

Федеральное агентство по образованию  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»  
Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр  
«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и  
математическое обеспечение»

К.В. Кирьянов

## Калориметрические методы исследования

Учебно-методические материалы по программе повышения  
квалификации *«Современные методы исследования новых  
материалов электроники и оптоэлектроники для  
информационно-телекоммуникационных систем»*

Нижний Новгород  
2007

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках  
инновационной образовательной программы ННГУ: Образовательно-  
научный центр «Информационно-телекоммуникационные  
системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Кириянов К.В. Калориметрические методы исследования. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2007, 76 с.

Основной целью учебно-методического пособия явилось стремление помочь читателю найти оптимальный путь по экспериментальному определению требуемой калориметрической величины, который был бы наименее трудоёмким и обеспечивал бы достаточную точность результатов, используя при этом уже хорошо апробированные и детально разработанные аппаратуру и способы измерений.

Большое число работ по калориметрии связано с проблемами материалов электроники и оптоэлектроники. Калориметрические измерения твердых тел позволяют исследовать кинетику релаксации структурных дефектов, характеризующих такие важные свойства, как прочность, радиационная стойкость, подвижность носителей заряда, электро- и теплопроводность. Накоплен определенный опыт использования калориметрии для изучения физических процессов на поверхности твердых тел. Калориметрические методы позволили провести физические исследования термодинамики фотоэлектрических явлений в полупроводниках и безизлучательной релаксации триплетных уровней органических молекул после импульсного фотовозбуждения, что способствовало созданию эффективного метода исследования фотолюминесценции.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Общие сведения о калориметрии	5
1.1. Классификация и устройство калориметров	5
1.2. Градуировка калориметра	10
1.3. Проведение и расчет опыта в калориметре с переменной температурой	17
1.4. Единицы измерения теплоты	21
Глава 2. Калориметрия сгорания	24
2.1. Калориметр сжигания Диккинсона	24
2.2. Подготовка и проведение опыта	27
2.3. Условия проведения опытов и вычисление результатов	28
Глава 3. Особенности калориметрии неорганических веществ	33
3.1. Общие положения	33
3.2. Измерения теплот реакций между твердым (жидким) и газообразным веществами	36
3.2.1. Калориметрия реакций окисления неметаллов	38
3.2.2. Калориметрия реакций окисления металлов	39
3.2.3. Калориметрия реакций окисления неорганических соединений	40
3.2.4. Калориметрия реакций хлорирования веществ	43
3.2.5. Калориметрия реакций фторирования веществ	44
3.2.6. Калориметрия реакций взаимодействия веществ с водородом, азотом и другими газами	46
3.3. Измерение теплот реакций между твердыми веществами и разложения твердых веществ	47
3.4. Калориметрия реакций, протекающих в жидкой среде	48
3.5. Аппаратура и методика измерений	50
Глава 4. Дифференциальная сканирующая калориметрия	52
Глава 5. Микрокалориметрия	56
5.1. Общие сведения и теория метода	56
5.2. Конструкция микрокалориметра и его особенности	60
Глава 6. Области применения микрокалориметрии	66
6.1. Микрокалориметрия в физических исследованиях	66
6.2. Микрокалориметрия в химических исследованиях	69
6.3. Микрокалориметрии в медицине и биологии	70
Литература	76

## ВВЕДЕНИЕ

Почти все процессы, наблюдаемые в природе, связаны с превращением энергии – выделением или поглощением тепла. Знания в этой области позволяют лучше понять строение молекул, тепловые эффекты физических процессов или химических реакций, многие биологические явления, оптимизировать производственные процессы и, учитывая энтропию, выявить условия химических равновесий. Информация о значениях тепловых эффектов и о характере их протекания является одной из основных как в практике научных исследований, так и при оптимизации или контроле многочисленных производственных технологических процессов.

Изучение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов является задачей термохимии – одного из разделов химической термодинамики. Основным экспериментальным методом в термохимии, с помощью которого измеряются тепловые эффекты, является калориметрия. Калориметрия – это совокупность методов и средств измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы.

Большое число работ по калориметрии связано с проблемами физики твердого тела. Результаты калориметрических исследований позволяют изучать полную термодинамическую характеристику интересующего нас явления и делать более категоричные выводы и предсказания. Характерно, что термодинамический подход широко заинтересовал, также и биологов, все более внедряющих точные методы при исследовании процессов в живых организмах

Общее число надежно определенных термодинамических характеристик в настоящее время невелико и не может обеспечить решение большого и быстро возрастающего числа задач, возникающих в науке и промышленности. Поэтому для получения термодинамических данных приходится прибегать к их экспериментальному определению. Однако выбор наиболее рационального пути измерения термодинамических свойств веществ часто бывает сложен. С одной стороны, для этого надо хорошо знать возможности конкретных калориметрических методов, а с другой стороны, тщательно изучать химические и физико-химические свойства веществ, подлежащих изучению. Основной задачей учебно-методического пособия является ознакомление читателей с аппаратурой и основными калориметрическими методиками, используемыми для получения термодинамических данных.

# ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАЛОРИМЕТРИИ

## 1.1. Классификация и устройство калориметров

Применяемые в калориметрии методы измерений и аппаратура необычайно разнообразны, поскольку подход к решению калориметрических задач диктуется исследуемым процессом и условиями его проведения. Определение количества теплоты выделившейся (или поглотившейся) в том или ином процессе, проводят в специальном приборе – калориметре. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется все тепло, подлежащее измерению, называют калориметрической системой. Калориметрические измерения, как правило, состоят в наблюдении за изменением температуры калориметрической системы во время опыта. Часто в целях сокращения термин «калориметрическая система» условно заменяют термином «калориметр», который, таким образом, употребляется в двух смыслах.

Создание полной классификации калориметров вряд ли возможно ввиду многообразия, как приборов, так и калориметрических методов. Поэтому основы калориметрии излагают, обычно рассматривая наиболее типичные и распространенные калориметры [1-3]. Их часто различают по назначению, рабочему интервалу температур, числу реакционных камер и т.д.

Собственно калориметр, как правило, означает сосуд, в котором происходят измеряемые тепловые явления. Выделяющаяся или поглощающаяся в этом сосуде теплота вызывает изменение температуры калориметра, вследствие чего возникает теплообмен с внешней средой. Теплообмен имеет место между поверхностью калориметрического сосуда (внутренней оболочкой) и поверхностью полости (внешней оболочкой), в которой помещен этот сосуд. Тепловой поток  $W$ , который устанавливается между обеими оболочками, тем больше, чем больше разность температур  $\Delta T$  и чем больше теплопроводность  $\Lambda$  среды, их разделяющей.

При постоянном температурном режиме

$$W = \Lambda \cdot \Delta T$$

В этом уравнении, напоминающем закон Ома,  $\Lambda$  представляет основную характеристику используемого прибора и может служить для классификации различных типов калориметров. Именно тепловые условия работы калориметров являются общим признаком их классификации.

С этой точки зрения и исходя из анализа работ по калориметрии и микрокалориметрии, наиболее распространена следующая классификация калориметров [4,5]: адиабатические, изотермические (с постоянной температурой), диатермические (с переменной температурой), теплопроводящие и проточные (по тепловым условиям измерений и взаимодействию реакционной камеры с внешней средой).

**В адиабатических калориметрах** теплообмен реакционной камеры (калориметрической системы) с окружающей средой отсутствует (или он минимален), т. е.  $\Lambda \cong 0$ . В этом случае внутренняя и внешняя оболочки отделены друг от друга почти совершенным термическим изолятором, так что калориметр является не проницаемым для тепла. В этих условиях теплота  $Q$  выделяемая в калориметре с начала опыта, практически вся идет на нагревание его содержимого. В конце опыта температура калориметра становится выше начальной на  $\Delta T$  и  $Q = C \cdot \Delta T$ , где  $C$  — теплоемкость калориметра. Такой прибор является интегратором, суммирующим все количество теплоты, выделяющееся в нем в ходе опыта: теплоту реакции, механического перемешивания, испарения и т.д. Для обеспечения условий минимального теплообмена пространство между реакционной камерой и внешней оболочкой калориметра вакуумируют. При этом наиболее эффективно использование одного или нескольких охватывающих калориметрическую систему экранов, температура которых в процессе измерения поддерживается равной температуре внешней поверхности калориметрической системы. Равенство температур обеспечивается терморегулятором с датчиком разности температур и электрическим нагревателем. Практически адиабатические оболочки могут быть представлены сосудами Дьюара, применяемыми главным образом при температурах ниже окружающей. Однако они не могут быть использованы для опытов, продолжительность которых имеет порядок нескольких часов; к тому же теплоемкость сосудов Дьюара плохо определяется, так как она зависит от продолжительности опыта.

Адиабатический метод, предложенный впервые французским ученым Персоном (1849), был введен в практику Ричардсом (1905) и в настоящее время широко применяется. Однако адиабатические калориметры обладают относительно большой инерцией и функционируют при температуре, меняющейся в течение опыта. Изучаемый объект, будь то химический или живой, находится, следовательно, в экспериментальных условиях, меняющихся во время производимых операций. В результате трудно вывести действительный ритм тепловыделения для постоянных условий.

**В изотермических калориметрах** теплопроводность калориметра Лочень велика и теплота не аккумулируется в калориметре, а быстро переходит во внешнюю среду. Разность температур  $\Delta T$  здесь всегда очень мала. Её измерение очень затруднено и неточно. Она представляет к тому же мало интереса. В этом методе требуется уже не термометр, а прибор для измерения величины, пропорциональной потоку выделяемой теплоты. О количестве теплоты изотермических калориметрах судят по количеству вещества, изменившего свое агрегатное состояние (плавящееся твердое тело или испаряющаяся жидкость).

Изотермические калориметры часто применяют для определения тепловых эффектов длительных процессов и имеют специфическое назначение. В калориметрии к этой категории принято относить калориметры, в которых мерой энергии является количество вещества, изменившего агрегатное состояние (например, "ледяной" калориметр Бунзена) [1, 2]. Однако, к этому же типу можно отнести и такие калориметры, в которых эндотермический тепловой эффект компенсируют электрической энергией, а экзотермический — эффектом Пельтье (рис. 1а).

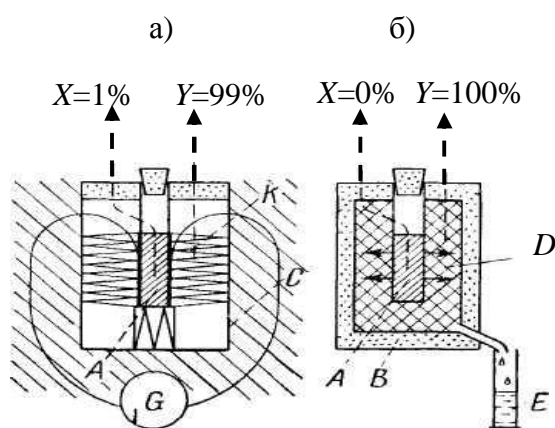


Рис. 1. Схема различных типов калориметров: а) — теплопроводящий калориметр Тиана-Кальве. Наибольшая часть выделившейся теплоты выводится из зоны *A* к внешней оболочке по термопарам, которые окружают калориметрический сосуд. Измеряют термоэлектродвижущую силу термобатарей, пропорциональную теряемой тепловой мощности. б) — калориметр изотермический. Вся теплота, выделившаяся в калориметре, используется для плавления определенного количества легко плавящегося вещества. Образующуюся в результате плавления жидкость собирают и взвешивают. *A* — зона выделения теплоты; *B* — изолирующие части; *C* — внешний блок, хорошо проводящий тепло; *D* — лед или другое легко плавящееся вещество; *K* — термопары, связанные с гальванометром *G*; *E* —

градуированная пробирка;  $X$  — часть теплоты, оставшаяся в калориметрической камере;  $Y$  — часть теплоты, рассеиваемая во внешнюю среду.

Ледяной калориметр Бунзена — наиболее совершенный тип изотермического калориметра. На рис. 1б изображен изотермический прибор типа ледяного калориметра Бунзена. В этом приборе определяют вес льда, тающего в калориметре под влиянием теплоты изучаемого процесса. По весу льда, растаявшего с начала опыта, определяют, после соответствующих пересчетов, общее количество выделившейся теплоты  $Q$ . Прибор функционирует в этих условиях и как интегратор, давая  $Q$  в функции времени  $\tau$ . Лед, используемый в аппарате Бунзена, может быть заменен каким-либо другим легко плавящимся веществом, если необходимо производить опыты при температурах, отличных от  $0^\circ\text{C}$ . Так в изотермическом калориметре типа Метьюза теплота  $Q$ , выделяемая в калориметре, определяется по массе четыреххлористого углерода, испарившегося при его нормальной температуре кипения  $T_{\text{boil}}^\circ = 349.66 \pm 0.05 \text{ K}$ . В приборах типа Юнкерса используют поток воды в системе цилиндрических коаксиальных перегородок (в лабиринте), предназначенных для поглощения выделяемой в калориметре теплоты. При этом измеряют разность температуры между входящей и выходящей водой.

К сожалению, калориметры типа Бунзена, Метьюза или Юнкерса очень сложны в обращении. К тому же проточные калориметры не удовлетворяют требованиям нулевого метода и нуждаются в двойном контроле: расхода жидкости и разности двух температур, и лишь приблизительно изотермичны. Кроме того изотермические или полуизотермические калориметры проявляют слишком большую термическую инертность, недопустимую в приборах-осциллографах, которые должны обеспечить надежность в измерениях выделяющейся теплоты. Действительно, плавление льда происходит медленно, а равновесие, устанавливающееся в проточном методе, происходит лишь с очень большим запаздыванием.

***В диатермических (с переменной температурой) калориметрах*** количество теплоты определяется по изменению температуры калориметрической системы. Здесь калориметрический сосуд или блок обычно размещают в гнезде, которое находится в среде с регулируемой температурой, или же окружают калориметрическую систему регулируемыми экранами. Окружающие калориметрическую систему устройства образуют оболочку калориметра. По режиму проведения измерений калориметры переменной температуры можно разделить на калориметры с изотермической оболочкой



(«изопериболические») и калориметры с адиабатической оболочкой. Способ учета теплообмена калориметра с окружающей средой всецело определяется режимом проведения измерений.

К этому типу можно отнести кондуктивные микрокалориметры, в которых между реакционной камерой и термостатом (окружающей средой) размещено вещество с известным коэффициентом теплопроводности или датчики, равномерно охватывающие реакционную камеру.

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

**Теплопроводящие калориметры или калориметры Кальве** также принято рассматривать как особый тип калориметров. В них реакционные камеры (две или три) окружены дифференциально включенными измерительными термобатареями (рис. 1а). Действие калориметра основано на измерении термоэлектродвижущей силы, возникающей в термобатарее при прохождении через неё теплового потока от реакционной камеры к массивному металлическому калориметрическому блоку термостата калориметра или наоборот. Температура калориметрической реакционной камеры при этом незначительно изменяется, однако эти калориметры нельзя назвать диатермическими или строго изотермическими. Поэтому калориметры подобного типа называют ещё калориметрами теплового потока [6]. При компенсации экзотермического теплового эффекта теплотой Пельтье они принимают общие черты с калориметрами постоянной температуры. Тем не менее, и в этом случае им свойственна принципиальная особенность, характерная только для этого типа приборов: некомпенсированную теплотой Пельтье часть выделяемой энергии находят в них путем измерения мощности теплового потока, возникающего между рабочей ячейкой и внешней оболочкой.

**В проточных калориметрах** (как правило, ими являются микрокалориметры) тепловой эффект определяется по известным удельной теплоёмкости и массе газа или жидкости, уносящих тепло из реакционной камеры, их разогреву или охлаждению при теплообмене.

Приведенное выше краткое описание основных типов калориметров является, конечно, далеко не полным, но все же дает общее представление о наиболее распространенной

калориметрической аппаратуре. Более подробное описание некоторых типов калориметров можно найти в книгах [1– 6].

Специфика научных термохимических исследований такова, что наиболее распространенными в лабораторной практике до сих пор остаются калориметры с переменной температурой [3]. Существуют различные типы калориметров переменной температуры, отличающиеся конструкцией, способом измерений, назначением и т.д.

В жидкостных калориметрах основной частью является калориметрический сосуд, наполненный жидкостью, в который помещают реакционную камеру для проведения исследуемого процесса. В качестве калориметрической жидкости обычно служит чистая вода, если измерения проводят в области комнатных температур. Но нередко применяют водные растворы или органические жидкости.

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

Как жидкостные, так и массивные калориметры могут быть двойными, или дифференциальными. В двойных калориметрах один из калориметрических сосудов (или блоков) используют для проведения в нем изучаемого процесса, а второй, идентичный ему, сосуд служит для сравнения известного и неизвестного количества энергии. Например, в рабочей калориметрической системе проводят химическую реакцию, а другую систему с таким же энергетическим эквивалентом нагревают электрическим током, добиваясь одинаковой скорости нагрева.

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

## **1.2. Градуировка калориметра**

Градуировка калориметра состоит в установлении соотношения между количеством энергии, полученной калориметрической системой, и вызванным этим изменением ее состояния (чаще всего температуры, реже — массы, объема и т.д.). Ниже рассмотрены примеры градуировки некоторых типов калориметров. Особое внимание уделено градуировке калориметров переменной температуры ввиду их широкого распространения.