac{p}{g}B\right)$ часто называют “поправкой на площадь”. Величина B — это алгебраическая сумма положительных и отрицательных участков площади, ограниченной кривой $\Delta - t$ и “нулевой” линией; ее нетрудно определить из графика (см., например, рис. 10.5). Для того чтобы найти отношение $\frac{p}{g}$ для данного прибора, в рабочую камеру

вводят постоянную и известную тепловую мощность W без компенсации ее эффектом Пельтье и наблюдают отклонение Δ при установившемся тепловом режиме (т.е. при $\frac{d\Delta}{dt} = 0$). Тогда основное уравнение (10.2) приобретает вид

$$W = \frac{p}{g} \cdot \Delta$$

или

$$\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}.$$

Калибровка калориметра по отклонению нуль-прибора при введении известной тепловой мощности не вызывает затруднений; в результате поправочную величину $\frac{p}{g}B$ в большинстве случаев можно определить с точностью не ниже 1%.

Что касается последнего члена в уравнении (10.3) $\frac{p}{g}(\Delta_t - \Delta_0)$, то он определяется с меньшей относительной точностью, чем предыдущие. Но эту поправку нетрудно сделать пренебрежительно малой, если отклонение нуль-прибора в момент t будет очень близким к отклонению в начальный момент. Весьма существенно также, что величина этой поправки не зависит от продолжительности опыта, поэтому ее доля в общем количестве энергии падает, если продолжительность опыта увеличивается. Таким образом, роль этой поправки может быть сведена до минимума.

Из сказанного выше следует, что в теплопроводящем калориметре Кальве можно измерить общее количество энергии с высокой точностью даже и без полной компенсации измеряемого теплового эффекта.

§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КАЛОРИМЕТРОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Области применения описанных выше теплопроводящих калориметров чрезвычайно разнообразны. Предназначенные первоначально для исследования продолжительных тепловых процессов с малым тепловыделением, они в дальнейшем нашли более широкое применение, частично потеснив калориметры переменной температуры в традиционных областях их использования. Последнему, впрочем, немало способствовало то обстоятельство, что теплопроводящие калориметры уже не одно десятилетие выпускаются приборостроительными фирмами многих стран в разнообразных вариантах.

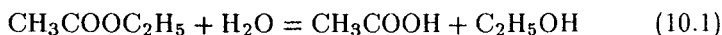
Все области применения теплопроводящих калориметров трудно даже перечислить. В статьях А. Тиана, Э. Кальве и в книге "Микрокалориметрия" [1] приведены многочисленные примеры использова-

ния калориметров этого типа для измерения теплоемкости, коэффициентов теплопроводности, теплот растворения, разведения и смешения, теплот медленных химических реакций (таких, например, как гидролиз сложных эфиров, этерификация спиртов, омыление амидов, гидратация оксидов алюминия, алюминатов кальция и др.), теплот адсорбции и т.д. Измерялись как интегральные тепловые эффекты, так и мощность тепловыделения при протекании медленных реакций. Большой цикл работ был выполнен в Монреальском университете по исследованию биологических процессов: были сняты термограммы прорастающих семян после различной предварительной обработки, изучалось развитие бактерий, жизнедеятельность некоторых более сложных живых организмов по их термогенезу и т.д.

Целая серия работ была предпринята О. Клеппа и другими исследователями по определению теплот растворения алюминатов, силикатов, германатов и некоторых других веществ в расплавленной смеси окислов. Нередко теплопроводящие калориметры применяют для измерения теплот испарения или сублимации.

Ниже приведены лишь отдельные примеры использования теплопроводящих калориметров в термохимических исследованиях. Краткие сведения о возможностях и назначении калориметров промышленного изготовления приведены в § 5 настоящей главы.

Измерение теплоты гидролиза этилацетата. Гидролиз этилацетата — реакция медленная, и измерить сопровождающий ее тепловой эффект обычными методами очень затруднительно. Поэтому впервые этот тепловой эффект был измерен непосредственно в калориметре Тиана. Реакцию гидролиза



проводили при добавлении спирта к смеси эфира и воды, что оказалось необходимым для полного растворения этилацетата. С целью повышения скорости реакции к этой системе добавляли раствор соляной кислоты; при этих условиях реакция (10.1) проходила приблизительно на $2/3$ в течение 5 ч.

Гомогенную смесь, содержащую воду, этилацетат, этиловый спирт и соляную кислоту, вводили в реакционную ячейку после предварительной выдержки в термостате, температура которого мало отличалась от температуры калориметра. Кривая тепловой мощности показана на рис. 10.6. Реакция (10.1) эндотермическая, поэтому для компенсации был использован эффект Джоуля. Компенсацию проводили таким образом, чтобы площади, соответствующие энергии разного знака, были приблизительно равны; выбор силы компенсирующего тока был сделан по результатам предварительного опыта.

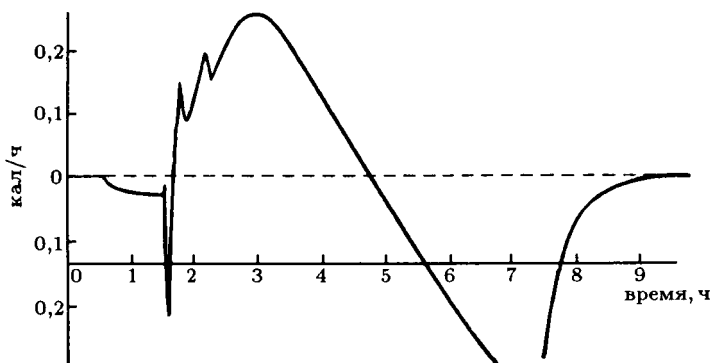


Рис. 10.6. Термограмма, полученная при измерении теплоты гидролиза этилацетата. Компенсация эффектом Джоуля

Для расчета теплового эффекта была использована часть кривой в промежутке от 2,5 до 6,5 ч — именно в эти моменты были проведены аналитические определения, позволяющие установить глубину протекания реакции. Для аналитических определений использовали часть исходной смеси, которую продолжали выдерживать в термостате при температуре калориметра.

Поправки на теплоты растворения были определены в теплопроводящем калориметре меньшей чувствительности. Были измерены следующие тепловые эффекты:

q_1 — теплота растворения этилацетата и воды, взятых отдельно, в “свободном” виде, в сложном растворителе, состоящем из воды, этилацетата, спирта и соляной кислоты;

q_2 — теплота растворения “свободных” спирта и уксусной кислоты в том же растворителе.

Надо отметить, что эти поправки были весьма существенны: по абсолютной величине q_1 и q_2 в сумме несколько превышали измеренный тепловой эффект гидролиза.

После введения поправок на теплоты растворения было вычислено изменение энтальпии в реакции (10.1) для стандартного состояния компонентов:

$$\Delta H = 4,48 \text{ кДж/моль при } 20,3^\circ\text{C}.$$

Было измерено также и изменение энтальпии в реакции этерификации этилового спирта уксусной кислотой. Измерения проводились аналогично описанному выше. Полученный результат для реакции этерификации

$$\Delta H = -3,93 \text{ кДж/моль при } 14^\circ\text{C}$$

близок к найденному для обратной реакции (10.1), но все же отличается от него на $\sim 7\%$. Однако надо принимать во внимание, что обе

эти реакции были исследованы в калориметре Тиана; усовершенствованные калориметры Кальве обеспечивают более высокую точность. Тем не менее уже эти первые результаты хорошо иллюстрируют возможности теплопроводящих калориметров.

Позже Э. Кальве и его сотрудниками были изучены реакции этерификации и гидролиза многих соединений. Например, большой цикл исследований был посвящен измерению теплот этерификации целлюлозы сульфонитратными и ацетонитратными смесями [1].

Исследование гидратации активированного оксида алюминия (III). Гидратация различных образцов активированного оксида алюминия (III) была исследована в целом ряде работ Э. Кальве и его сотрудников. Для термохимических измерений был использован усовершенствованный калориметр Тиана-Кальве.

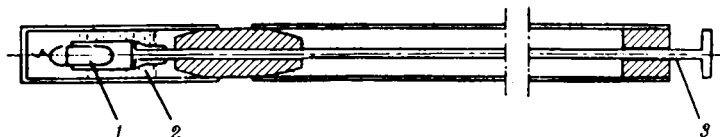


Рис. 10.7. Устройство для разбивания ампулы с активированным триоксидом алюминия в рабочей ячейке калориметра Кальве. 1 — вакуумированная стеклянная ампула с оттянутым кончиком, содержащая навеску активированного триоксида алюминия; 2 — вода; 3 — подвижный стержень

Навеску активированного оксида алюминия, составлявшую 0,1 г, вводили в рабочую ячейку калориметра при помощи приспособления, изображенного на рис. 10.7. Опыт начинали разбивая стеклянную ампулу 1 движением выведенного наружу стержня 3. Калориметрический опыт продолжался в течение 1–2 суток.

Термокинетические кривые гидратации трех образцов активированного оксида алюминия, полученных дегидратацией гидраргиллита в различных условиях, представлены на рис. 10.8. Образец *А* был активирован нагреванием тонкодисперсного гидраргиллита, состоящего из пластинчатых монокристаллов, в вакууме при 205°C в течение 20 ч. Образец *В* был получен из того же образца гидраргиллита тоже нагреванием в вакууме, но при более высокой температуре и в течение более продолжительного времени — сначала 60 ч при 440°C, а затем 41 ч при 520°C. Для получения образца *С* был использован байерит, который дегидратировали нагреванием в вакууме при 170°C. Рентгенографический анализ показал, что во всех трех случаях продуктом гидратации был байерит.

Сравнение термокинетических кривых *А* и *В* показывает, что обе они имеют два максимума, соответствующих выделению энергии.

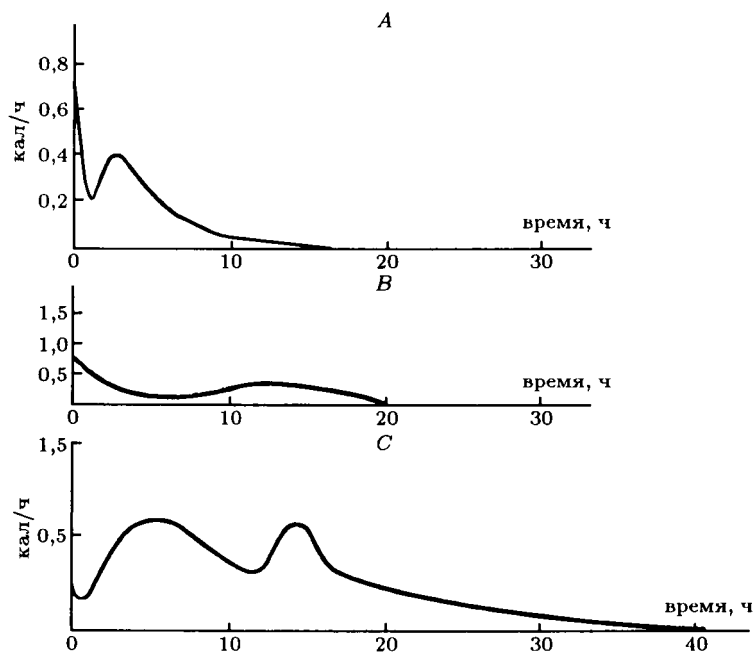


Рис. 10.8. Гидратация активированного Al_2O_3 : образцы A, B, C

Первый из них, более острый, связан с адсорбцией воды, а второй, появляющийся позже и более растянутый, — с химической гидратацией, приводящей к образованию новой кристаллической фазы. Из этих кривых видно также, что тепловой эффект гидратации образца B заметно меньше, чем в случае образца A. Это свидетельствует об отрицательном влиянии повышения температуры дегидратации на активность образующегося оксида алюминия (III).

Термокинетическая кривая C, в отличие от кривых A и B, имеет два растянутых экзотермических максимума. По-видимому, гидратация образца C в байерит проходила в две стадии. Суммарный тепловой эффект гидратации образца C (536 Дж/г) не очень сильно отличался от теплового эффекта, полученного для гидратации образца A (628 Дж/г).

Рисунок 10.8 приведен выше лишь в качестве примера. Выполненная Кальве и его сотрудниками работа по исследованию гидратации активированного оксида алюминия далеко не исчерпывается представленными на этих графиках термокинетическими кривыми. Результаты этой работы позволили сделать ряд интересных выводов о влиянии предварительной обработки образцов на активность. Например, было показано, что термическая обработка исходных препаратов в вакууме существенно повышает активность оксида алюминия

по сравнению с термической обработкой при атмосферном давлении. Выяснилось также, что оксид алюминия, активированный в вакууме, может потерять активность после нагревания при атмосферном давлении воздуха и температуре 350–450°C.

К циклу работ по изучению гидратации оксида алюминия (III) тесно примыкает микрокалориметрическое исследование гидратации алюминатов кальция, силикатов кальция и других компонентов цемента. В этом случае также снимались термокинетические кривые для образцов веществ, приготовленных в разных условиях, но в отличие от гидратации оксида алюминия термохимические измерения продолжались свыше месяца. Поскольку в использованном калориметре Тиана-Кальве в силу его конструкции обеспечивалась возможность работать при различных, но строго определенных температурах и измерять малые тепловые эффекты, сильно растянутые во времени, эти измерения внесли много нового в термохимию цементов.

Определение теплот испарения и сублимации. В описанной ниже серии микрокалориметрических измерений теплопроводящий калориметр Кальве, изготовленный фирмой «Сетарам», был использован для измерения теплот сублимации карборанов и их производ-

ных. Исследуемые образцы веществ помещались в микрокалориметрическую ячейку, изображенную на рис. 10.9, которая была размещена в патроне одного из микрокалориметрических элементов (рис. 4.8).

Навеску исследуемого вещества (~30 мг) помещали в тонкостенную шаровую стеклянную ампулу объемом около 0,3 см³. Две одинаковых стеклянных ячейки (рис. 10.9) вставляли в два спаренных микрокалориметрических элемента теплопроводящего калориметра. Обе ячейки присоединяли к вакуумной системе; вакуумирование приборов до $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. продолжалось до окончания опыта.

Введение в прибор стеклянных ячеек нарушало “электрический нуль”, и требовалось около часа для восстановления рабочего режима калориметра. После установления устойчивого “нуля” прибора начинали калориметрический опыт, разбивая ампулу магнитным бойком 3.

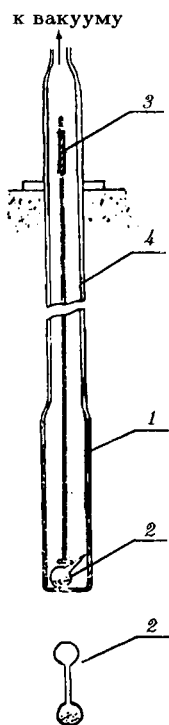


Рис. 10.9. Калориметрическая ячейка с ампулой для определения теплот сублимации. 1 — стеклянная ячейка; 2 — стеклянные ампулы для образцов веществ; 3 — магнитный бойком; 4 — выводная трубка

Сублимация, таким образом, проводилась со свободной поверхности образца в глубокий вакуум. Для полной сублимации образца требовалось от 40 мин до 3–4 ч. В отдельных опытах, в которых парообразование происходило при давлении насыщенного пара исследуемого вещества, определяли поправку на работу расширения пара.

Опыты по определению теплоты сублимации, а также градуировку калориметра проводили без применения компенсирующего эффекта. Результаты рассчитывали по упрощенному уравнению Тиана (10.5), в котором компенсирующий эффект равен нулю. Основная константа калориметра, $(p/g) = \frac{W}{\Delta}$, была определена в серии калибровочных опытов, результаты которых воспроизводились в пределах 0,2%. Примерно, такой же была точность определения теплоты сублимации.

По этой методике были определены теплоты сублимации более 15 карборанов и их производных [6]. Описанная на примере карборанов методика может быть применена для определения теплот испарения, или сублимации, и других химических соединений.

Определение энергий сгорания. Использование теплопроводящего калориметра Тиана-Кальве для определения энергий сгорания несколько выходит за пределы области их обычного применения, поскольку по своим параметрам эти приборы более всего подходят для измерения малых тепловых эффектов, растянутых во времени. Реакция же сгорания, напротив, протекает быстро и сопровождается большим тепловыделением. Тем не менее в институте микрокалориметрии (Марсель) начиная с 60-х годов проводятся измерения энергий сгорания органических соединений с использованием теплопроводящих калориметров.

Микрокалориметр Кальве при его обычном использовании еще и слишком чувствителен для определения энергий сгорания. Чтобы работать с ним при его обычной чувствительности, требуются образцы для сжигания массой ~ 1 мг, а при этом возникают неизбежные сложности взвешивания, анализа и обеспечения полноты сгорания. Поэтому опыты проводились с несколько большими навесками веществ в условиях, позволяющих контролировать полноту реакции.

Сожжение веществ проводили в микробомбе, которая по размерам соответствовала ячейке микрокалориметра. В опытах по определению энергии сгорания использовали две идентичные микробомбы, одну из которых помещали в рабочую ячейку, а другую — в ячейку сравнения. Обе микробомбы снабжены одинаковым запалом, который поджигали одновременно от одного и того же источника; это позволяло избежать измерения энергии зажигания.

Энергию сгорания вычисляли из баллистической кривой отклонения нуль-прибора, основываясь на том, что при очень коротком

тепловом импульсе максимальное отклонение, записанное на термограмме, пропорционально количеству выделившейся энергии [7]. Этот метод позволял определить энергию сгорания с точностью 0,5%.

Характеризуя возможности теплопроводящих калориметров с микробомбой как приборов для измерения энергий сгорания, Кальве отметил, что хотя они и не могут конкурировать с прецизионными бомбовыми калориметрами, которые обеспечивают точность измерений порядка 0,01%, все же их применение может быть полезно, когда речь идет об исследовании веществ, доступных в очень малых количествах [7].

В дальнейшем методика измерения энергий сгорания в теплопроводящем калориметре была усовершенствована. В частности, был использован калориметр меньшего размера, который можно было покачивать целиком извне; это давало принципиальную возможность определять энергии сгорания органических соединений, содержащих серу, галогены и другие гетероатомы [8, 9]. Была существенно повышена и точность термостатирования калориметрического блока. Все это, а также модернизация измерительной схемы и метода обработки термограммы позволили заметно повысить точность измерений.

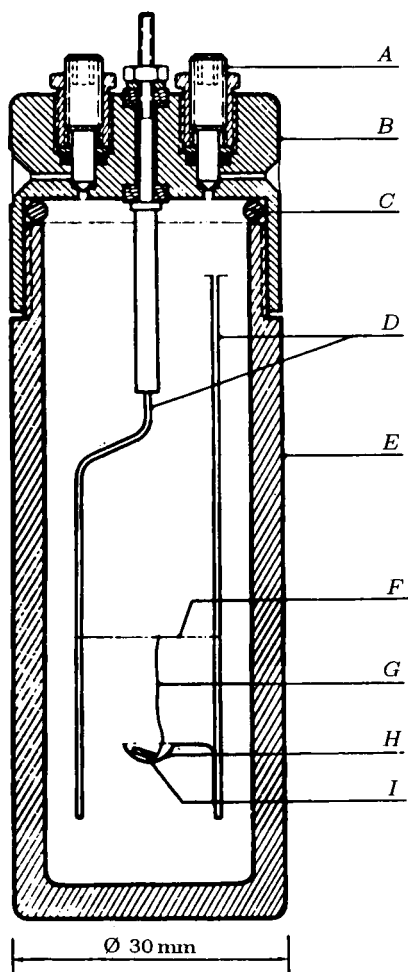


Рис. 10.10. Устройство микробомбы, предназначенной для определения энергий сгорания в теплопроводящем калориметре. А — вентиль для впуска и выпуска кислорода; В — крышка; С — уплотнение; D — электроды; E — корпус бомбы; F — платиновая проволочка; G — хлопчатобумажная нить; H — чашечка, I — образец вещества

Устройство модернизированной микробомбы показано на рис. 10.10. Бомба имеет внутренний объем $48,4 \text{ см}^3$; она рассчитана на оптимальную массу сжигаемых образцов в пределах 5–10 мг. В этой бомбе были определены энергии сгорания хлопка, а также янтарной и салициловой кислот с воспроизводимостью не хуже $\pm 0,1\%$.

Необходимо отметить, однако, что полученные результаты при плохой воспроизводимости обнаруживают существенные систематические отклонения от литературных данных. Так, например, полученная в работе [9] энтальпия сгорания янтарной кислоты ($-1483,00 \pm 0,64 \text{ кДж/моль}$) отличается от наиболее надежных литературных данных ($-1491,2 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$ [10]) более чем на 8 кДж/моль , или на $\sim 0,6\%$, что превышает воспроизводимость результатов более чем на порядок. По-видимому, оценка методики определения энергий сгорания в теплопроводящих калориметрах, сделанная ранее Кальве, в основном остается правильной и в настоящее время.

Определение теплот растворения и смешения при высоких температурах. Выше описано несколько примеров использования теплопроводящих калориметров для измерения тепловых эффектов процессов, протекающих при температурах, близких к комнатным. Однако в основе метода измерений, разработанного Тианом, Кальве и рядом других ученых, нет температурных ограничений, кроме чисто конструктивных. В последние годы теплопроводящие калориметры все чаще применяются для измерения тепловых эффектов как низкотемпературных (от -200°C), так и высокотемпературных (до $\sim 1500^\circ\text{C}$) процессов.

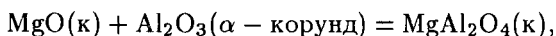
Одним из примеров такого применения теплопроводящих калориметров является высокотемпературная калориметрия растворения. Клеппа, используя идеи, заложенные в калориметрах Тиана-Кальве, изготовил теплопроводящий калориметр, в котором он и его сотрудники измерили теплоты растворения ряда металлов и сплавов в расплавленном олове [11]. Из этих данных затем были рассчитаны энтальпии образования сплавов. Первый калориметр Клеппа, описанный в статье [11], был дифференциальным, с серебряным центральным блоком и мог применяться в интервале до 800°C .

Несколько позже О. Клеппа и др. изготовили калориметр с одной микрокалориметрической ячейкой, построенный на тех же принципах, но предназначенный для использования до 1100°C [12]. Термобатарея в этом приборе состояла из 54 термопар платинородий (13% Rh)-платина. Калориметр был применен для определения теплот смешения жидких оксидов и других аналогичных измерений. Теми же исследователями был сконструирован и дифференциальный теплопроводящий калориметр для работы до 1100°C .

Разработка новых конструкций высокотемпературных теплопроводящих калориметров велась и в институте микрокалориметрии (Мар-

сель). На базе этих разработок фирма «Сетарам» (Франция) начала в 60-х годах промышленное производство высокотемпературных теплопроводящих калориметров. Конструктивные особенности различных моделей таких приборов описаны, например, в книгах [3, 13].

Высокотемпературные теплопроводящие калориметры были использованы в целом ряде работ для определения стандартных энтальпий образования таких соединений, которые трудно было бы включить в какой-либо термохимический цикл иными методами. Одним из типичных примеров является определение энтальпии образования алюмината магния MgAl_2O_4 , выполненное О. Клеппа и его сотрудниками. В двойном теплопроводящем калориметре были определены теплоты растворения при 965 К и 1173 К MgO , Al_2O_3 (α -корунд) и MgAl_2O_4 в расплаве, состоящем из оксидов свинца, кадмия и бора состава $9\text{PbO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Измеряемые тепловые эффекты были весьма невелики. Так, энтальпия растворения MgO при 965 К составляла всего $-3,3 \pm 0,1$ кДж/моль. Суммарное изменение энтальпии в реакции



полученное по закону Гесса из трех измеренных тепловых эффектов и пересчитанное к 298,15 К, составляет $-24,2 \pm 2,3$ кДж/моль, если пользоваться результатами измерений при 965 К, и $-22,2 \pm 2,8$ кДж/моль из результатов при 1173 К. Хорошая сходимость этих данных свидетельствует об их правильности. Используя табличные величины $\Delta_f H^\circ$ оксидов магния и алюминия, из полученных Клеппа данных нетрудно вычислить стандартную энтальпию образования алюмината магния.

Аналогичный метод Клеппа с сотрудниками использовали для многих групп соединений.

Применение теплопроводящих калориметров в биологии. Теплопроводящие калориметры Тиана-Кальве нашли широкое применение и в биологии. Большой цикл исследований в этой области был осуществлен А. Пратом в институте биологии Монреальского университета. Использованию теплопроводящих калориметров в биологических исследованиях способствовали свойства этих приборов: их чрезвычайно высокая чувствительность и возможность проводить измерения в течение очень продолжительного времени, что позволяет вести непрерывную запись термогенеза самых разнообразных биологических объектов в различных специально созданных условиях. Многочисленные примеры биологических исследований, выполненных в теплопроводящих калориметрах, и их результаты приведены в книге Кальве и Прата [1].

Приведенные выше примеры не исчерпывают всего многообразия применения теплопроводящих калориметров в термохимии, теплофизике, биологии и других смежных областях науки. Тем не менее, уже из этих примеров, а также из краткого описания принципов устройства этих приборов, данного в начале настоящей главы, видно, что теплопроводящие калориметры Тиана-Кальве представляют собой новый тип калориметрической аппаратуры, обладающий уникальными особенностями. Особенно успешно их применение в тех случаях, когда использование других калориметрических методов или практически невозможно, или же дает значительно худшие результаты. Это прежде всего исследование продолжительных тепловых процессов, сопровождающихся малыми тепловыми эффектами, которое стало возможным только вследствие исключительной чувствительности теплопроводящих калориметров и чрезвычайной стабильности "экспериментального нуля" этих приборов, обеспеченных особенностями их конструкции. Хорошие результаты были получены и при измерении малых тепловых эффектов некоторых сравнительно быстро протекающих процессов (теплоты растворения при высоких температурах, теплоты фазовых переходов), где теплопроводящие калориметры успешно конкурируют с калориметрами других типов — адиабатическими, изотермическими и т.д.

В то же время было бы неправильным считать, что теплопроводящие калориметры во всех случаях имеют преимущества перед калориметрами других типов. Например, наиболее надежные значения энтальпий образования органических соединений в большинстве случаев получены через измерение их энтальпий сгорания в калориметрах переменной температуры с изотермическими оболочками.

Иногда для расчета $\Delta_f H^\circ$ какого-либо соединения используют и прямые измерения энтальпий реакций, но и в этих случаях необходимо основываться на надежных значениях $\Delta_f H^\circ$ всех других компонентов реакции. Так, энтальпию образования этилацетата можно рассчитать из значения ΔH реакции (10.1), измеренного в теплопроводящем микрокалориметре (см. выше), если использовать для этого значения $\Delta_f H^\circ$ этилового спирта, уксусной кислоты и воды, полученные другими, надежными, методами. Э. Кальве [1] приходит к выводу, что для составления таблиц энтальпий образования органических соединений наиболее правильным является сочетание фундаментальных измерений энтальпий сгорания в калориметрической бомбе и прецизионном макрокалориметре с прямыми измерениями, когда это возможно, небольших по величине энтальпий других химических реакций. Естественно, что исследование любых химических реакций, в том числе и сопровождающихся малыми тепловыми эффектами, должно включать в себя тщательное изучение как начального, так и конечного состояний химической системы.

Для точного измерения теплоемкостей при низких и высоких температурах, исследования фазовых превращений в твердой фазе, определения абсолютных энтропий веществ наиболее подходящими в настоящее время, безусловно, остаются адиабатические калориметры (часто вакуумные или с большим числом адиабатических экранов). Целый ряд примеров применения различных типов калориметров (двойные, адиабатические, массивные и др.) для измерения теплот реакций и растворения, теплоемкостей растворов, средних теплоемкостей и т.д. приведен в предыдущих главах настоящей книги. Выбор наиболее подходящего типа калориметра определяется прежде всего задачами исследования и характером изучаемого теплового процесса.

§ 5. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КАЛОРИМЕТРАХ СЕРИЙНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Теплопроводящие калориметры, построенные на указанных выше принципах, выпускаются в настоящее время серийно приборостроительными компаниями разных стран (Франция, Япония, США и др.). Сведения об этих приборах [3] помогают ориентироваться в их многообразии, однако эта информация является далеко не полной.

Подробные описания выпускаемых серийно теплопроводящих калориметров периодически издаются фирмами-изготовителями. Ведущей из них и наиболее известной в нашей стране является фирма «Сетарам» (Франция), которая производит теплопроводящие калориметры Кальве на базе разработок института микрокалориметрии (Марсель). В настоящее время такое описание издано на русском языке [14].

Разработано и выпускается много различных вариантов теплопроводящих калориметров. Одна только фирма «Сетарам» выпускает несколько моделей калориметров Кальве. Наиболее известны три модели, получившие широкое распространение: стандартный комплекс калориметрии с микрокалориметром Кальве, низкотемпературный комплекс и высокотемпературный комплекс. Все три модели реализуют в промышленном варианте описанные выше принципы построения теплопроводящих калориметров. Различия между ними чисто конструктивные и определяются температурным интервалом их применения. Краткая характеристика этих трех основных моделей дана ниже.

Стандартный комплекс микрокалориметрии. Микрокалориметр Кальве. Эта модель, по-видимому, наиболее распространена во всем мире. Устройство прибора и его основные технические возможности типичны для теплопроводящего калориметра Тиана-Кальве. Калориметр дифференциальный, может иметь две или четыре калориметрических ячейки в одном блоке. Температурный интервал — от комнатной температуры до 200°С.

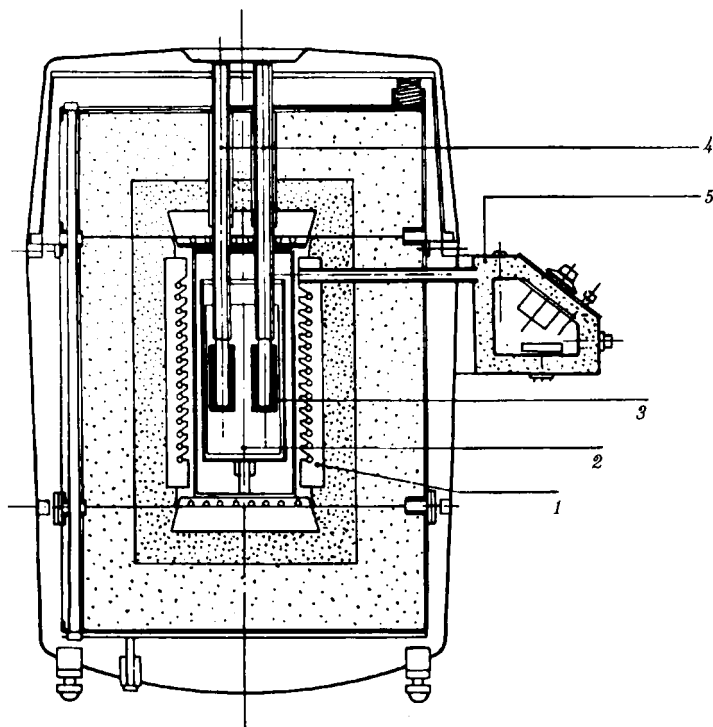


Рис. 10.11. Высокотемпературный теплопроводящий калориметр фирмы «Сетарам». 1 — печь; 2 — металлический блок; 3 — микрокалориметрический элемент; 4 — трубки для ввода образцов; 5 — коммутатор

Высокотемпературный теплопроводящий микрокалориметр Кальве. Высокотемпературная установка построена по принципу стандартной; принцип работы тот же, многие узлы установки идентичны. Отличие состоит в использовании высокотемпературных материалов. Рабочий интервал калориметра — до 1000°C . Устройство калориметра и расположение печи схематично показаны на рис. 10.11.

Низкотемпературный теплопроводящий микрокалориметр Кальве. Низкотемпературный калориметрический комплекс включает в себя теплопроводящий калориметр Кальве и ряд дополнительных устройств. Рабочий интервал калориметра — от температуры жидкого азота (-196°C) до $+200^{\circ}\text{C}$. Возможность работы при низких температурах обеспечивается охлаждением прибора жидким азотом, уровень которого поддерживается автоматическим датчиком (рис. 10.12). Несмотря на более широкий температурный интервал прибор сохраняет все основные характеристики калориметра Кальве.

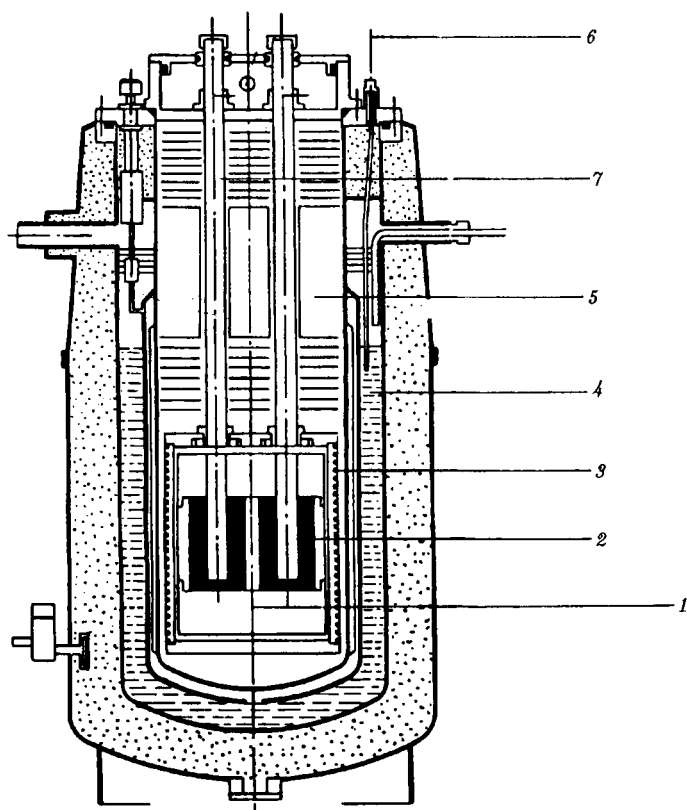


Рис. 10.12. Низкотемпературный теплопроводящий калориметр фирмы «Сетарам». 1 — металлический блок; 2 — микрокалориметрический элемент; 3 — термостат; 4 — ванна с жидким азотом; 5 — герметичная калориметрическая установка; 6 — уровнемер жидкого азота; 7 — трубки для ввода образцов

Кроме этих трех основных моделей фирма «Сетарам» выпускает еще целый ряд более специализированных приборов, например теплопроводящий калориметр, предназначенный для использования до $+1500^{\circ}\text{C}$, калориметр для измерения мощности излучений и др. Ряд других фирм также производит особые модели теплопроводящих калориметров. Описание этих приборов можно найти в специальных каталогах.

Литература

1. КАЛЬВЕ Э., ПРАТ А. Микрокалориметрия. М. 1963.
2. SWIETOSLAWSKI W. Microcalorimetry. N.Y., 1946.
3. ХЕММИНГЕР В., ХЕНЕ Г. Калориметрия. Теория и практика. М., 1989.

4. CALVET E. Microcalorimetry of Slow Phenomena. Ch. 12 // Exp. Thermochemistry. Ed. Rossini F.D. N.Y., 1956.
5. TIAN A. // J. Chim. Phys. 1933. Т. 30. Р. 665.
6. МИРОШНИЧЕНКО Е.А., ПАВЛОВИЧ В.К., ЛЕВЕДЕВ Ю.А. и др. Микрокалориметрическое определение энтальпий сублимации карборанов // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 6. С. 3.
7. CALVET E. Recent Progress in Microcalorimetry. Ch. 17 // Exp. Thermochemistry. V. II. Ed. Skinner H.A. N.Y., 1962.
8. KNAUTH P., SAVVAN R. // Bull. Soc. Chim. France. 1990. Т. 127. Р. 329.
9. SAVVAN R., COTEN M. // Thermochim. Acta. 1981. V. 49. Р. 307.
10. PEDLEY J.B., NAYLOR R.D., KIRBY S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. L., Chapman., 1986.
11. DARBY J.B., KLEB R., KLEPPA O.J. // Rev. Scient. Instrum. 1966. V. 37. Р. 164.
12. HOLM J.L., KLEPPA O.J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. Р. 2425.
13. АНАТЫЧУК Л.И., ЛУСТЕ О.Я. Микрокалориметрия. Львов, 1981.
14. Калориметры. Микрокалориметры "Кальве" -206°C до $+1500^{\circ}\text{C}$. «Сетарам». М., 1990.

Предисловие	3
Глава 1. Задачи современной термохимии и основные направления ее развития	7
Глава 2. Температурные шкалы	28
§ 1. Общие сведения	28
§ 2. Тепловое равновесие и возможность измерения температуры	29
§ 3. Построение температурной шкалы	30
§ 4. Условные температуры	32
§ 5. Термодинамическая температура	33
§ 6. Шкалы Кельвина и Цельсия	36
§ 7. Реализация термодинамической температурной шкалы	37
§ 8. Газовые термометры	40
§ 9. Международная температурная шкала	43
Глава 3. Термометр сопротивления	59
§ 1. Температурные области применения термометров сопротивления ...	59
§ 2. Устройство эталонных платиновых термометров сопротивления	62
§ 3. Термическая инертность термометра	65
§ 4. Измерение сопротивления термометра	69
§ 5. Зависимость сопротивления платины от температуры. Расчет температуры по сопротивлению платинового термометра	77
§ 6. Термисторы	79
§ 7. Применение термометров сопротивления в калориметрии	82
Глава 4. Термопара	93
§ 1. Общие сведения	93
§ 2. Термоэлектрические явления	94
§ 3. Особенности термоэлектрических цепей	97
§ 4. Выбор термоэлектродов	98
§ 5. Характеристика наиболее распространенных термопар	99
§ 6. Изготовление термопар	102
§ 7. Измерение т.э.д.с. и расчет температуры	105
§ 8. Применение в калориметрии	107
Глава 5. Другие термометры, применяемые в калориметрии	113
§ 1. Ртутный термометр	113
§ 2. Кварцевый термометр	120
Глава 6. Общие сведения о калориметрии	127
§ 1. Единицы измерения энергии	127
§ 2. Устройство калориметров и их классификация	130
Глава 7. Калориметры переменной температуры. Проведение и расчет калориметрического опыта	134
§ 1. Проведение опыта в калориметрах с изотермической оболочкой	134
§ 2. Теплообмен калориметра	135
§ 3. Расчет поправки на теплообмен	138

§ 4. Учет влияния побочных эффектов	143
§ 5. Контроль правильности расчета поправки на теплообмен	144
§ 6. Некоторые замечания относительно условий проведения калориметрических опытов	146
§ 7. Проведение опытов в калориметрах с адиабатической оболочкой и расчет поправки на теплообмен	149
§ 8. Температура, к которой должен быть отнесен тепловой эффект реакции	152
Глава 8. Градуировка калориметра	155
§ 1. Общие замечания	155
§ 2. Градуировка калориметров переменной температуры	155
§ 3. Градуировка калориметров, предназначенных для измерения теплоты	162
§ 4. Вторичные стандартные вещества и их использование в калориметрии	163
Глава 9. Дифференциальные сканирующие калориметры	170
Глава 10. Теплопроводящие калориметры	178
§ 1. Некоторые определения, связанные с классификацией калориметров	178
§ 2. Развитие метода и его особенности	180
§ 3. Применение калориметра Кальве для изучения термокинетики и для измерения общего количества энергии	187
§ 4. Применение теплопроводящих калориметров для изучения физико-химических и биологических процессов	189
§ 5. Краткие сведения о теплопроводящих калориметрах серийного изготовления	200

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Колесов Виктор Петрович

ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ

Зав. редакцией *И.И. Щелура*

Редактор *Г.Г. Есакова*

Художественный редактор *Ю.М. Добрянская*

Переплет художника *Н.И. Смирнова*

Корректоры *Е.Н. Павлова, Н.В. Иванова*

ИБ 8162

ЛР № 040414 от 27.03.92.

Сдано в набор 22.01.95. Подписано в печать 11.07.95. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага
офсетная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,0.
Уч.-изд. л. 13,64. Тираж 1000 экз. Заказ **827** Изд. № 5653.

Оригинал-макет подготовлен с использованием издательской системы Т_ЕX
в ЛВМ механико-математического факультета МГУ
Оператор ПЭВМ *Е.Г. Иванов*

Ордена “Знак Почета” издательство Московского университета.
103009. Москва, ул. Б. Никитская, 5/7.

Шербинская типография
113623, Москва, ул. Типографская, д. 10