

Московский государственный технический университет  
им. Н.Э.Баумана

ТЕРМОХИМИЯ

КАЛОРИМЕТРИЯ

Рекомендовано редсоветом МГТУ им. Н.Э.Баумана  
в качестве учебного пособия по курсу химии

Под редакцией В.А.Батюка

Москва

Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана

2002

УДК 536.6 (075.8)

ББК 24.53

Т35

Рецензенты: О.И.Романко, В.И.Свитов

Т35 Термохимия. Калориметрия: Учеб. пособие по курсу химии /

Ю.Н.Морозов, Т.И.Шабатина, М.Б.Степанов и др.; Под ред.

В.А.Батюка. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002. - 56 с.,  
ил.

В пособии изложены теоретические принципы калориметрии, описаны устройство и классификация калориметров. Предложены практические задачи с использованием наиболее распространенного калориметра Кальве.

Для студентов технических вузов.

Ил. 15. Табл. 4. Библиогр. 23 назв.

УДК 536.6 (075.8)

ББК 24.53

Редакция заказной литературы

Юрий Николаевич Морозов

Татьяна Игоревна Шабатина

Михаил Борисович Степанов

Владимир Витальевич Федоров

Владимир Алексеевич Батюк

Термохимия. Калориметрия

Заведующая редакцией Н.Г.Ковалевская

Редактор Е.К.Коселева

Корректор Л.И.Малюткина

Изд. лиц. № 020523 от 25.04.97.

Подписано в печать 29.02.2000. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 2.

Печ.л. 3,5. Усл.печ.л. 3,25. Уч.-изд.л. 3,02. Тираж 1000 экз.

Изд. № 106. Заказ № 1247

Издательство МГТУ им. Н.Э.Баумана.

105005, Москва, 2-я Бауманская, 5.

© МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002

## ВВЕДЕНИЕ

Калориметрия является одним из важнейших методов практической термодинамики, суть которого состоит в прямом измерении количества теплоты, выделившейся или поглотившейся в результате того или иного процесса вне зависимости от его природы. Объектом калориметрического эксперимента могут служить любые процессы, сопровождающиеся переходами разнообразных видов энергии в энергию тепловую. Этим обусловлена универсальность метода калориметрии и особое место, занимаемое им в современной науке и технике.

Расчет термодинамических потенциалов для разнообразных термодинамических систем, построение фазовых диаграмм для систем различной природы, определение кинетических параметров широкого круга химических процессов, анализ процессов в минералах и полимерах, исследование некоторых аспектов жизнедеятельности живых организмов - вот далеко не полный перечень возможных применений метода калориметрии.

В связи с тем, что информация, полученная калориметрическим методом, широко используется в современной науке и технике (в частности, в электронике, материаловедении, энергетике, ракетно-космической технике), современный инженер должен владеть базовым объемом знаний в этой области.

В первой части учебного пособия рассмотрены основные принципы реализации калориметрического эксперимента и конструкции наиболее широко применяемых калориметров. Во второй части - дано описание практических задач, предназначенных для выполнения студентами, с использованием калориметрии Кальве - одного из наиболее перспективных методов современной калориметрии. Широкий выбор предлагаемых практических работ иллюстрирует широкие возможности калориметрического метода.

Для успешного освоения материала необходимо предварительное ознакомление с разделами базового курса "Химическая термодинамика", "Фазовые равновесия", "Свойства растворов", "Химическая кинетика".

## 1. ОСНОВЫ КАЛОРИМЕТРИИ

Термин калориметрия означает "измерение теплоты". Калориметрия является одной из разновидностей термического анализа.

Согласно определению Научного совета по термическому анализу АН СССР (РАН), термический анализ (ТА) - метод исследования физи-

ко-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Процессы, имеющие тепловую природу, регистрируют по отклонениям скорости нагревания (охлаждения) вещества от заданной программы. Методом ТА обнаруживают сам факт протекания процесса, температурный интервал, в котором он происходит, его эндо- или экзотермический характер. Совместно с ТА могут производиться измерение и регистрация любых физических или физико-химических характеристик вещества в целях установления природы наблюдаемого процесса. Такое сочетание методов называют комплексным термическим анализом. В отечественной технической литературе наряду с термином ТА ранее также использовали термин термография.

Представляется, что приведенное определение ТА в значительной степени сужает область его использования, поскольку указывает на температуру как единственное измеряемое в эксперименте свойство (если данный эксперимент не является комплексным). Согласно этому определению, калориметрия не является методом ТА.

В современной научной литературе под термином ТА подразумеваются и другие методы, связанные с регистрацией в виде кривых температурных зависимостей разнообразных термофизических параметров: термогравиметрия (ТГ), дериватография (вариант ТА, совмещающий термогравиметрию и дифференциальную термографию), дилатометрия, газометрия, термомагнитометрия, термооптические методы, разнообразные калориметрические методы и другие.

В процессе ТА происходит обмен тепловой энергией между образцом и его окружением, и полученные кривые термического анализа, регистрирующие соответствующие тепловые эффекты, интерпретируют на основе законов термодинамики.

Выделение калориметрии из других видов термического анализа связано, во-первых, с тем, что измеряемой величиной в калориметрии является теплота, т.е. количество энергии, которым обменивается в течение данного интервала времени исследуемый образец и его окружение в форме теплового потока. Во-вторых, по своей сути (это видно даже из названия) калориметрия является количественным методом.

Для измерения теплоты, выделяемой или поглощаемой в различных процессах, используют приборы, называемые калориметрами.

## 1.1. Устройство калориметров.

### Режимы калориметрических измерений

Главными составными частями любой калориметрической установки являются калориметрическая система и оболочка. Калориметрическая система может состоять из одного, двух или большего числа абсолютно идентичных по геометрии расположения и конструкции калориметрических сосудов. Под термином "калориметрический сосуд" подразумевают совокупность разнообразных деталей: контейнеров для размещения исследуемых и эталонных образцов, разнообразных датчиков (например, термоаналитических ячеек), а также других частей (например, следящих устройств дифференциальной сканирующей калориметрии). Совокупность калориметрических сосудов носит название калориметрической системы. Обычно, при наличии более чем одного калориметрического сосуда в калориметре, пространственно они расположены вблизи друг от друга.

Под термином "оболочка" подразумевают часть калориметра, функционально отделенную от калориметрической системы, температура которой программируемым образом меняется во времени. Оболочка должна также обеспечивать хороший тепловой контакт калориметрических сосудов между собой. Часть оболочки, непосредственно прилегающую к контейнерам образцов, часто называют калориметрическим блоком или просто блоком. В состав оболочки кроме блока могут входить разнообразные тепловые экраны, термостаты, ограждающие калориметрическую систему от нежелательных тепловых потоков в окружающее пространство. По отношению к калориметрической системе оболочка должна выступать в роли теплового резервуара, т.е. любые отклонения в работе калориметрической системы от программно заданных не должны вызывать сколько-нибудь заметных возмущений в оболочке.

При изменении температуры оболочки вследствие теплообмена меняется и температура образца. В любом калориметре оболочка и калориметрическая система разделены в пространстве, причем различные элементы калориметра, такие как устройства для измерения температуры, мешалка, изоляторы термопар и нагревателей, расположены как в калориметрической системе, так и в оболочке. Части этих устройств, которые находятся внутри калориметрической системы или пересекают ее границы, т.е. принимают участие в теплообмене, относятся собственно к калориметрической системе. Режим, при котором проводится калориметрическое исследование, зависит от



устройства оболочки калориметра. Для калориметров, работающих в различных режимах, термосопротивление  $R_T$  между калориметрической системой и оболочкой различно. Выделяют следующие основные режимы калориметрических измерений: изотермический, адиабатический и изопериболический (рис. I.I).

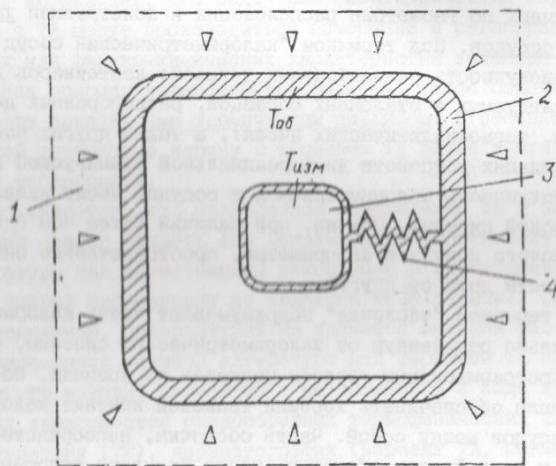


Рис. I.I. Принципиальная схема, иллюстрирующая режимы калориметрических измерений: 1 - окружающая среда; 2 - оболочка с температурой  $T_{об}$ ; 3 - калориметрический сосуд с температурой  $T_{изм}$ ; 4 - термическое сопротивление  $R_T$  (изотермический режим:  $T_{об} = T_{изм} = \text{const}$ ;  $R_T = 0$ ; адиабатический режим:  $T_{изм} = T_{об}(t)$ ;  $R_T \rightarrow \infty$ ; изопериболический режим:  $T_{об} = \text{const}$ )

В калориметре с изотермическим режимом работы оболочка и калориметрическая система имеют постоянную и равную температуру. В термодинамике изотермическое состояние определяется как состояние системы, в котором она обменивается теплотой с оболочкой, обладающей бесконечно большой теплоемкостью при малом термическом сопротивлении  $R_T$ . Такое состояние практически не может реализоваться в калориметре, поэтому при изотермических измерениях необходима компенсация возникающего теплового потока. Такая компенсация осуществляется за счет теплоты фазового перехода калориметрического вещества или за счет термоэлектрического эффекта. При строго изотермическом режиме  $T_{об}$  и  $T_{изм}$  должны оставаться пос-

тоянными во времени и в пространстве, но в этом случае не возникает теплового потока, поэтому истинных изотермических условий в калориметрах с компенсацией теплового эффекта исследуемого процесса теплотой фазового перехода или термоэлектрическими эффектами быть не может.

При измерениях в адиабатическом режиме теплообмен между калориметрической системой и оболочкой калориметра полностью исключен. Это достигается следующими способами: 1) реакцию с участием исследуемого образца проводят так быстро, что за период измерения теплота не успевает рассеяться; 2) калориметрическую систему отделивают от оболочки бесконечно большим сопротивлением, т.е. теплоизолируют; 3) температуру оболочки в ходе эксперимента поддерживают равной температуре калориметрической системы:  $T_{изм}(t) = T_{об}(t)$ . На практике, как правило, применяют последний способ. Измерения в адиабатическом режиме не встречают особых затруднений, если скорость выделения теплоты, а значит и скорость изменения температуры, невелики, однако если температура системы меняется быстро, то применение адиабатических калориметров становится проблематичным. Это связано с достаточно большой тепловой инерционностью калориметра, которую можно уменьшить, только применяя для выравнивания температур современные электронные приборы.

В калориметрах с изопериболическим режимом работы температура оболочки поддерживается постоянной:  $T_{об} = \text{const}$ , а температура калориметрической измерительной системы отличается от температуры оболочки. Благодаря наличию конечного значения сопротивления  $R_T$  температура калориметрической системы отлична от температуры оболочки. Поскольку  $T_{об} = \text{const}$ , тепловой поток является только функцией  $T_{изм}$ . Эта зависимость может быть определена калориметром. Для точных калориметрических измерений в изопериболическом режиме необходимо свести к минимуму всевозможные потери теплоты и добиться того, чтобы тепловой поток от калориметрической системы к оболочке воспроизводимо зависел от разности температур  $T_{изм}$  и  $T_{об}$ .

Адиабатический и изопериболический режимы могут реализовываться как в статическом, так и в динамическом вариантах. В статическом режиме температуры разных частей калориметра остаются практически неизменными. В динамическом режиме температуры оболочки и/или калориметрической системы программируемым образом меняются во времени. Одним из вариантов осуществления динамического режима является режим сканирования, при котором  $T_{изм}$  и/или  $T_{об}$



линейно изменяется во времени. При сканировании в изопериболическом режиме температура оболочки остается неизменной, а калориметрическая система нагревается с постоянной скоростью:

$$T_{об} = \text{const}; \quad T_{изм} = (T_{изм})_0 + \alpha \cdot t. \quad (I.1)$$

Другой способ обеспечения сканирующего режима - нагревание калориметрической системы таким образом, чтобы ее температура оставалась равной температуре оболочки, которая, в свою очередь, линейно повышается со временем:

$$T_{изм} = T_{об} = (T_{об})_0 + \alpha \cdot t. \quad (I.2)$$

Адиабатический сканирующий режим требует обязательного применения чувствительной электронной техники.

Еще один способ реализации сканирующего режима заключается в нагревании оболочки с постоянной скоростью. При этом температура калориметрической системы повышается с некоторым временным запаздыванием, поскольку между калориметрической системой и оболочкой существует определенное сопротивление  $R_T$ . Таким образом:

$$T_{об} = (T_{об})_0 + \alpha \cdot t; \quad T_{изм} = F(T_{об}). \quad (I.3)$$

Этот способ используется в калориметрах теплового потока (сканирования оболочки).

Как правило, приборы со сканированием температуры оболочки, так же как изопериболические сканирующие калориметры, сконструированы по дифференциальному методу (рис. I.2). В этом приборе в общей оболочке максимально симметрично смонтированы две (или больше), по возможности, одинаковые калориметрические системы. Если тепловые потоки между каждой системой и оболочкой равны, то любые флуктуации этих потоков также равны между собой и не вносят погрешности в измерения. Введение исследуемого образца в одну из систем приводит к некоторому изменению суммарного теплового потока (из-за изменения теплоемкостей, теплопроводностей, соотношения поверхностей и т.д.). На практике в обе калориметрические системы необходимо помещать образцы, максимально идентичные по теплофизическим свойствам и массам, а также геометрии расположения, один из них - образец сравнения, или эталонный образец, не должен претерпевать никаких изменений, приводящих к изменению теплового потока.

Калориметры, работающие по режиму сканирования оболочки, но-

сят название калориметров теплового потока, дифференциальные калориметры такого типа часто называют дифференциальными температурными сканирующими калориметрами (ДТСК).

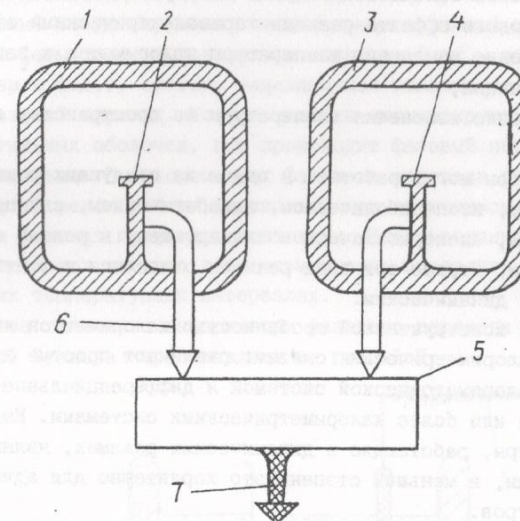


Рис. I.2. Принципиальная схема дифференциального калориметра: 1, 2 - калориметрические системы; 2, 4 - устройства для закрепления исследуемого и эталонного образцов; 5 - устройство для сравнения тепловых потоков; 6 - тепловые потоки, выходящие из калориметрических систем; 7 - дифференциальный тепловой поток

При сканировании в адиабатическом и изопериболическом режимах применяют дифференциальные калориметры с компенсацией теплового эффекта мощностью электрического тока. Такого типа калориметры носят название дифференциальных мощностных сканирующих калориметров (ДМСК). В отечественной научно-технической литературе любой сканирующий калориметр, независимо от принципа компенсации, называют дифференциальным сканирующим калориметром.

## I.2. Классификация калориметров

В основу классификации калориметров положены три признака: режим и метод калориметрических измерений, а также принцип конструкции прибора. Методы калориметрических измерений базируются на следующих экспериментальных подходах:



1) измерение количества превращенного при фазовом переходе вещества при компенсации теплового эффекта этого процесса тепловой фазового перехода калориметрического вещества;

2) измерение количества энергии электрического тока при компенсации теплового эффекта реакции термоэлектрическими эффектами;

3) измерение изменения температуры калориметра в зависимости от времени реакции;

4) измерение изменения температуры по пространству калориметра.

Калориметры могут работать в одном из следующих режимов: изотермическом, изопериболическом, адиабатическом, сканирующем адиабатическом, изопериболическом сканирующем, в режиме сканирования оболочки. Первые три вида режимов относятся к статическим, остальные - к динамическим.

Основной конструктивной особенностью калориметров является количество калориметрических систем: различают простые калориметры с одной калориметрической системой и дифференциальные калориметры с двумя или более калориметрическими системами. Как правило, калориметры, работающие в динамических режимах, являются дифференциальными, в меньшей степени это характерно для адиабатических калориметров.

Калориметры также можно различать по другим особенностям действия или конструкции прибора (например, калориметр теплового потока, ледяной калориметр, калориметр сгорания, бомбовый калориметр и т.д.). Иногда калориметры называют по имени их создателя (например, калориметр Бунзена, калориметр Тиана - Кальве и т.д.).

Многие виды калориметрических приборов работают в разных режимах. Так, любой калориметр, предназначенный для эксплуатации в динамическом режиме, может работать и в соответствующем статическом режиме. Калориметр Кальве может использоваться либо как изотермический с электрической компенсацией теплового потока, либо как дифференциальный сканирующий калориметр.

### 1.3. Принципы конструкции современных калориметров

#### 1.3.1. Калориметры, основанные на компенсации теплового эффекта процесса

Калориметры фазового перехода. Под действием теплоты, передаваемой калориметру внесенным образцом, температура которого выше температуры калориметра, некоторое количество калориметрического вещества переходит из одной фазы в другую. Количество теплоты,

затраченное на этот фазовый переход, легко рассчитать, если известны удельная теплота фазового перехода и масса превращенного калориметрического вещества.

Для повышения точности измерений исследуемое вещество или реакционный сосуд окружены смесью, представляющей собой две равновесные фазы калориметрического вещества (лед - вода, вода - водяной пар и т.д.), поэтому выделяющаяся теплота расходуется только на фазовый переход. Потери теплоты минимизируются тем, что последовательных оболочек, где происходит фазовый переход, может быть несколько. В калориметрах фазового перехода реализуется изотермический режим работы, поскольку при постоянном давлении температуры фазовых переходов постоянны. Использование различных калориметрических веществ дает возможность проводить измерения в различных температурных интервалах.

Схема типичного калориметра фазового перехода - ледяного калориметра Бунзена представлена на рис. 1.3.

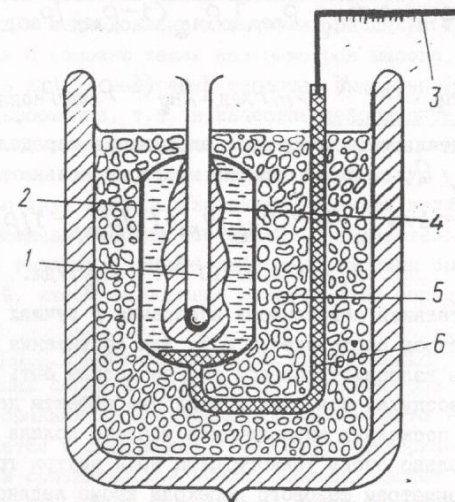


Рис. 1.3. Принципиальная схема ледяного калориметра Бунзена: 1 - сосуд с образцом; 2 - калориметрический сосуд с водой; 3 - капилляр с ртутью; 4 - лед; 5 - термостат (смесь лед - вода); 6 - трубка с ртутью

Трубка с образцом окружена ледяной оболочкой, находящейся в термическом равновесии с водой. Любое выделение или поглощение теп-



лоты образцом приводит к плавлению или замерзанию соответствующей массы воды или льда. Поскольку плотности воды и льда при 0 °C различны ( $\rho_{\text{вода}} = 0,999\,84\text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{лед}} = 0,916\,74\text{ г/см}^3$ ), в результате фазового перехода объем смеси лед - вода в калориметрическом сосуде изменяется.

Изменение объема смеси лед - вода определяют по перемещению мениска ртути. Проведя несложные расчеты, можно показать, что количество выделенной теплоты связано с изменением объема системы простым соотношением:

$$\Delta Q = q_m \cdot \Delta V \cdot \rho_{\text{лед}} (1 - \rho_{\text{лед}} / \rho_{\text{вода}})^{-1}, \quad (1.4)$$

где  $q_m = 333,7\text{ Дж/г}$  - удельная теплота плавления льда.

Вместо изменения объема можно измерять изменение массы ртути:  $\Delta m_{\text{Hg}} = \Delta V \cdot \rho_{\text{Hg}}$ ; подставляя это выражение в уравнение (1.4), получим

$$\Delta Q = q_m \cdot \Delta m_{\text{Hg}} \cdot \rho_{\text{лед}} [\rho_{\text{Hg}} (1 - \rho_{\text{лед}} / \rho_{\text{вода}})]^{-1} \quad (1.5)$$

или

$$\Delta Q = K \Delta m_{\text{Hg}}, \text{ где } K = q_m \cdot \rho_{\text{лед}} [\rho_{\text{Hg}} (1 - \rho_{\text{лед}} / \rho_{\text{вода}})]^{-1} = 270,4\text{ Дж/г}.$$

Чувствительность ледяного калориметра определяется соотношением  $\Delta m_{\text{Hg}} / Q$ , которое обратно пропорционально  $K$ :

$$1/K = \Delta m_{\text{Hg}} / Q = (\rho_{\text{Hg}} / q_m) (1/\rho_{\text{лед}} - 1/\rho_{\text{вода}}), \quad (1.6)$$

$$1/K = 3,69 \cdot 10^{-3}\text{ г (Hg)/Дж}.$$

Относительная погрешность измерения в лучших образцах ледяных калориметров составляет 0,5 %. Для достижения такой точности вода и лед в калориметрическом сосуде должны быть полностью освобождены от воздуха. Измеряемые тепловые эффекты должны быть незначительны, поскольку выделяющаяся теплота должна приводить к образованию только очень тонкого слоя воды внутри трубки с образцом.

К калориметрам фазового перехода кроме ледяного калориметра также относятся приборы, в которых в качестве калориметрического вещества используют легкоиспаряющуюся жидкость. Чувствительность такого калориметра определяется отношением плотностей жидкости и газа, а также удельной теплотой испарения жидкости. По аналогии с выводом расчетного уравнения для ледяного калориметра из уравнения (1.4) получаем

$$\Delta Q = q_v \cdot \Delta V \cdot \rho_{\text{газ}} (1 - \rho_{\text{газ}} / \rho_{\text{ж}})^{-1}, \quad (1.7)$$

где  $q_v$  - удельная теплота испарения вещества. Поскольку  $\rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{газ}}$ , уравнение (1.7) можно записать так:

$$\Delta Q = q_v \cdot \Delta V \cdot \rho_{\text{газ}}. \quad (1.8)$$

Если в качестве калориметрического вещества использовать воду и ее пар, то чувствительность калориметра с учетом условия

$\rho_{\text{вода}} \gg \rho_{\text{пара}}$  будет составлять:

$$1/K = \rho_{\text{Hg}} / (\rho_{\text{пар}} \cdot q_v) = 10,08\text{ г (Hg)/Дж}.$$

Сравнение этого значения с чувствительностью ледяного калориметра показывает несомненные преимущества калориметра, основанного на фазовом переходе жидкость - пар.

Калориметры фазового перехода широко применяют для определения удельных теплоемкостей разнообразных веществ, тепловых эффектов растворения и исследования химических реакций. Так как точность измерения с помощью таких калориметров высока, это позволяет использовать их для измерения теплоты, выделенной из образца в процессе его деформации, т.е. в качестве деформационных.

Трудность измерения запасенной в результате деформации энергии состоит в том, что та представляет собой малую величину, являясь разностью двух реально измеряемых больших величин. Например, если запасенная энергия составляет приблизительно 10 % работы деформации, то теплота и работа деформации должны быть измерены с точностью 0,5 %, чтобы запасенная энергия была определена с точностью 10 %.

Калориметры с термоэлектрической компенсацией. Принцип действия современных серийных сканирующих калориметров дифференциального типа, основанных на электрической компенсации теплового эффекта, заключается в следующем: температура калориметрической ячейки с образцом и сравнительной ячейки линейно растет во времени. В каждой ячейке находится нагреватель. Разность температур рабочей ячейки и сравнительной ячейки поддерживается равной нулю с помощью нагревателя, расположенного в рабочей ячейке. Разность между энергиями, затраченными нагревателями ячеек за время реакции, представляет собой искомую теплоту, соответствующую тепловому эффекту исследуемого процесса.

Главное преимущество данного метода в том, что отпадает необ-



ходимость в калибровке калориметра, поскольку искомая теплота может быть определена непосредственно как электрическая энергия, т.е. с помощью современных электронных приборов с высокой степенью точности.

Для поддержания равенства температур рабочей и сравнительной ячейки разность температур между ними необходимо постоянно измерять и корректировать. В современных калориметрах это осуществляется автоматически. Большой прогресс, достигнутый в последнее время в разработке приборов данного типа, связан с появлением мощных и сравнительно дешевых компьютеров и применением их как для управления ходом эксперимента, так и для обработки результатов измерений.

Компенсация эндотермических тепловых эффектов в подобного рода устройствах осуществляется за счет эффекта Джоуля - Ленца: Для экзотермических процессов, когда требуется охлаждение образца, применяют эффект Пельтье.

Сущность эффекта Пельтье состоит в том, что при прохождении электрического тока по цепи, состоящей из двух различных проводников, один их спаев нагревается, а другой - охлаждается. При перемене направления тока знак разности температур спаев меняется на противоположный. Тепловой поток, поглощенный холодным спаем, и соответствующий тепловой поток, выделенный горячим спаем, определяется соотношением

$$P = \pm \eta \cdot I, \quad (I.9)$$

где  $P$  - "мощность Пельтье";  $\eta$  - коэффициент Пельтье данной пары металлов.

С учетом мощности, затрачиваемой на нагревание, для участка цепи с холодным спаем можно записать:

$$P = R \cdot I^2 + \eta \cdot I, \quad (I.10)$$

где  $R$  - сопротивление участка цепи.

При определенной силе тока  $I_0$  теплота, затрачиваемая на нагревание в холодном спае, в точности компенсируется эффектом Пельтье:

$$P = R \cdot I_0^2 + \eta \cdot I_0 = 0. \quad (I.11)$$

Отсюда  $I_0 = \eta / R$  и для полной мощности, поглощенной холодным спаем, можно записать соотношение

$$P = \pm \eta \cdot I (I/I_0 - 1). \quad (I.12)$$

Эффект Пельтье имеет ограниченное применение в калориметрии в силу ряда причин: 1) спай охлаждается только при  $I < I_0$ ; 2) мощность эффекта Пельтье ограничена величиной  $P_{\max} = \eta \cdot I_0$ , следовательно, с помощью эффекта Пельтье можно компенсировать только малые тепловые потоки; 3) поскольку эффект Пельтье реализуется только в спае, а Джоулева теплота выделяется по всему проводнику, возникают систематические погрешности из-за утечки теплоты.

Все калориметрические методы, при реализации которых к образцу подводится электрическая энергия, характеризуются определенными систематическими погрешностями. Во-первых, электрическая энергия расходуется не только на изменение температуры образца, но и на неконтролируемое нагревание различных деталей калориметра: подводящих проводов, спиралей нагревателя, изоляторов, держателей образцов и т.д. Во-вторых, при проведении исследований при повышенных температурах часть электрической энергии теряется посредством конвекции и излучения. Эти источники погрешностей характерны и для дифференциальных калориметров, так как абсолютной симметрии в конструкции ячеек в теплофизических параметрах исследуемого и эталонного образцов достигнуть невозможно. Две калориметрические системы отличаются друг от друга по теплоемкости и условиям теплопередачи.

Калориметры с термоэлектрической компенсацией используются в изотермическом (квазиизотермическом), изопериболическом и различных сканирующих режимах. При работе в изотермическом и изопериболическом режимах в основном используется эффект Пельтье.

Одной из наиболее распространенных конструкций изопериболических калориметров является калориметр Тиана (рис. I.4). В состав этого прибора входит только одна калориметрическая система.

Калориметрический сосуд соединен с помощью двух термопарных батарей с термостатом. Температуру термостата поддерживают постоянной с высокой точностью. Спаи термопар равномерно окружают калориметрический сосуд, и практически весь тепловод осуществляется по термопарным проводам. Одна из термопар служит для измерения разности температур калориметрического сосуда и термостата, а другая используется для полной или частичной компенсации теплоты экзотермического процесса с помощью эффекта Пельтье. Теплота эндотермических процессов также может быть скомпенсирована переменной направлением электрического тока в компенсирующей термопарной батарее.



Кальве усовершенствовал прибор Тиана, создав на его основе дифференциальный калориметр.

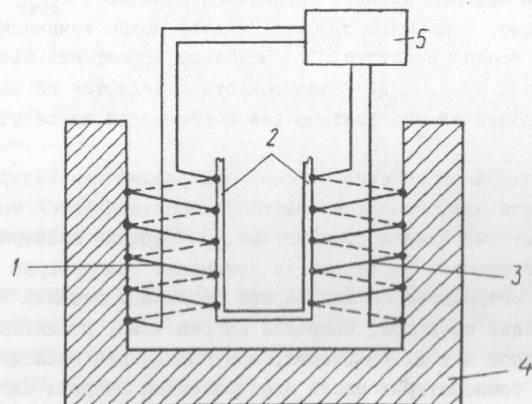


Рис. 1.4. Принципиальная схема калориметра Тиана: 1 - измерительная термобатарея; 2 - калориметрический сосуд; 3 - термозащитный элемент Пельтье; 4 - термостат; 5 - самописец.

### 1.3.2. Сканирующие калориметры

Впервые адиабатический сканирующий калориметр с одной калориметрической ячейкой был создан Перье и Ру в 1923 г. Позднее конструкция калориметров подобного типа была усовершенствована Сайксом. Схематическое изображение адиабатического калориметра Сайкса представлено на рис. 1.5.

Калориметры подобного типа предназначены для измерения удельных теплоемкостей материалов. Исследуемый образец помещают внутрь оболочки, которую нагревают с постоянной скоростью (менее 1,5 К/мин). Сам образец также нагревают до температуры, максимально близкой к температуре оболочки. Для таких адиабатических условий измерения зависимость теплоемкости исследуемого образца от температуры рассчитывают по известному количеству подведенной к образцу в каждый момент времени электрической энергии.

Первый дифференциальный мощный сканирующий калориметр адиабатического типа был описан в 1952 г. в работе Клареброята, Харгрейвза и Мишеля. В ходе измерений исследуемый образец и обра-

зец сравнения помещали в печь, нагреваемую с заданной скоростью. Оба образца нагревали таким образом, чтобы разность температур образца сравнения и оболочки была равна нулю. Если при нагревании исследуемый образец выделяет какое-то количество теплоты, то его температура с помощью блока управления поддерживается равной температуре образца сравнения, при этом уменьшается мощность нагревателя исследуемого образца. Разность мощностей нагревания двух образцов измеряется дифференциальным ваттметром как функция времени.

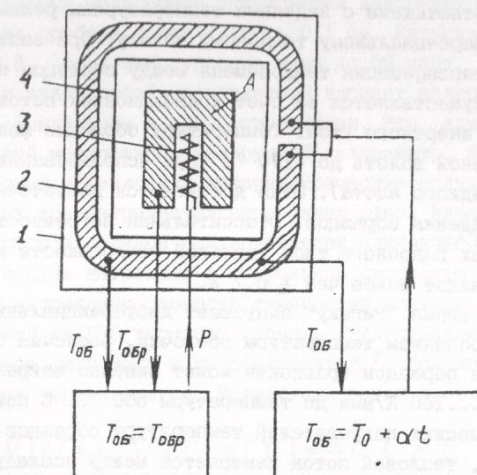


Рис. 1.5. Принципиальная схема сканирующего калориметра Сайкса: 1 - термостат (оболочка); 2 - нагреватель оболочки; 3 - нагреватель образца; 4 - калориметрический сосуд с образцом

Первый промышленный дифференциальный мощный сканирующий калориметр общего назначения был разработан Ватсоном, О'Нилом и Джустинсом в 1964 г. В настоящее время высокосовременные серийные ДМСК выпускаются рядом зарубежных фирм; наиболее известны приборы фирмы "Перкин - Элмер" (США). Приборы ДСК-2, ДСК-4 и ДСК-7 этой фирмы представляют собой изопериболические сканирующие дифференциальные калориметры.

Нагревание и охлаждение исследуемого образца и образца сравнения проводится таким образом, чтобы в любой момент времени их



средняя температура соответствовала программно-заданной температуре. Ячейки калориметров изготовлены из платины и имеют малую массу, что позволяет проводить измерения в широком диапазоне скоростей разогрева (0,3...320 К/мин). Нагревание и измерение температуры ячеек проводится с помощью платиновых терморезисторов. Для размещения образцов в калориметрах используют плоские тонкостенные алюминиевые чашечки малой массы, которые размещают в непосредственной близости от нагревателей. Это обеспечивает быстрый теплообмен, следовательно, постоянная времени калориметра уменьшается до нескольких секунд. Разность мощностей, необходимых для нагревания образцов в соответствии с заданным температурным режимом, пропорциональна дифференциальному тепловому потоку. При записи кривых охлаждения интенсификация теплообмена между образцом и оболочкой калориметра осуществляется за счет конвекционных потоков подаваемого в прибор инертного газа. Температуру оболочки можно поддерживать постоянной вплоть до  $-170^{\circ}\text{C}$  (при использовании в качестве хладагента жидкого азота). Этим достигаются достаточно высокие скорости охлаждения образцов. Относительная погрешность измерения на калориметрах подобного типа удельной теплоемкости и энтальпии реакций составляет менее чем  $\pm 0,7\%$ .

Японская фирма "Ригаку" выпускает дифференциальный калориметр со сканированием температуры оболочки. Оболочка с исследуемым образцом и образцом сравнения может линейно нагреваться со скоростью 0,6...160 К/мин до температуры  $800^{\circ}\text{C}$ . С помощью встроенных электрических нагревателей температуру образцов поддерживают одинаковой, тепловой поток измеряется между исследуемым образцом и образцом сравнения. Поскольку температура образца в данном калориметре изменяется с запаздыванием относительно температуры оболочки, зависимость  $T_{обр}(t)$  является нелинейной.

Калориметр КПК 600, выпускаемый фирмой "СЕА Гренобль" (Франция), представляет собой интересную реализацию ДМСК адиабатического типа: теплообмен калориметрического вещества с оболочкой в данных калориметрах практически исключен вследствие большого термического сопротивления  $R_T$ , так как эксперимент проводится при вакуумировании калориметрической системы. Закрытые алюминиевые чашечки с исследуемым образцом и образцом сравнения размещают в алюминиевых контейнерах, имеющих массу порядка одного грамма. Контейнеры подвешивают на тонких (диаметром 0,08 мм) подводящих проводах нагревателей и термопар. Калориметрическая система окружена защитным тепловым экраном и погружена в сосуд Дьюара. Таких

образом, возможно проведение измерений при температуре жидкого азота или даже жидкого гелия. Температуры обоих образцов и оболочки контролируются отдельно. Нагревание всех трех элементов калориметрической системы осуществляется с постоянной скоростью (0,5...6 К/мин). Из-за малой массы контейнеров и высокой удельной теплопроводности алюминия постоянная времени прибора составляет всего 10 с. Интервал рабочих температур от  $-198$  до  $+320^{\circ}\text{C}$ .

В СССР выпускались два типа серийных сканирующих калориметров, разработанных СКБ биологического приборостроения АН СССР (РАН). Модель ДСМ-2 и его модификация ДСМ-2М представляют собой дифференциальный мощный сканирующий калориметр. Калориметрический сосуд прибора имеет емкость 0,1 см. Интервал скоростей нагревания 0,5...64 К/мин, уровень шума до 50 мкВт. Другая модель ДАСМ представляет собой промышленный вариант калориметра, разработанного Приваловым и его сотрудниками. Это адиабатический дифференциальный мощный сканирующий калориметр. Изготовленные из золота рабочий и эталонный калориметрические сосуды расположены внутри полых концентрических серебряных сфер. Начальная температура внутри сфер и сосудов поддерживается одинаковой с точностью до 10 К. Оба сосуда нагревают с постоянной скоростью 2 К/мин. Возникающая при нагревании разность температур сосудов, измеряемая термобатареей из 200 термопар хромель - константан, вызывает такое изменение силы тока в нагревателях  $\Delta I$ , при котором температуры сосудов выравниваются. Разностный поток пропорционален  $\Delta I$ :

$$\Delta Q = R [(I + \Delta I)^2 - (I - \Delta I)^2] = 4R \cdot I \cdot \Delta I, \quad (1.13)$$

где  $R$  - сопротивление нагревателей. Поэтому для определения функции  $\Delta Q(T)$  достаточно измерить температурную зависимость разности силы тока  $\Delta I$  при постоянных  $R$  и  $I$ . Этот калориметр предназначен для исследования растворов биологических веществ. Интервал рабочих температур 0...100  $^{\circ}\text{C}$ , скорость нагревания 0,1...2 К/мин, калориметрическая емкость 0,5 см<sup>3</sup>, уровень кратковременных шумов не превышает  $\pm 0,5$  мкВт, воспроизводимость измерений 3 мкВт. Аналогичный по конструкции и характеристикам калориметр МК-1 выпускается фирмой "Микрокал".

### 1.3.3. Калориметры, основанные на измерении разности температур во времени

Принцип работы калориметрических приборов данной группы основан на том, что калориметрическому веществу передается исследуе-



мы веществом некоторое количество теплоты. Происходящее при этом изменение его температуры измеряется как функция времени. Такие измерения позволяют при известной теплоемкости калориметрического вещества найти подведенную теплоту (прямая калориметрия) или при известном количестве подведенной теплоты определить удельную теплоемкость (обратная калориметрия).

Если исследуемое вещество смешивается с калориметрическим, даже если все изменения, связанные с образцом, заключаются в перераспределении, на основе свойства теплопроводности, тепловой энергии между ним и калориметрическим веществом (например, когда предварительно нагретый образец бросают в калориметрическое вещество), то такой калориметр носит название калориметра смешения. К калориметрам смешения также относятся все приборы, в которых выделение теплоты происходит в реакционном сосуде, окруженном калориметрическим веществом (например, бомбовые калориметры). В зависимости от агрегатного состояния калориметрического вещества калориметры рассматриваемого типа разделяют на жидкостные (с жидким калориметрическим веществом) и массивные (с твердым калориметрическим веществом).

В массивных калориметрах теплообмен между образцом и калориметрическим веществом осуществляется на основе свойства теплопроводности. Для уменьшения тепловой инерционности калориметра, или, иными словами, времени температурной релаксации, необходимо уменьшить массу металлических частей калориметра и использовать металлы с высокой удельной теплопроводностью. В массивных калориметрах калориметрический сосуд (калориметрический блок) идентичен калориметрическому веществу. Потери теплоты вследствие излучения, теплопроводности, конвекции сводят к минимуму разработкой оптимальной конструкции, снижающей нежелательный теплообмен (например, внешнюю поверхность блока калориметра полируют, а металлический блок помещают в сосуд с двойными стенками - термостат, внутреннюю поверхность которого тоже полируют). Кроме того, между блоком и термостатом может быть вакуумированное или заполненное воздухом пространство. Вакуумирование исключает любые потери теплоты вследствие теплопроводности или конвекции.

В жидкостных калориметрах достижение температурного равновесия можно ускорить перемешиванием жидкости. При этом некоторое количество теплоты в системе выделяется при трении. Для точных измерений эту теплоту необходимо учитывать, для этого обычно используют экспериментально полученные графики зависимости скорости

тепловыделения от скорости перемешивания. В жидкостных калориметрах исследуемый образец помещают в калориметрический сосуд. Изменение температуры калориметрической жидкости и сосуда почти одинаково. Это означает, что часть теплоты расходуется на нагревание сосуда и других частей калориметра. Для уменьшения погрешностей измерения обычно используют тонкостенный, полированный снаружи калориметрический сосуд с плотно подогнанной крышкой, изготовленный из металла с высокой теплопроводностью, который помещают в термостатированную оболочку. Изменение температуры тонкостенного сосуда успевает следовать за изменением температуры перемешиваемой жидкости благодаря малой теплоемкости металла. Между калориметрическим сосудом и оболочкой постоянно происходит теплообмен. Утечку теплоты учитывают при обработке экспериментальных данных через градуировочные коэффициенты или уменьшают, обеспечивая адиабатический режим работы калориметра.

В зависимости от того, происходит реакция между исследуемым образцом и калориметрическим веществом или нет, жидкостные калориметры классифицируют следующим образом: 1) классические жидкостные калориметры, в которых взаимодействия образца с калориметрической жидкостью не происходит; 2) калориметры с реакционным сосудом; в реакционном сосуде с образцом, погруженным в калориметрическую жидкость, происходит химическая реакция, например горения (калориметры сгорания); 3) калориметры, в которых образец реагирует с калориметрической жидкостью. Аналогичное разделение можно провести и для массивных калориметров.

#### Жидкостные калориметры

Классические жидкостные калориметры. В калориметре смешения (рис. I.6) в процессе измерения образец с температурой  $T_1$  вводят в калориметрическую жидкость с температурой  $T_0$ . При достижении температурного равновесия калориметрическая жидкость приобретает температуру  $T_{см}$ . Уравнение баланса тепловой энергии можно записать в виде

$$C_1 \cdot m_1 (T_1 - T_{см}) = C_2 \cdot m_2 (T_{см} - T_0), \quad (I.14)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  - удельная теплоемкость образца и калориметрической жидкости соответственно;  $m_1$ ,  $m_2$  - массы образца и калориметрической жидкости соответственно.

Такой баланс, однако, справедлив только для идеального варианта проведения опыта. В действительности часть теплоты расходу-



ется на нагревание калориметрического сосуда и других частей калориметрической жидкости. "Уточненное" уравнение баланса энергии имеет вид

$$C_1 \cdot m_1 (T_1 - T_{см}) = C_k (T_{см} - T_0), \quad (I.15)$$

где  $C_k$  - эффективная "теплоемкость" калориметрической системы, которую определяют калибровкой, обычно проводимой по энергии электрического тока.

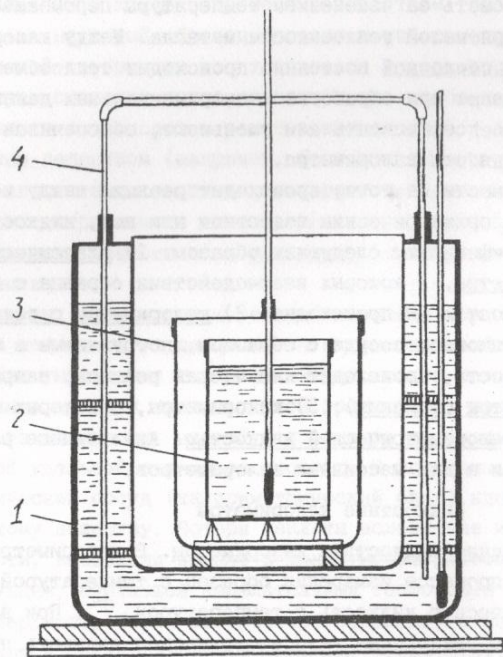


Рис. I.6. Принципиальная схема классического калориметра смешения: 1 - термостат; 2 - калориметрический сосуд; 3 - защитный экран; 4 - мешалка

**Калориметры с реакционным сосудом.** Калориферы данного типа предназначены для определения теплового эффекта химических реакций. Образец помещают в реакционный сосуд, содержащий калориметрическое вещество (обычно воду) и измеряют изменение температуры в результате протекания химической реакции с участием образца. Реакцион-

ный сосуд в калориметре может либо быть полностью изолирован, либо иметь отверстия для впуска и выпуска реагирующих веществ. Схема калориметра сгорания с герметичным реакционным сосудом (бомбы Бертло, или калориметрической бомбы) представлена на рис. I.7.

Бомба Бертло - типичный калориметр сгорания. Процесс сгорания происходит внутри калориметрического сосуда, где имеется большой избыток кислорода, и инициируется автоматически электрическим поджигом. Для экспериментов, проводимых методом бомбовой калориметрии, приняты следующие стандартные условия: начальная температура 25 °С, начальное давление кислорода в бомбе  $3 \cdot 10^6$  Па (30 атм), навеска бензойной кислоты 3 г на 1 л емкости бомбы.

Современные прецизионные калориметры этого типа позволяют проводить измерения с точностью до 0,1 %. Подобная точность достигается посредством различных конструктивных ухищрений. Во-первых, режим калориметров сгорания является не изотермическим, а изопериболическим. Действительно, по окончании процесса сгорания исследуемого вещества температура калориметрической жидкости приближается к температуре окружающей среды, т.е. термостата. Возникающие погрешности, связанные с потерей теплоты, можно учесть тщательным измерением температуры калориметрической жидкости в процессе опыта. Это измерение может быть выполнено автоматически с помощью датчика температуры и микропроцессора. Более удачное конструктивное решение состоит в том, что любое изменение температуры в калориметре вследствие выделения теплоты сгорания сопровождается нагреванием жидкости термостата. При работе с адиабатическим калориметром сгорания требуется только дважды замерить температуру в бомбе - до и после зажигания образца; умножив найденную разность температур на теплоемкость калориметра, непосредственно получают теплоту сгорания.

Процесс измерений может быть полностью автоматизирован. Автоматические калориметры выпускаются рядом фирм: "Шимадзу" (Япония), "Свемор" (ФРГ), "Парр Инструментс" (США) и др.

**Калориметры с реагирующим калориметрическим веществом.** В калориметрах смешения с реагирующим калориметрическим веществом (рис. I.8) смешиваются две реакционноспособные жидкости с одинаковой температурой. Одним из реагентов является калориметрическая жидкость, другим - раствор исследуемого вещества. Обычно в качестве калориметрического вещества, служащего растворителем, берут воду и органические жидкости, однако в металлургии в качестве калориметрической жидкости используют и жидкие металлы.



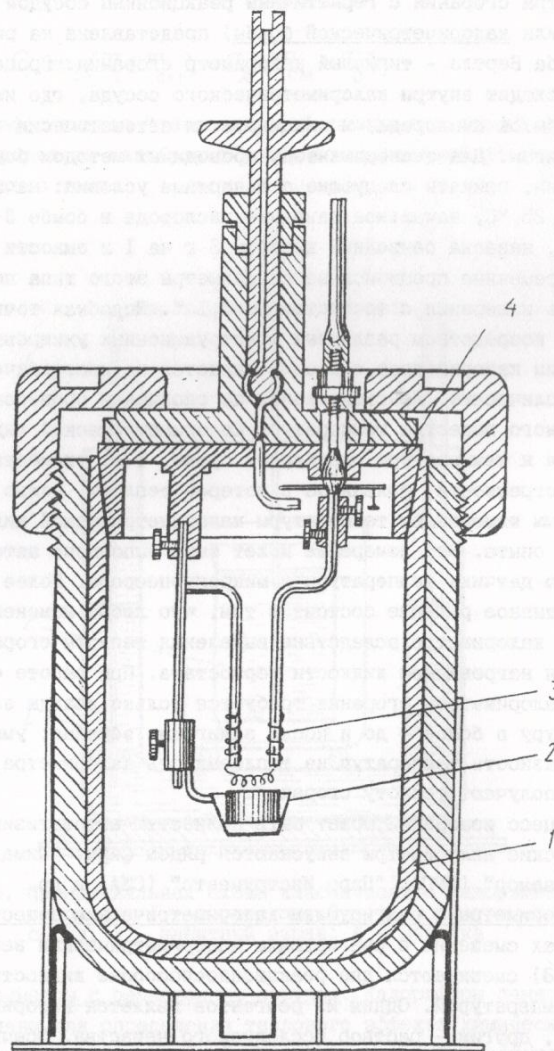


Рис. 1.7. Схема калориметра сгорания с герметичным реакционным сосудом: 1 - реакционный сосуд; 2 - чашка для образца; 3 - спираль для поджига образца; 4 - устройство для подачи кислорода

Теплофизические свойства продуктов реакции между образцом и калориметрическим веществом могут отличаться от свойств реагентов, и этот фактор необходимо учитывать при градуировке калориметра.

Калориметры с реагирующим веществом в основном применяют для измерения теплот химических реакций, теплот растворения, для определения тепловых эффектов смешения различных жидкостей, смачивания и других физико-химических процессов. В металлургии калориметрами с жидкими металлами в качестве калориметрической жидкости пользуются для определения энтальпий смешения металлов и образования сплавов.

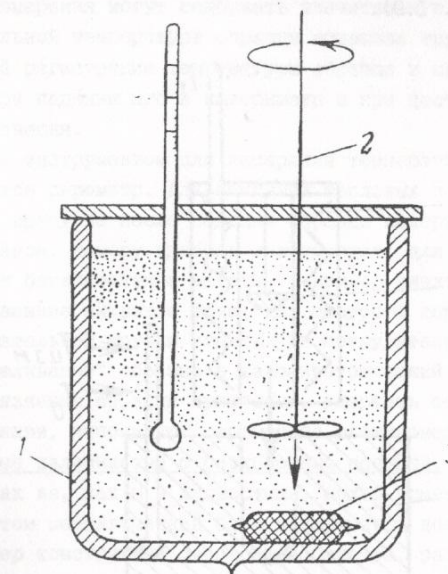


Рис. 1.8. Схема калориметра смешения с реагирующим калориметрическим веществом: 1 - калориметрический сосуд с калориметрической жидкостью; 2 - мешалка с пробойником ампулы; 3 - ампула со вторым реагентом

В большинстве известных калориметров с реагирующим калориметрическим веществом реализуется изопериболический режим работы. Промышленные калориметры подобного типа выпускаются фирмами "Тронак" (США), "Парр Инструментс" (США), "Сейко" (Япония).



### Массивные металлические калориметры

В массивных металлических (анероидных) калориметрах в качестве калориметрического вещества используются металлы с высокой теплопроводностью (медь, серебро и т.д.). По сравнению с жидкостными массивные металлические калориметры обладают рядом преимуществ: постоянной при заданной температуре теплоемкостью калориметрического вещества; широким рабочим температурным интервалом; отсутствием тепловых эффектов перемешивания и испарения; возможностью исследования образцов, нагретых до высоких температур.

Классические калориметры с падающим телом (дроп-калориметры). К группе массивных калориметров принадлежат классические дроп-калориметры (рис. I.9).

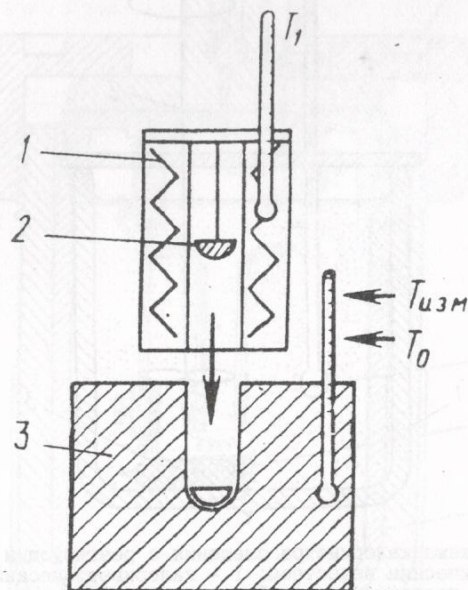


Рис. I.9. Принципиальная схема дроп-калориметра: 1 - печь; 2 - чашка для образца; 3 - металлический блок (данный тип калориметров предназначен для измерения теплот фазовых переходов и теплоемкостей)

Теплоемкость образца определяют по формуле

$$C_{обр}(T_1 - T_{изм}) = C_k(T_{изм} - T_0), \quad (I.16)$$

где  $T_0$ ,  $T_1$  - начальные температуры калориметрического вещества и образца соответственно;  $T_{изм}$  - конечная температура калориметрического вещества;  $C_k$  - теплоемкость калориметрического вещества. При обработке результатов измерений на дроп-калориметре необходимо учитывать возможность "замораживания" фазовых переходов образца при быстром охлаждении от высокой температуры до температуры перехода. Кроме того, необходимо полностью исключить любые изменения температуры падающего образца либо учитывать их при обработке результатов эксперимента.

Основной недостаток дроп-калориметров заключается в том, что искомая величина является малой разностью двух больших величин и результаты измерения могут содержать значительную погрешность. При высокой начальной температуре образца основная трудность заключается в точной регистрации температуры образца и оценке температурных потерь при падении его в калориметр и при достижении термического равновесия.

Основным инструментом для измерения температуры нагретых образцов является пирометр. Для снижения тепловых потерь используют ряд приемов: сразу же после падения образца калориметр закрывают тепловым экраном; камеру прибора вакуумируют; для разогрева образца используют бесконтактные методы, например электронные пучки или индуцированные вихревые токи; для быстрого перемещения образца из нагревательной трубки используют принудительные методы, например "выстреливание" образца в калориметрический блок. Чтобы исключить загрязнение образца примесями, удерживать образец в подвешенном состоянии, используют переменное электромагнитное поле.

Массивные калориметры с реакционным сосудом. В массивные калориметры, так же, как и в жидкостные, можно помещать реакционный сосуд. При этом металлический блок калориметра должен иметь форму сосуда. Пример конструкции такого калориметра, разработанного Кубашевским и Денчем, приведен на рис. I.10.

Реакционный сосуд калориметра Кубашевского - Денча представляет собой алюминиевый блок со встроенным электрическим нагревателем. Для поджига образца используют электрический нагреватель; энергию, затраченную на поджиг, учитывают в дальнейших расчетах. Под действием теплоты, выделившейся в результате реакции, температура реакционного сосуда по сравнению с термостатируемой оболочкой повышается. После охлаждения калориметра до начальной температуры с помощью встроенного нагревателя воспроизводят зависимость температуры от времени. Измеряемая при этом электрическая



энергия равна теплоте реакции. Преимущество метода в том, что при электрической "симуляции" реакции нет необходимости определять калибровочный коэффициент.

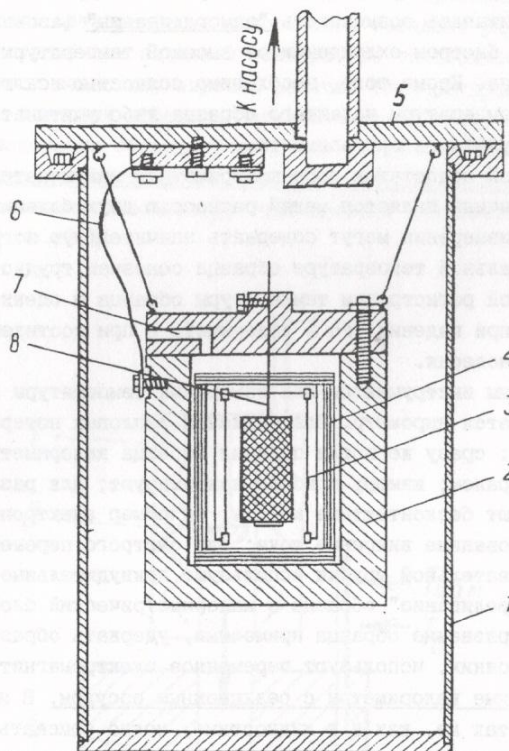


Рис. I.10. Схема массивного калориметра с реакционным сосудом конструкции Кубашевского и Денча: 1 - вакуумированный сосуд; 2 - реакционный сосуд; 3 - электрический нагреватель; 4 - защитные экраны; 5 - крышка; 6 - термопара; 7 - отверстие для выхода газа; 8 - проволока для подвешивания образца

Калориметры для измерения удельной теплоемкости

Калориметрия, основанная на измерении температурного дрейфа образца при подведении к нему теплоты - наиболее распространенный метод измерения удельной теплоемкости, особенно при низких температурах. Для подведения к образцу известного количества теплоты

при определении его теплоемкости обычно пользуются электрическими нагревателями. Чтобы уменьшить влияние систематических погрешностей из-за контакта источника энергии с образцом, предложены другие методы нагревания, например, потоком электронов или индуцированными вихревыми токами.

Этот метод калориметрии был впервые применен Джоулем еще в 1845 г. (схема прибора Джоуля приведена на рис. I.11).

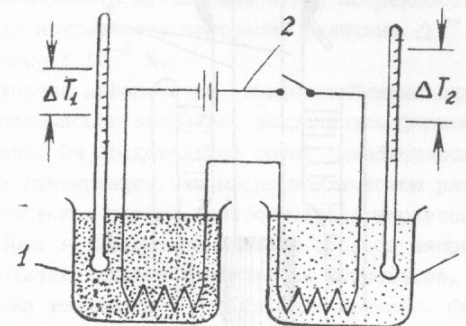


Рис. I.11. Принципиальная схема измерения удельной теплоемкости жидкостей методом Джоуля: 1 - калориметрический сосуд с водой; 2 - электрическая цепь нагревателей; 3 - калориметрический сосуд с исследуемой жидкостью

Предложенный им калориметр содержал два совершенно одинаковых сосуда. В один наливали жидкость, удельную теплоемкость которой требовалось определить, в другой - воду. Массы исследуемой жидкости и воды были равны. В каждый сосуд помещали нагревательные спирали равного сопротивления. Через некоторое время после включения электрического тока измеряли повышение температур воды  $\Delta T_1$  и исследуемой жидкости  $\Delta T_2$ . Определяли удельную теплоемкость жидкости:  $C = C_B (\Delta T_1 / \Delta T_2)$ . При измерении удельной теплоемкости жидкости методом Джоуля не имеет смысла измерять силу электрического тока и длительность его пропускания, однако, по возможности, следует с большой точностью определять соотношение электрических сопротивлений нагревателей  $R_1 / R_2$ . Калориметр Джоуля можно характеризовать как дифференциальный калориметр с измерением локальной разности температур.

Калориметр Нернста - Ойкена. Нернст и Ойкен разработали калориметр для измерения удельной теплоемкости при низких температурах (рис. I.12). Этот калориметр был использован Нернстом для



проверки сформулированного им третьего закона термодинамики.

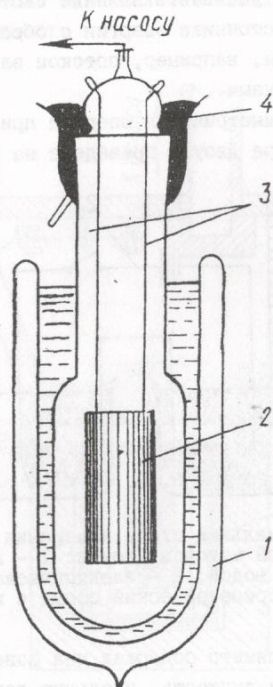


Рис. I.12. Схема калориметра Нернста - Ойкена для определения удельной теплоемкости: 1 - вакуумированный сосуд с посеребренной внутренней поверхностью; 2 - контейнер с образцом; 3 - токопроводящие провода; 4 - ртутный затвор

Твердый образец подвешен в вакуумированном стеклянном сосуде, который погружен в охлаждающую жидкую среду, например, в жидкий водород. Образец нагревается от платиновой спирали, помещенной внутри образца. Эта же спираль служит в качестве термометра сопротивления. Ступенчатое повышение температуры образца с шагом в несколько градусов дает возможность по отдельным температурным точкам измерять теплоемкости твердых тел, начиная с очень низких температур. При большой разности температур образца и термостата значительную роль играют потери теплоты вследствие излучения, поэтому их следует определять по изменению температуры образца до и после подачи электрической энергии.

В середине 1960-х годов калориметр Нернста - Ойкена был усовершенствован японскими учеными Сугой и Секи: их калориметр работал в адиабатическом режиме с автоматическим подводом энергии. При измерении теплоемкости в области очень низких температур точность измерений должна быть чрезвычайно высокой, поскольку удельная теплоемкость твердых кристаллических образцов уменьшается пропорционально третьей степени температуры. Таким образом, если удельную теплоемкость нужно измерить с погрешностью менее 1 %, относительная погрешность измерений величины  $\Delta T / T$  должна составлять примерно  $10^{-3}$  %.

Промышленные калориметры, предназначенные для определения удельной теплоемкости вещества, выпускаются фирмой "Улвак Синкү-Рико" (Япония). Он представляет собой адиабатический калориметр, работающий в сканирующем или изопериболическом режиме. При работе в изопериболическом режиме теплоемкость измеряется по методу Нернста. При работе в сканирующем режиме образец непрерывно нагревается при постоянной мощности, идущей на нагревание. При этом ведется регистрация температуры как функции времени. Скорость изменения температуры при этом обратно пропорциональна удельной теплоемкости. Управление экспериментом и математическая обработка экспериментальных данных осуществляются с помощью компьютеров.

#### I.3.4. Калориметры, основанные на измерении локальной разности температур

Калориметры теплового потока. В калориметрах этого типа измеряется разность температур между двумя точками калориметрической системы, возникающая при выделении или поглощении теплоты в реакционном пространстве. Теплообмен между калориметром и окружающей средой продолжается до тех пор, пока не установится изотермический или стационарный режим. Теплообмен происходит через твердое тело с определенным термическим сопротивлением, поэтому может быть измерен соответствующий тепловой поток, который полностью зависит от разности температур на указанном термическом сопротивлении.

Таким образом, регистрация локальной разности температур во времени дает возможность измерить тепловые потоки при условии, что калибровочный коэффициент для калориметра известен. Этот коэффициент необходимо определить тем или иным способом. Следует заметить, что при значительном вкладе в теплообмен процессов конвекции и излучения результирующий тепловой поток нельзя непосред-



ственно связать с разностью температур. В этих условиях единственным средством калибровки прибора остается экспериментальное определение коэффициента теплопередачи и его температурной зависимости. Вследствие неконтролируемых потерь теплоты калориметры данного типа должны быть дифференциальными, и, поскольку исследуемый образец и образец сравнения всегда отличаются друг от друга, конструкция приборов должна быть такой, чтобы это различие не влияло на измерения и чтобы калибровочный коэффициент не зависел от природы и количества исследуемого вещества.

В калориметре данного типа тепловой поток, вызывающий релаксацию температуры, проходит через твердое тело, которое либо служит датчиком разности температур, либо снабжено таким датчиком. Все виды теплопереноса, которые определяются не только температурой, должны быть сведены к минимуму. Излучение в неадиабатической системе можно уменьшить, установив защитные экраны между калориметрической системой и оболочкой калориметра, но при этом возрастает тепловая инерционность системы.

В калориметре теплового потока калориметрическая система связана с оболочкой через термическое сопротивление  $R_T$ . Обычно трудно установить, какой элемент в калориметрах теплового потока является термическим сопротивлением. Эту функцию могут выполнять столбики или диски, изготовленные из металла или керамики и поддерживающие ячейку образца.

Термическое сопротивление  $R_T$  играет роль коэффициента пропорциональности между измеряемой величиной  $\Delta T$  и искомой величиной  $Q$ . Оно определяет чувствительность, а также постоянную времени прибора, служащую мерой его тепловой инерционности.

## 2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КАЛОРИМЕТРИИ

Практические работы по калориметрии выполняют на дифференциальном калориметре, сконструированном по принципу Тиана - Кальве.

Дифференциальная калориметрия Кальве (ДКК) является одним из наиболее универсальных методов калориметрии. На калориметрах Кальве можно измерять разнообразные теплофизические параметры веществ: теплоемкости, энтальпии фазовых переходов и т.д. Высокая чувствительность метода делает возможным исследование чрезвычайно слабых фазовых переходов, например, переходов между различными жидкокристаллическими фазами. При сравнительно медленных процессах ДКК позволяет детально наблюдать их ход во времени, что открывает возмож-

ности для использования данного вида калориметрии в химической кинетике. Калориметры Кальве могут работать как в статических режимах - квазиизотермическом (при компенсации теплового эффекта процесса за счет эффекта Пельтье) и изопериболическом, - так и в динамическом, а именно режиме сканирования оболочки. Работа в динамическом режиме дает возможность исследовать кинетику химических процессов в неизотермических условиях.

Принципиальная схема сконструированной в лаборатории установки для ДКК приведена на рис. 2.1; основные части установки - массивный цилиндрический медный блок и два идентичных термических датчика. Термический датчик представляет собой I20-спайную термопару медь - константан, смонтированную на тефлоновой основе. В одном из термических датчиков размещают исследуемый образец, а в другом - эталонный. В качестве эталонного вещества, не имеющего собственных термических переходов, можно использовать прокаленный оксид алюминия. Геометрия датчика рассчитана на исследование образцов, расположенных в цилиндрических ампулах. Объем вещества в исследуемых образцах составляет 0,1...0,2 мл. В каждом из термических датчиков, в непосредственной близости от внутренней полости, расположен рабочий спай односпайной дифференциальной термопары медь - константан, которая служит для измерения температуры образца.

Медный блок предназначен для размещения термических датчиков и монтажа систем разогрева и охлаждения. Разогрев блока осуществляют регулируемым пропусканием электрического тока через систему сопротивлений, расположенных в отверстиях, просверленных параллельно оси симметрии цилиндра. Массивность медного блока и малая температурная зависимость теплоемкости меди обеспечивают приблизительно линейное изменение температуры при подаче на вход системы разогрева постоянного электрического напряжения. Охлаждение блока осуществляют пропусканием тока холодных паров азота через другую систему отверстий. Все отверстия в блоке относительно термических датчиков размещены максимально симметрично, что необходимо для возможно более полной компенсации тепловых потоков.

В состав установки должен входить набор дополнительных приборов: источник стабилизированного питания (типа Б5-46), два самописца (один из которых должен быть двухкоординатным), два цифровых вольтметра, один из которых должен измерять сигналы до одного нановольта, а другой - до одного микровольта (например, В2-38 и Ш-300), компьютер (не хуже IBM-386), интерфейсное оборудование.



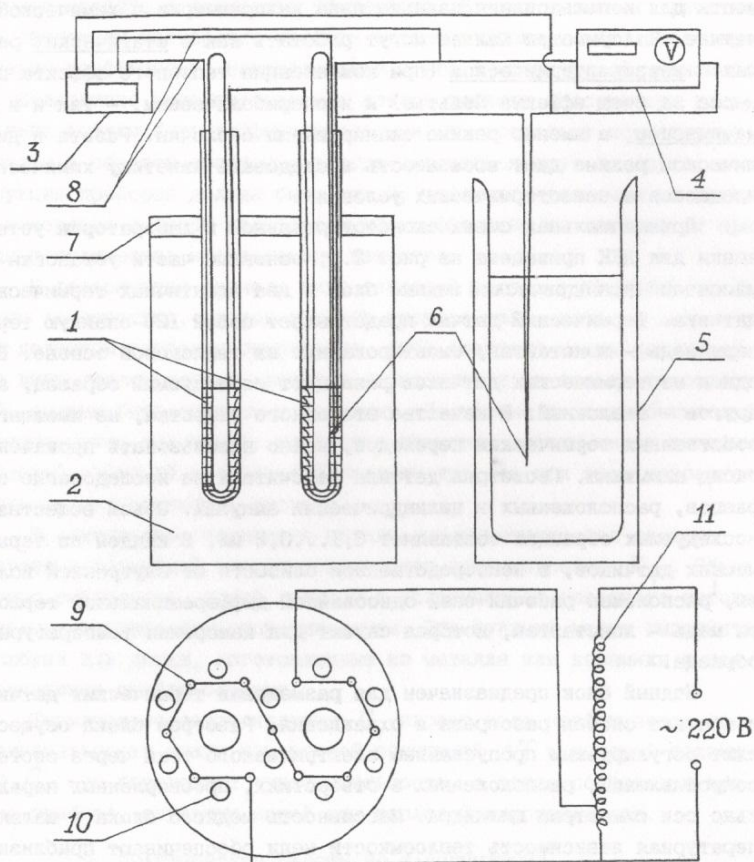


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки для дифференциальной калориметрии Кальве: 1 - термические датчики с образцами; 2 - медный блок; 3 - двухкоординатный самописец; 4 - цифровой вольтметр; 5 - нуль-термостат; 6 - спай термопары, служащей для измерения температуры; 7 - тefлоновая крышка, предназначенная для монтажа системы разогрева; 8 - выводы дифференциальной многоспайной термопары; 9 - отверстия, предназначенные для размещения нагревательных элементов; 10 - отверстия для пропускания холодных паров азота; 11 - ЛАТР

В простейшем случае достаточно источника стабилизированного питания, который можно заменить лабораторным автотрансформатором

(ЛАТР), и двухкоординатного самописца с пределом измерений не грубее 0,05 мВ/см.

Перед проведением измерений установку готовят к эксплуатации. Для этого выводы с термических датчиков непосредственно или через цифровой вольтметр В2-38 подключают к Y-координатам обоих самописцев, выводы с односпайной термопары, выходящей из ячейки с эталонным образцом, подсоединяют к X-координате двухкоординатного самописца и ко входу вспомогательного цифрового вольтметра Щ-300. Второй спай односпайной термопары помещают в нуль-термостат (Дьюаровский сосуд) со смесью воды со льдом. Второй самописец должен обеспечивать развертку сигнала во времени. Монтажные провода с системы разогрева блока подсоединяют к источнику стабилизированного питания или ЛАТРу. Все приборы предварительно прогревают в течение времени, указанного в паспорте (как правило, время прогрева составляет 20...30 мин).

Для проведения количественных измерений с помощью калориметра Кальве необходима предварительная калибровка, посредством которой, во-первых, определяют зависимость между термоЭДС дифференциальной односпайной термопары  $\Delta U(T)$  и истинной температурой образца  $T$ , а во-вторых, - пересчетный коэффициент  $K(T)$  между непосредственно регистрируемой в эксперименте величиной (электрическим сигналом, получаемым с термических датчиков)  $\Delta U(\dot{Q})$  и истинным мгновенным значением теплового потока  $\dot{Q}$ :  $\dot{Q} = K(T) \cdot \Delta U(\dot{Q})$ .

Как показали измерения, значения термоЭДС используемой в приборе медьконстантановой термопары с высокой точностью совпадают с имеющимися в научной литературе данными по заводской калибровке медьконстантановой термопары. Результаты калибровки приведены в табл. 2.1.

Для определения коэффициента  $K(T)$  использовали параллельно два принятых в мировой экспериментальной практике метода. Сущность первого состоит в моделировании тепловых эффектов с помощью эффекта Джоуля в изотермических условиях. Согласно второму методу, записывали кривые плавления или другого фазового перехода точной навески химически чистых эталонных веществ с известной энтальпией перехода, при этом площадь пика под соответствующей кривой ДЖК ставили в соответствие с неизвестной теплотой перехода.

Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. Электрическая калибровка посредством эффекта Джоуля открывает возможность непрерывного движения по шкале температур и позволяет очень



просто определять постоянную времени прибора, однако ее проведение осложняется трудноучитываемой утечкой теплоты по токопроводам. Калибровка по известным значениям теплоты плавления химически чистых веществ – более надежный и точный способ, и калибровочный график более точно соответствует экспериментальным условиям записи кривых ДКК при проведении реальных экспериментов. Его недостатком является отсутствие набора подходящих химических соединений с известными и воспроизводимыми тепловыми эффектами фазовых превращений, обеспечивающих калибровку в рабочем интервале температур прибора ДКК. Таким образом, описанные выше методы взаимно дополняют друг друга, и их совместное проведение позволяет существенно повысить достоверность калибровки прибора.

Таблица 2.1

Зависимость термоЭДС медьконстантановой термопары от температуры рабочего спая (спай сравнения находится при температуре 0 °C)

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\Delta u(T), \text{мВ}$	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\Delta u(T), \text{мВ}$	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\Delta u(T), \text{мВ}$
-100	173,15	-3,268	-30	243,15	-1,084	40	303,15	
-90	183,15	-2,988	-20	253,15	-0,733	50	303,15	
-80	193,15	-2,697	-10	263,15	-0,371	60	303,15	
-70	203,15	-2,395	0	273,15	0,000	70	303,15	
-60	213,15	-2,082	10	283,15	0,383	80	303,15	
-50	223,15	-1,759	20	293,15	0,780	90	303,15	
-40	233,15	-1,425	30	303,15		100	303,15	

Калибровку прибора по методике, основанной на эффекте Джоуля, проводили в температурном интервале 173...373 К с шагом в 20 К. Измеренные при разных температурах значения калибровочного коэффициента  $K(T)$ , используемого для перехода от экспериментально регистрируемого электрического сигнала к истинным значениям мгновенного теплового потока, приведены на рис. 2.2. На этом же рисунке представлены результаты калибровки прибора с использованием веществ с известной энтальпией перехода. Данные об использованных в работе эталонных веществах сведены в табл. 2.2.

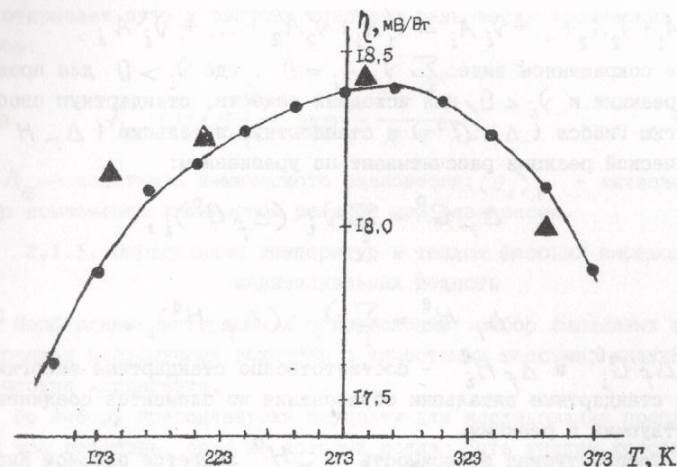


Рис. 2.2. Зависимость чувствительности прибора для дифференциальной калориметрии Кальве от температуры: ● – калибровка прибора по эффекту Джоуля; ▲ – калибровка по веществам с известной энтальпией фазовых переходов

Таблица 2.2

Температуры и теплоты фазовых переходов эталонных веществ, использованных при калибровке установки для калориметрии Кальве

Эталонное вещество	Тип фазового перехода	$T, \text{K}$	$\Delta H, \text{кДж·моль}^{-1}$
Циклогексан	Превращение в твердой фазе	187,08	8,36
Циклогексан	Плавление	266,65	2,68
Бензофенон	Плавление	321,15	17,92
Нафталин	Плавление	353,25	19,08

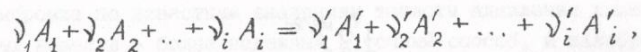
## 2.1. Измерение термохимических характеристик индивидуальных соединений

Измерение параметров фазовых переходов – температур и энтальпий, а также теплоемкостей индивидуальных соединений и растворов является важнейшей задачей термохимии. Эти термохимические вели-



чины являются основой химической термодинамики.

Для произвольной химической реакции



или в сокращенном виде:  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , где  $\nu_i > 0$  для продуктов реакции и  $\nu_i < 0$  для исходных веществ, стандартную свободную энергию Гиббса ( $\Delta_r G^0$ ) и стандартную энтальпию ( $\Delta_r H^0$ ) химической реакции рассчитывают по уравнениям:

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_f G^0)_i, \quad (2.1)$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_f H^0)_i, \quad (2.2)$$

где  $\Delta_f G^0$  и  $\Delta_f H^0$  - соответственно стандартные энергии Гиббса и стандартные энтальпии образования из элементов соединений, участвующих в реакции.

Температурная зависимость  $\Delta_r H^0$  задается законом Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T [(\sum_i \nu_i \cdot C_{P_i}(T))] dT + \sum_j \sum_i (\Delta H_{ф.п})_{ij}, \quad (2.3)$$

где  $C_{P_i}(T)$  - молярная теплоемкость  $i$ -го соединения при температуре  $T$ . Последний член в уравнении (2.3) отражает вклад в изменение энтальпии всех участников реакции в результате фазовых переходов, происходящих с веществами в интервале температур от 298 К до искомой. Температура 298 К является в термохимии стандартной, и большинство значений для энтальпий и энергий Гиббса образования соединений даны в научной литературе именно для этой температуры.

Величины  $\Delta_r G^0$  и  $\Delta_r H^0$  связаны друг с другом дифференциальным соотношением

$$\left\{ \frac{[\partial(\Delta_r G^0)/T]}{\partial T} \right\}_P = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}. \quad (2.4)$$

Интегрирование с учетом формулы (2.3) дает выражение

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \int_{298}^T \frac{1}{T^2} \left\{ \int_{298}^T [\sum_i (\nu_i \cdot C_{P_i})] dT \right\} dT + \sum_j \sum_i (\Delta H_{ф.п})_{ij} + \Delta_r G_{298}^0. \quad (2.5)$$

Таким образом, если в той или иной форме известны зависимости  $C_{P_i}$  от температуры для всех участников химической реакции, это открывает путь к расчету констант равновесия химических процессов:

$$K_a = \prod_i (a_i)_P^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{R \cdot T}\right), \quad (2.6)$$

где  $K_a$  - константа химического равновесия;  $(a_i)_P$  - активность  $i$ -го компонента химической реакции при равновесии.

### 2.1.1. Определение температур и теплот фазовых переходов индивидуальных веществ

Необходимые материалы и оборудование: набор запаянных ампул, содержащих исследуемые вещества с известными массами; жидкий азот в качестве хладагента.

По выбору преподавателя студенту для исследования предлагаются три вещества, одно из которых должно быть жидким кристаллом, например 4-н-амил-4'-цианобифенил (5CB); другое - пластическим кристаллом, например четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ), третье - обычным соединением без дополнительных фазовых переходов, например бензол ( $C_6H_6$ ). Исследуемые и эталонные образцы размещают в ампулах с внешним диаметром 3,3 мм, которые могут свободно вставляться в большие по диаметру ампулы, непосредственно помещаемые в термоаналитические ячейки калориметра. Ампулы с образцами должны быть приготовлены заранее.

#### Порядок выполнения работы

Ампулу с образцом опускают в один из термических датчиков, в другой термический датчик опускают ампулу с эталонным соединением, после этого блок калориметра охлаждают до исходной температуры (примерно на 20 К ниже предполагаемой температуры перехода) и помещают в подвешенном состоянии в сосуд Дьюара. Для снижения неконтролируемых воздействий на калориметр со стороны внешней среды сосуд плотно закрывают пенопластовой крышкой.

Для получения кривых разогрева на систему разогрева блока в течение эксперимента подают неизменное во времени напряжение. Вследствие примерного постоянства теплоемкости меди в рабочем интервале температур (173...373 К) обеспечивается равномерное нагревание системы в ходе опыта. Рекомендуемая скорость разогрева калориметрического блока 2 К/мин.



Через 2...3 мин после запуска системы разогрева двухкоординатный самописец приводят в рабочее состояние, производится запись термограмм разогрева в виде зависимости  $\Delta U(\dot{Q}) - \Delta u(T)$  или, с учетом проведенной калибровки, в координатах  $\dot{Q} - T$ . При приближении температуры калориметрической системы к температуре фазового перехода запускают второй самописец, производится параллельная запись кривых разогрева в координатах  $\dot{Q} - t$ , где  $t$  - время. При наличии только одного самописца кривые разогрева записываются в координатах  $\dot{Q} - t$ , но в ходе эксперимента на кривой разогрева, согласно показаниям цифрового вольтметра, отмечают несколько температурных реперных точек, по которым затем выполняют температурную градуировку полученной кривой.

После полной записи пика последнего фазового перехода (для жидкокристаллических образцов - это переход в изотропную фазу, для образцов пластических мезогенов - плавление) отключают систему разогрева, при необходимости блок охлаждают, ампулу с образцом извлекают из калориметрической ячейки, туда помещают новый образец, и все действия повторяют вновь.

Обработка результатов эксперимента

Для определения температур и теплот фазовых переходов на экспериментально полученных кривых разогрева выполняют дополнительные построения (рис. 2.3). Для определения температур фазовых переходов используют термограммы, записанные в координатах  $\dot{Q} - T$ , или отградуированные по температуре термограммы, записанные в координатах  $\dot{Q} - t$ .

Температуру фазового перехода определяют по точке пересечения касательной к восходящей части пика фазового перехода и продолжения базовой линии из области низких температур.

Для определения энтальпии фазовых переходов используют термограмму, записанную в координатах  $\dot{Q} - t$ . Для этого измеряют площадь замкнутой криволинейной фигуры, образованной с одной стороны пиком фазового перехода, а с другой - тремя прямолинейными отрезками, два из которых являются продолжениями базовой линии из области низких и высоких температур, а третий соединяет точки пересечения продолжений базовых линий с касательными к восходящей и нисходящей частям пика (см. рис. 2.3). Площадь пика, отвечающего фазовому переходу, определяют численным интегрированием с использованием формулы Симпсона. Энтальпию фазового перехода определяют по формуле

$$\Delta H_x = \frac{S_x \cdot \mu_x}{K(T) \cdot \Delta m_x} \cdot 10^{-3}, \quad (2.7)$$

где  $S_x$  - приведенная площадь пика фазового перехода (мВ·с);  $\mu_x$  - молекулярная масса исследуемого вещества;  $K(T)$  - калибровочный коэффициент, соответствующий температуре фазового перехода (мВ/Вт);  $\Delta m_x$  - масса образца, г.

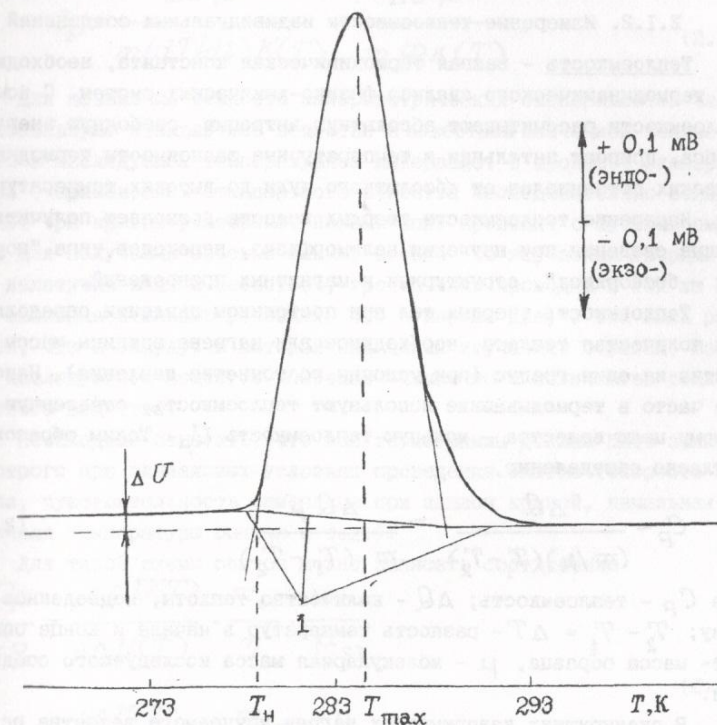


Рис. 2.3. Типичная кривая разогрева, соответствующая плавлению бензола ( $m = 0,0737$  г), полученная на дифференциальном калориметре Кальве при скорости разогрева 2 К/мин: 1 - базовая линия прибора, относительно которой производится расчет тепловых эффектов ( $T_N$  - температура, сопоставимая с температурой фазового перехода;  $\Delta U$  - параметр, используемый для расчета изменения теплоемкости при фазовом переходе)



По результатам измерений и расчетов для каждого из исследованных веществ составить таблицу по образцу, представленному ниже.

Вещество	$\mu_x$ , г/моль	$m_x$ , г	Тип фазового перехода	$S_x$ , мВ·с	$K(T_{ф.п})$ , мВ/Вт	$\Delta H$ , кДж/моль

## 2.1.2. Измерение теплоемкости индивидуальных соединений

**Теплоемкость** - важная термохимическая константа, необходимая для термодинамического анализа физико-химических систем. С помощью теплоемкости рассчитывают абсолютную энтропию, свободную энергию Гиббса, прирост энтальпии и температурные зависимости термодинамических потенциалов от абсолютного нуля до высоких температур и т.д. Измерение теплоемкости твердых веществ позволяет получить важные сведения при изучении полиморфизма, переходов типа "порядок - беспорядок", структурных и магнитных превращений.

Теплоемкость твердых тел при постоянном давлении определяют как количество теплоты, необходимое для нагрева единицы массы вещества на один градус (при условии постоянства давления). Наиболее часто в термодинамике используют теплоемкость, отнесенную к одному молю вещества - молярную теплоемкость  $C_p$ . Таким образом, согласно определению,

$$C_p = \frac{\Delta Q}{(m/\mu)(T_1 - T_2)} = \frac{\Delta Q \mu}{m(T_1 - T_2)}, \quad (2.8)$$

где  $C_p$  - теплоемкость;  $\Delta Q$  - количество теплоты, подведенное к телу;  $T_2 - T_1 = \Delta T$  - разность температур в начале и конце опыта;  $m$  - масса образца,  $\mu$  - молекулярная масса исследуемого соединения.

В сканирующих калориметрах нагрев изучаемого вещества осуществляется плавно, и измерительная термопарная ячейка регистрирует непрерывный поток теплоты, поглощаемой изучаемым образцом. В этом случае для теплоемкости можно записать следующее соотношение:

$$C_p = \frac{(dQ/dt)\mu}{m(dT/dt)} = \frac{\dot{Q}\mu}{m(dT/dt)} = \frac{\dot{Q}\mu}{m\Phi}, \quad (2.9)$$

где  $dQ/dt = \dot{Q}$  - мгновенный поток теплоты;  $dT/dt = \Phi = \text{const}$  - постоянная скорость разогрева. Отклонение кривой разогрева, фиксируемой цифровым вольтметром и самописцем, от нулевого значения пропорционально мгновенному потоку теплоты:  $dQ/dt = \Delta U(T)/K(T)$ , где  $\Delta U(T)$  - отклонение кривой разогрева от нулевой линии;  $K(T)$  - калориметрическая чувствительность прибора, определяемая по данным, приведенным на рис. 2.2. Для определения теплоемкости можно записать следующее соотношение:

$$C_p = \frac{\Delta U \mu}{m(dT/dt)K(T)} = \frac{\Delta U \mu}{m\Phi K(T)}. \quad (2.10)$$

Для повышения точности калориметрических экспериментов часто используют стандартное вещество с известным значением теплоемкости в исследуемом температурном интервале. В процессе эксперимента с применением стандартного вещества последовательно записывают три кривые разогрева. Первый опыт проводят с пустыми ампулами для получения базовой линии, второй - с изучаемым твердым или нелетучим жидким веществом, третий опыт проводят в тех же самых экспериментальных условиях, что и первые два, с той лишь разницей, что в ампулу, в которой находился изучаемый образец, взамен исследуемого вещества помещают определенное количество стандартного вещества.

Необходимо отметить, что все термограммы должны быть записаны строго при одинаковых условиях проведения опытов (скорость нагрева, чувствительность самописца при записи кривой, начальная и конечная температуры опытов и т.д.).

Для такой схемы опытов можно записать соотношение

$$\frac{C_p}{C_{p_{ст}}} = \frac{\Delta \Delta U(T)}{\Delta \Delta U(T)_{ст}} \cdot \frac{m_{ст}}{m} \cdot \frac{\mu}{\mu_{ст}} \quad (2.11)$$

или

$$C_p = C_{p_{ст}} \frac{\Delta \Delta U(T)}{\Delta \Delta U(T)_{ст}} \cdot \frac{m_{ст}}{m} \cdot \frac{\mu}{\mu_{ст}},$$

где  $\Delta \Delta U(T)$  - отклонение кривой разогрева, соответствующей изучаемому веществу, от базовой линии, полученной в опыте с пустыми ампулами при температуре  $T$  ( $\Delta \Delta U(T) = \Delta U(T) - \Delta U(T)_б$ );  $\Delta \Delta U(T)_{ст}$  - отклонение кривой разогрева, соответствующей стандартному соединению, от базовой линии при температуре  $T$  ( $\Delta \Delta U(T)_{ст} = \Delta U(T)_{ст} - \Delta U(T)_б$ );



$C_p$  - теплоемкость изучаемого вещества при температуре  $T$ ;  
 $C_{p\text{ст}}$  - теплоемкость стандарта при температуре  $T$ ;  $m$  - масса изучаемого вещества;  $m_{\text{ст}}$  - масса стандарта;  $\mu$  - молекулярная масса изучаемого соединения;  $\mu_{\text{ст}}$  - молекулярная масса стандарта.

В калориметрии общепринятым стандартным веществом для измерения теплоемкости в интервале температур 20...390 К является бензойная кислота. Значения теплоемкости бензойной кислоты в интервале температур 173...373 К приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Зависимость теплоемкости бензойной кислоты от температуры

$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль·К)	$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль·К)	$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль·К)	$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль·К)
170	90,504	225	113,57	275	136,06	325	159,14
175	92,504	230	115,76	280	138,36	330	161,45
180	94,525	235	117,97	285	140,67	335	163,76
185	96,567	240	120,19	290	142,97	340	166,07
190	98,629	245	122,43	295	145,28	345	168,38
195	100,71	250	124,68	298,15	146,73	350	170,69
200	102,81	255	126,94	300	147,59	355	173,00
205	102,93	260	129,21	305	149,90	360	175,31
210	107,06	265	131,48	310	152,21	365	177,61
215	109,21	270	133,77	315	154,52	370	179,93
220	111,38	273,15	135,21	320	156,83	-	-

Необходимые материалы и оборудование: пустая ампула, ампула со стандартным веществом известной массы, ампулы с исследуемыми соединениями известной массы, жидкий азот в качестве хладагента.

По выбору преподавателя студенту предлагается измерить теплоемкость двух - трех соединений, имеющих разную химическую природу. Преподаватель также указывает температурный интервал, в котором следует определять теплоемкость. Выбор соединения ограничивается лишь условием малой летучести вещества в исследуемом интервале температур. Во избежание влияния процессов испарения или сублимации исследуемых соединений ампулы с образцами должны быть запаяны, причем запайвание ампул должно производиться при атмосферном давлении.

## Порядок выполнения работы

Разместить в обеих ячейках калориметра пустые ампулы. Охладить блок калориметра до исходной температуры (примерно на 10 °С ниже начального значения исследуемого температурного интервала), поместить блок в подвешенном состоянии в сосуд Дьюара (который в исходном состоянии должен иметь комнатную температуру), выдерживать блок примерно 3 мин для выравнивания температурных градиентов, плотно закрыть сосуд Дьюара пенопластовой крышкой, включить систему разогрева блока и после этого записать базовую кривую разогрева в координатах  $\dot{Q} - t$ .

По достижении верхнего предела исследуемого температурного интервала отключить систему разогрева блока, все приборы, связанные с калориметром, перевести в неактивное состояние, извлечь пустую ампулу из одной ячейки и поместить в нее ампулу со стандартным веществом. Вынуть блок калориметра из сосуда Дьюара, продуть последний воздухом, для того чтобы последний приобрел комнатную температуру.

После завершения этих операций записать кривую разогрева эталонного соединения при тех же самых условиях, что и базовую кривую разогрева. Тщательно повторяя описанные операции, записать кривые разогрева для исследуемых соединений; ампулы с исследуемыми образцами необходимо размещать в той же ячейке, где размещался стандартный образец.

## Обработка результатов эксперимента

Через каждые 5 К определить по полученным кривым разогрева значения  $\Delta U(T)$  (значения температур, при которых определяют  $\Delta U(T)$ , должны быть одинаковыми для всех кривых). Рассчитать значения теплоемкостей искоемых соединений, используя формулу (2.11) и данные, приведенные в табл. 2.3. Результаты измерений и вычислений представить в виде таблицы, образец которой приведен ниже:

Вещество - ; $\mu_x =$ г/моль; $m_x =$ г Стандарт - ; $\mu_{\text{ст}} =$ г/моль; $m_{\text{ст}} =$ г							
$T$ , К	$\Delta U$ , мВ	$\Delta U$ , мВ	$\Delta U$ , мВ	$\Delta \Delta U$ , мВ	$\Delta \Delta U$ , мВ	$C_{p\text{ст}}$ , Дж/(моль·К)	$C_{p\text{ст}}$ , Дж/(моль·К)

Подобную таблицу необходимо составить для каждого исследованного соединения.



## 2.2. Исследование полиморфных превращений в жидкокристаллических и пластических мезогенах

Цель настоящей работы состоит в ознакомлении студентов с явлением полиморфизма. Суть полиморфизма заключается в способности того или иного соединения существовать в виде нескольких различных по структуре форм, которые носят название полиморфных модификаций. По степени термодинамической стабильности различные полиморфные модификации веществ можно разделить на стабильные, метастабильные и нестабильные. Термодинамически стабильные фазы обладают при данном значении термодинамических параметров (температуры и давления) абсолютной стабильностью, метастабильные фазы не обладают абсолютной стабильностью (т.е. возможен их самопроизвольный переход в более стабильную модификацию), но существует возможность доведения этих фаз до плавления. Нестабильные фазы принципиально не могут быть доведены до плавления, поскольку при наличии в системе определенной степени молекулярной подвижности происходит спонтанный переход их в более термодинамически устойчивые состояния.

Переходы между различными полиморфными модификациями соединения, которые происходят при изменении термодинамических параметров системы, являются фазовыми переходами, они могут носить как обратимый, так и необратимый характер. Поскольку все калориметрические эксперименты мы будем проводить при неизменном давлении, равном атмосферному, можно ограничиться анализом фазовых переходов, происходящих при изменении температуры. Обратимые фазовые переходы могут происходить только между двумя термодинамически стабильными фазами.

В ходе обратимых фазовых переходов нестабильные и метастабильные состояния переходят в более термодинамически стабильные. Это бывает только при повышении температуры, и такие переходы всегда носят экзотермический характер.

Для получения тех или иных полиморфных модификаций вещества используют термодинамические и кинетические характеристики процессов кристаллизации. Одним из основных методов получения нестабильных и метастабильных фаз является быстрое замораживание до низких температур, например до температуры жидкого азота (77 К), с последующим отжигом. Для широкого круга веществ быстрое замораживание приводит к образованию так называемого стеклообразного состояния – твердофазного состояния с "замороженным" ближним по-

рядком, характерным для жидкости. В подобном состоянии может находиться широкий круг веществ, но для разных систем необходимы разные скорости охлаждения. Например, для получения аморфных металлов требуются скорости охлаждения более  $10^6$  К/с, для стеклования органических веществ достаточны существенно меньшие скорости, причем наличие межмолекулярных водородных связей в значительной мере способствует образованию стеклообразного состояния (например, для этилового спирта и ряда других спиртов проблематичным является получение кристаллических образцов).

Еще одним удобным методом формирования тех или иных кристаллических полиморфных модификаций органических соединений является их медленное охлаждение или изотермическая кристаллизация при температуре ниже точки замерзания. Для того чтобы началась кристаллизация, необходимо формирование зародыша кристаллической фазы определенного размера, называемого критическим зародышем.

Жидкие и пластические кристаллы являются уникальными системами, в которых можно легко наблюдать оба типа фазовых переходов.

## 2.3. Построение бинарных фазовых диаграмм основных типов (диаграммы с эвтектикой, непрерывными твердыми растворами, с образованием молекулярного соединения)

Калориметр типа Тиана – Кальве может быть использован для физико-химического анализа, а именно – для построения фазовых диаграмм широкого круга систем. Единственным ограничением является необходимость того, чтобы фазовые переходы изучаемых систем укладывались в рабочий интервал температур прибора 77...373 К. Высокая чувствительность прибора делает возможным изучение фазового состояния систем, в которых один или несколько компонентов являются жидкими кристаллами.

Целью настоящей работы является ознакомление студентов с физико-химическим анализом бинарных систем. В процессе экспериментальной работы и при освоении необходимого теоретического минимума студент должен глубже познакомиться с практическими следствиями из правила фаз Гиббса. В ходе эксперимента он должен самостоятельно построить фазовую диаграмму бинарной системы по выбору преподавателя. Для этого необходимо снять термограммы (кривые разогрева) нескольких (обычно пяти – шести) заранее подготовленных образцов, каждый из которых представляет собой бинарную двухкомпонентную смесь определенного состава с известной массой. Преподаватель также задает температурный интервал, в пределах которого производится запись кривых разогрева того или иного образца. Ско-



рость разогрева образцов во всех случаях должна составлять 2 К/мин. На выбор преподавателя студенту предлагается бинарная система, обладающая фазовой диаграммой одного из пяти типов. Это может быть система с простой эвтектикой (тип I а); система с непрерывными твердыми растворами (тип II); эвтектическая система с наличием ограниченной области твердых растворов (тип I б); система с образованием молекулярного соединения, плавящегося конгруэнтно (тип III а); система с образованием молекулярного соединения, плавящегося инконгруэнтно (тип III б).

В качестве возможного набора систем предлагается использовать следующие (табл. 2.4): I а - нафталин - бензофенон, тип II, тип I б\*, тип III а, тип III б.

Таблица 2.4

Характеристики систем

Система	Тип фазовой диаграммы	Тип и параметры особых точек и линий системы	Температуры и энтальпии плавления индивидуальных компонентов	
			$T$ , К	$\Delta H$ , кДж/моль
I	2	3	4	5
Бензол + нафталин	Эвтектика	$T_{эвт} = 270,2$ К, $x'_{дл} = 0,125$ м.д. нафталина		
Фенол + нафталин		$T_{эвт} = 305$ К, $x'_{дл} = 0,150$ м.д. нафталина		
Азобензол + азоксибензол	Эвтектика с ограниченными твердыми растворами			
$\beta$ -метилнафталин + $\beta$ -хлорнафталин*	Непрерывные твердые растворы			
$p$ -дихлорбензол + $p$ -хлорйодбензол				
Хлорбензол + бромбензол				

Окончание табл. 2.4

I	2	3	4	5
$p$ -толуидин + фенол	Молекулярное соединение, плавящееся конгруэнтно			

\*"Линзообразная" фазовая диаграмма без особых точек.

2.4. Изучение кинетики химических реакций в изотермических условиях

Для широкого круга процессов, происходящих в жидкостях или твердых веществах, кинетику реакций можно изучать по значению теплопоглощения или тепловыделения, определенному из калориметрических кривых. При непрерывном измерении теплового потока, возникающего в ходе химической реакции, получают значение, пропорциональное скорости реакции (непосредственно или после проведения некоторых математических преобразований исходной экспериментальной кривой). Это обуславливает важное преимущество калориметрических методов изучения кинетики химических процессов перед методами, основанными на непрерывном измерении концентрации реагентов, а тем более - перед методами, основанными на "отборе проб". Важной особенностью калориметрических методов является их универсальность, поскольку теплопоглощение или тепловыделение сопровождает практически любой природный процесс. С одной стороны, это обстоятельство является преимуществом, поскольку дает возможность широко использовать калориметрию для кинетических измерений, а с другой - накладывает принципиальные ограничения на объем извлекаемой из эксперимента кинетической информации.

Скорость реакции в изотермических условиях является функцией концентрации реагирующих веществ и зависит от условий проведения опытов (температура, давление и т.д.). Для извлечения кинетических параметров из экспериментально получаемых кривых, по тем или иным соображениям строят формальную кинетическую модель изучаемого процесса, в которой задают функциональную связь скорости процесса с мгновенными концентрациями реагентов, температурой и давлением. При обработке экспериментальной кривой рассчитывают параметры задаваемой модели.

Например, для простой односторонней реакции  $n$ -го порядка



соответствующее кинетическое уравнение записывают в виде

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n, \quad (2.12)$$

где  $C$  - концентрация выбранного убывающего компонента, принимающего участие в реакции к моменту времени  $t$ ;  $k$  - константа скорости;  $n$  - порядок реакции.

Применительно к калориметрии кинетические уравнения для изотермических реакций принято записывать в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n, \quad (2.13)$$

где  $\alpha$  - степень превращения (значение этой величины возрастает с течением реакции от нуля до единицы).

Для связи степени превращения с величинами, измеряемыми по экспериментальной калориметрической кривой, используют следующие соотношения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \dot{Q} \cdot \frac{1}{\Delta H_r}, \quad (2.14)$$

$$1 - \alpha = \frac{\Delta H_i(t)}{\Delta H_r}, \quad (2.15)$$

где  $\dot{Q}$  - мгновенная скорость тепловыделения (теплопоглощения), регистрируемая калориметром;  $\Delta H_r$  - общая энтальпия процесса (значения определяют интегрированием экспериментальной кривой от начального момента до полного окончания процесса);  $\Delta H_i(t)$  - частичная энтальпия процесса, определяемая как теплота, выделяемая в реакции начиная с момента времени  $t$  (значения определяют интегрированием соответствующей части экспериментальной кривой).

Логарифмируя уравнение (2.13), получают выражение, удобное для определения  $n$ :

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln k + n \cdot \ln (1 - \alpha), \quad (2.16)$$

или, используя соотношения (2.14) и (2.15), находят

$$\ln \left[ \dot{Q} \cdot \frac{1}{\Delta H_r} \right] = \ln k + n \cdot \ln \left[ \frac{\Delta H_i(t)}{\Delta H_r} \right]. \quad (2.17)$$

Из уравнения (2.17) легко определить искомые кинетические параметры  $n$  и  $k$ ; для этого по экспериментальным данным строят график в координатах  $\ln [\dot{Q} / \Delta H_r]$  от  $\ln [\Delta H_i / \Delta H_r]$ , где по оси  $y$  определяют  $\ln k$ , а по тангенсу угла наклона к оси  $x$  - значение  $n$ .

Константа скорости химической реакции  $k$  зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad \text{или} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (2.18)$$

Для определения величины  $E$ , называемой энергией активации процесса, необходимо определить значение констант скорости по крайней мере для двух температур. При расчете значений  $E$  и  $k_0$  строят график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ , представляющий собой прямую. По наклону ее к оси  $x$  определяют энергию активации  $E$ , а по точке пересечения с осью  $y$  - значение  $\ln k_0$ .

При изотермическом методе определения кинетических констант возникают трудности, которые заключаются в выборе способа инициирования изучаемой реакции при задаваемой постоянной температуре опыта. Необходимо термостатировать блок калориметра при заданной температуре так, чтобы базовая линия прибора была неизменной во времени, а затем каким-нибудь способом привести в соприкосновение исходные реактивы и выразить ход этой реакции в виде кривой тепловыделения, по которой можно рассчитать кинетические параметры.

Самый простой метод инициирования реакции в изотермическом режиме состоит в том, что блок калориметра термостатируют при температуре опыта до достижения неизменной во времени базовой линии, а затем в одну из термоаналитических ячеек прибора быстро помещают исследуемый образец. Пик кривой, соответствующий реакции, записывают после достижения стабилизации базовой линии. Такой способ инициирования является единственно возможным в случае исследования реакции с участием одного компонента (это могут быть реакции разложения, полимеризации, изомеризации и т.д.). Существенным недостатком данного метода является невозможность точно определить время начала реакции, если индукционный период процесса меньше времени термостатирования образца, называемого "мертвым временем". Индукционный период характерен для реакций полимеризации и для реакций с участием твердых тел. Как правило, продолжительность индукционного периода уменьшается с ростом температуры. Реакции

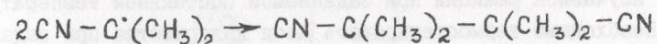
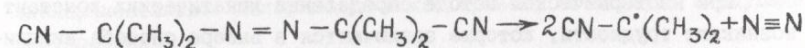


разложения и изомеризации веществ, находящихся в растворенном состоянии, проходят без индукционного периода. В случае безиндукционных процессов, при условии, что "мертвое время" становится сравнимым с характерным временем реакции, погрешности кинетических измерений могут быть велики. В этом случае удобнее применять не-изотермический режим разогрева.

В случае, когда для инициирования реакции необходимо смешение двух реагентов, становится возможным применение вспомогательных устройств, позволяющих предварительно термостатировать реагенты по отдельности непосредственно в термоаналитической ячейке и только после этого их перемешивать.

В качестве модельных реакций, демонстрирующих возможности калориметрических методов в изучении кинетики химических реакций, для практической работы предлагаются следующие процессы.

1. Термическое разложение азобизобутиронитрила (АИБН) в растворе:

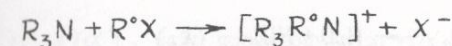


Данный процесс широко используют для инициирования радикальной полимеризации, поскольку на начальной стадии процесса при распаде исходного соединения образуется радикальная пара, при диффузионном разделении которой в растворе появляются свободные радикалы, способные вызвать рост полимерной цепи. Кроме того, эта реакция проходит в сравнительно мягких условиях - разложение АИБН становится заметным уже при температуре 50 °C.

Данный процесс представляет собой химическую реакцию первого порядка, поскольку его лимитирующей стадией является мономолекулярное разложение АИБН на молекулярный азот и два радикала. Последующая бимолекулярная рекомбинация радикалов является быстрой, диффузионно-контролируемой реакцией. Кинетика этого процесса хорошо изучена для широкого круга систем, в частности, для бензола зависимость константы скорости этой реакции от температуры имеет вид

$$\lg k(k, \text{с}^{-1}) = 15,00 - 127/\Theta; \quad \Theta = \ln 10 \cdot R \cdot T$$

2. Реакция образования четвертичных аммониевых солей (реакция Меншуткина):



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$  (в качестве амина способен выступать также пиридин -  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и родственные соединения),  $\text{R}^+ = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .



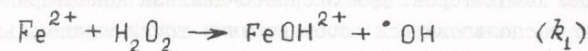
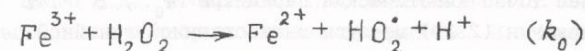
Исследование процессов данного типа сыграло большую роль в создании и экспериментальной проверке теоретических модельных представлений в химической кинетике. Реакция Меншуткина является примером элементарной химической реакции, характеризующейся сравнительно малой энергией и большой энтропией активации. В рамках теории столкновений большая энтропия активации означает малость стерического фактора реакции. Кроме того, поскольку в результате процесса из двух неионогенов (алкилгалогенида и амина) образуется ионогенное соединение - четвертичная аммониевая соль, кинетика реакции Меншуткина оказывается чрезвычайно чувствительной к диэлектрическим свойствам среды. В зависимости от растворителя константа скорости одной и той же реакции при комнатной температуре может меняться на три порядка.

В первом приближении зависимость константы скорости реакции Меншуткина от диэлектрической проницаемости среды определяется уравнением Керквуда:

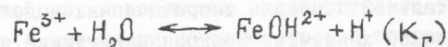
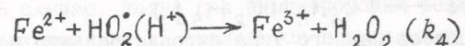
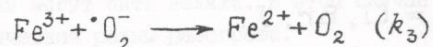
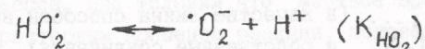
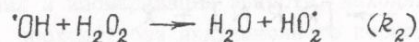
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2 \cdot \epsilon + 1} \cdot \left( \frac{\mu_a^2}{r_a^3} + \frac{\mu_b^2}{r_b^3} - \frac{\mu_{ab}^2}{r_{ab}^3} \right),$$

где  $k_0$  - константа скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью;  $\epsilon = 1$ ;  $\mu_a, \mu_b, \mu_{ab}$  - дипольные моменты молекул реагентов и переходного состояния реакции присоединения соответственно;  $r_a, r_b, r_{ab}$  - радиусы молекул реагентов и переходного состояния реакции соответственно.

3. Каталитическое разложение перекиси водорода под действием ионов переходных металлов:







$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2 \cdot \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2 \cdot \sqrt{\frac{k_0 \cdot k_1 \cdot k_3 \cdot K_{\text{HO}_2}}{k_4}} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0}{[\text{H}^+] + K_r}$$

## 2.5. Изучение кинетики химических реакций в неизотермических условиях

Суть неизотермического метода заключается в записи калориметрической кривой в условиях программируемого (как правило, линейного) повышения температуры калориметрического блока. В таком случае калориметрическую кривую можно рассматривать как обобщенную, заменяющую ряд изотермических кривых, полученных в температурном интервале реакции изучаемого вещества:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T(t)}\right) (1-\alpha)^n \quad (2.19)$$

$$\ln\left[\dot{Q}(t) \cdot \frac{1}{\Delta H_r}\right] = \ln k_0 - \frac{E}{R \cdot T(t)} + n \cdot \ln\left[\frac{\Delta H_i(t)}{\Delta H_r}\right] \quad (2.20)$$

или

$$Z(t) = A + B \cdot X(t) + C \cdot Y(t)$$

Наиболее точно кинетические параметры  $k_0$ ,  $E$ ,  $n$  определяют из уравнения (2.20) методом множественной линейной регрессии с применением компьютеров. Для экспресс-анализа неизотермической кривой можно воспользоваться особенностями точки максимальной скорости реакции. В наиболее общем виде кинетическое уравнение, используемое для кинетического анализа, представляется так:  $d\alpha/dt =$

$= k[T(t)] \cdot f(\alpha)$ . Взяв производную от  $d\alpha/dt \sim Q$  по времени и приравняв ее нулю, получают

$$\frac{dk}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \cdot f(\alpha) + k \cdot \frac{df}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = 0$$

$$\frac{dT}{dt} \cdot \frac{d \ln k}{dT} = - \frac{d \ln f}{d\alpha} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$$

$$B \cdot \frac{E}{R \cdot T_{\max}^2} = \frac{n}{1 - \alpha_{\max}} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$$

$$\frac{E}{n} = \frac{R \cdot T_{\max}^2}{B \cdot (1 - \alpha_{\max})} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot (1-\alpha)^n \cdot \alpha^m \cdot [-\ln(1-\alpha)]^p$$

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэндландт У. Термические методы анализа: Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
2. Хемингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика: Пер. с англ., М.: Химия, 1989.
3. Шестаков Я. Теория термического анализа: Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
4. Олейник Б.Н. Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973.
5. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: Изд-во МГУ, 1996.
7. Киселева И.А., Огородова Л.П. Термохимия минералов и неорганических материалов. М.: Науч. мир, 1997.
8. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981.



9. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия: Пер. с англ., М.: ИЛ, 1963.
10. Каган Д.Н. Исследование термодинамических свойств веществ методами адиабатической калориметрии. М., 1982.
11. Анатичук Л.И., Лусте О.Я. Микрокалориметрия. Львов, 1981.
12. Гордов А.Н., Жагулло О.М., Иванова А.Г. Основы температурных измерений. М.: Энергоатомиздат, 1992.
13. Киттель Ч. Статическая термодинамика: Пер. с англ. М.: Наука, 1977.
14. Полтораки О.М. Лекции по химической термодинамике. М.: Высш. шк., 1971.
15. Смородинский Я.А. Температура. М.: Наука, 1987. (Сер. "Библиотечка "Квант" ").
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
17. Бенсон С. Термохимическая кинетика: Пер. с англ. М.: Мир, 1971.
18. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
19. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978.
20. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
21. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Пер. с англ., М.: Мир, 1989.
22. Рид Р.С., Праусниц Ж.М., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
23. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968.