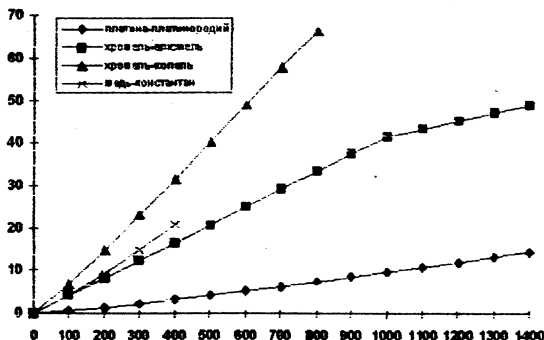


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО РЫБОЛОВСТВУ
АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической,
биологической и
физколлоидной химии

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания к изучению темы: “Дифференциальный термический анализ” для студентов специальности 250400 “Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов”.



АСТРАХАНЬ - 1997

Автор: кандидат химических наук, доцент кафедры органической, биологической и физколлоидной химии
Коляда Сергей Анатольевич.

Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании кафедры органической, биологической и физколлоидной химии
9 июня 1997 г. протокол N10.

Рецензент: кандидат технических наук, доцент кафедры переработки нефти и газа **Каратун Ольга Николаевна.**

1. ТЕМПЕРАТУРА . МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРАКТИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР.

Опыт показывает, что если две системы **A** и **B** привести в тепловой контакт, то, со временем в результате теплообмена (обмена энергией) обе системы приходят в равновесное состояние. Кроме того, если имеется третья система **C**, находящаяся в равновесии с системой **A**, то системы **B** и **C** так же находятся в состоянии равновесия, следовательно имеется некоторый параметр t , одинаковый у систем, находящихся в состоянии теплового равновесия . Эта величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы , имеющая одно и то же значение у всех частей сложной системы, независимо от числа частиц в них и определяемая внешними параметрами и энергией, относящимися к каждой части системы, называется температурой.

Такое определение температуры не дает непосредственных путей построения температурной шкалы и не представляет возможным создать эталон температуры. Задача построения шкалы может быть решена путем измерения некоторого свойства тела, находящегося в тепловом равновесии с контролируемой системой . Свойство и вид тела должны быть выбраны по соглашению. По соглашению выбирается и нулевая точка.

Термодинамическая шкала температур строится от абсолютного нуля (минимально возможная температура), а температура тройной точки воды (равновесия $\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{жид})}$ - $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$) принята за 273,16 К. Для упрощения использования этой шкалы принята Международная практическая температурная шкала (МПТШ). МПТШ определила 1 Кельвин (1К) как $1/273,16$ термодинамической температуры тройной точки воды. Далее было установлено равенство единиц 1°C и 1К. Одновременно для тройной точки воды принята температура $0,01^\circ\text{C}$. Таким образом, между МПТШ и шкалой Цельсия установлено соотношение $T = t^\circ\text{C} + 273,15$.

МПТШ основана на 11 воспроизводимых температурных состояниях (табл. 1). В интервале между этими точками значения температуры основываются на показаниях эталонных термометров и рассчитывается по специально оговоренным уравнениям, устанавливающих связь между показаниями эталонных термометров и Международной практической температурной шкалой. В области от 13,81 К до 903,89 К в качестве эталонного термометра принят платиновый термометр сопротивления. Зависимость сопротивления от температуры описывается полиномами четвертой степени. В области 903,89 К до 1337,58 К эталонным термометром является платино-платинородиевая термопара. Зависимость термо-ЭДС от температуры описывается уравнением второй степени. Выше 1337,58 К температура определяется спектральным пирометром в соответствии с уравнением Планка. Область ниже 13,81 К в МПШТ не определена. Тем не менее эти температуры воспроизводятся и измеряются. Для этой области существуют отдельные эталоны. Кроме 11 определяющих точек существует большое количество вторичных. Часть из них приведена в табл. 1.

Следует помнить, что даже определяющие точки не могут быть воспроизведены с любой точностью. На сегодняшний день МПШТ воспроизводится со следующими ошибками (табл. 2).

Таким образом, температура - это не то, что показывает термометр. Температуру тела можно определить только сравнивая ее с температурами других тел. Для этих целей используют термометры различных конструкций (термосопротивления; термопары; пирометры; ртутные, спиртовые, газовые термометры и т.д.). Перед измерением термометр калибруют по реперным точкам Международной практической температурной шкалы. Погрешность измерения температуры зависит от конструкции термометра и степени достижения теплового равновесия между термометром и объектом измерения. В любом случае погрешность определения не может быть меньше, чем ошибка воспроизведения реперных точек, по которым калибровался термометр.

Таблица 1. Определяющие точки Международной практической шкалы температур. (Точки, не помеченные звездочкой, принадлежат к числу вторичных постоянных точек шкалы.)

Определяющие точки	T, К	T, °C	P, н/м ²
* Тройная точка водорода	13,81	-259,84	-
* Точка кипения водорода	17,042	-256,108	33330.6
* Точка кипения водорода	20,28	-252,87	101325
* Точка кипения неона	27,102	-246,048	101325
* Тройная точка кислорода	54,361	-218,789	-
* Точка кипения кислорода	90,188	-182,962	101325
Точка плавления льда	273,15	0,00	101325
* Тройная точка воды	273,16	0,01	-
Точка превращения Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	305,53	32,38	101325
* Точка кипения воды	373,15	100	101325
Тройная точка бензойной кислоты	395,51	122,36	-
Точка затвердения олова	505,06	231,91	-
Точка затвердения кадмия	594,18	321,03	-
Точка затвердения свинца	600,45	327,3	-
* Точка затвердения цинка	629,73	419,58	101325
Точка затвердения алюминия	932,3	660,1	-
* Точка затвердения серебра	1235,08	961,93	101325
* Точка затвердения золота	1337,58	1064,43	101325
Точка затвердения никеля	1726	1453	-
Точка затвердения родия	2233	1960	-
Точка затвердения вольфрама	3653	3380	-

Таблица 2. Точность воспроизведения МПШТ.

Температура, К	1	10	100	273,15	800	1500	4000
Относ. погр., %	3·10 ⁻³	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³

2. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОПАР.

При контакте двух металлов на границе раздела фаз обязательно возникает контактная разность потенциалов. Причина этого явления - различие энергии электронов у различных материалов. Электроны переносятся на более низкие энергетические уровни, например из материала А в материал Б (рис. 1). В результате зона контакта со стороны материала Б заряжается отрицательно, а со стороны материала А - положительно. Возникающая разность потенциалов препятствует дальнейшей перекачке электронов из материала А в материал Б. Контактная разность потенциалов будет тем выше, чем больше различие в энергиях электронов в материалах и зависит от температуры, т.к. энергетические уровни электронов в металлах изменяются с изменением температуры.

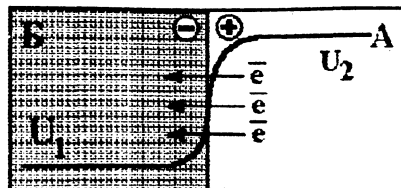


Рис.1. Контактная разность потенциалов.

В связи с вышеизложенным появляется соблазн использовать температурную зависимость контактной разности потенциалов (ϵ) для практического измерения температуры, предварительно определив зависимость $\epsilon = f(T)$. Однако все не так просто. Подключение любого прибора для измерения разности потенциалов приведет к появлению новых контактов и, следовательно, новых разностей потенциалов. Рассмотрим ситуацию подробнее.

Если соединить два проводника в двух точках. (рис. 2а), то появляется две разности потенциалов ϵ_1 и ϵ_2 . Они равны по величине, если равны температуры спаев и противоположны по направлению. Их сумма равна нулю.

Если соединить три проводника, как это показано на рис. 2б, ситуация принципиально не изменится. В этом случае получим две пары контактов. Если их температуры равны, $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\epsilon_3 = \epsilon_4$. Сумма всех потенциалов равна нулю.

Можно показать, что при любом порядке подключения любого числа проводников в замкнутый контур сумма всех контактных разностей потенциалов равна нулю (при условии равенства температур контактов). Изменение порядка соединения трех проводников (рис. 2б и рис. 2в) ничего не меняет.

Таким образом, при подключении прибора к спаю металлов Me_1 и Me_2 показания прибора будут нулевыми при условии равенства температур всех контактов. Прибор выполнит роль металла 3 (рис. 3б), замкнув проводники в цикл. Из этого следует, что измерять контактную разность потенциалов принципиально невозможно. Правда, нет худа без добра - наличие большого числа контактов в измерительной аппаратуре не приводит к появлению погрешностей, связанных с контактными разностями потенциалов. Т.е. замена

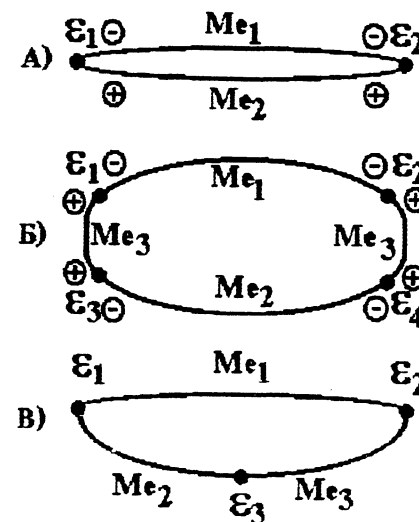


Рис.2. Контактная разность потенциалов в замкнутом контуре.

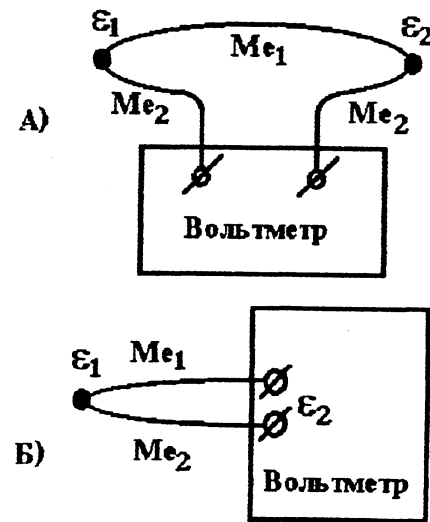


Рис.3. Дифференциальная (а) и простая (б) термопары.

медного подводящего проводника на алюминиевый, или любой другой равным счетом ничего не меняет (если, конечно, контакт надежен).

Наличие контактов в измерительных приборах не так безобидно. Контактной разностью потенциалов можно пренебречь только при условии равенства температур всех контактов. Как правило, температуры контактов различаются. В измерениях не требующих высокой точности контактной разностью потенциалов пренебрегают. В точных измерениях вносят поправки.

Тем не менее, использовать температурную зависимость контактной разности потенциалов для измерения температуры можно. Если температуры спаев не равны (рис. 3а), то $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ и вольтметр покажет наличие разности потенциалов $\Delta E = \epsilon_1 - \epsilon_2$.

Измеряя разность потенциалов ΔE , с помощью схемы, приведенной на рис. 3а можно регистрировать разность температур между спаями (а не абсолютное значение температуры!). Такая схема носит название "дифференциальная термопара". Термопара - специально приготовленный для измерения температуры спай двух проводников. В дифференциальной термопаре спая два. Ее ЭДС определяется разностью контактных разностей потенциалов. Отсюда и название - дифференциальная. Контактной разностью потенциалов на клеммах прибора можно пренебречь, т. к. температуры клемм практически одинаковы, и возникающие на клеммах контактные разности потенциалов компенсируют друг друга.

Если один из спаев дифференциальной термопары (например, первый) поместить в термостат (назовем этот спай "холодным"), то показания вольтметра зависят только от температуры другого спая (назовем его "горячим"). Термины "холодный" и "горячий" указывают не на температуру спаев, а лишь на то что температура "холодного" постоянна, а температура "горячего" изменяется. Если температура "горячего" и "холодного" спая равны, вольтметр покажет нуль, если "горячий" теплее "холодного", показания вольтметра положительны, если наоборот - отрицательны.

Удобнее всего "холодный" спай поместить в сосуд с таящим льдом. Тогда точка отсчета $t = 0^\circ\text{C}$. Теперь необходимо определить термо-ЭДС (E_t) при нескольких температурах "горячего" спая и построить калибровочный график $E_t = f(T^\circ\text{C})$ (рис 4). Для измерения температуры достаточно опустить "горячий" конец в изучаемый объект, измерить термо - ЭДС и определить температуру по графику.

Следует помнить, что знак термо - ЭДС будет зависеть от того, к какой клемме прибора ("+" или "-") подключен горячий спай. Обычно термопару подключают так, чтобы увеличению температуры "горячего" спая соответствовал рост термо - ЭДС.

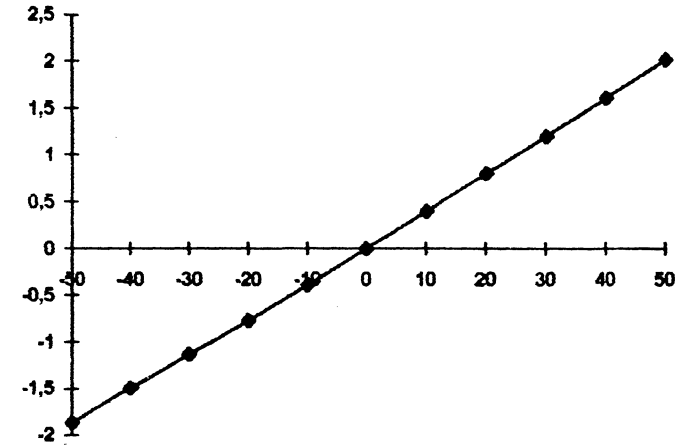


Рис.4. Зависимость термо-ЭДС (мВ) термопары хромель-алюмель от температуры.

Пример 1. Проводились измерения температуры с помощью термопары хромель - алюмель в двух объектах. "Холодный" спай термопары был помещен в таящий лед. Изменены величины термо - ЭДС : $\Delta E_1 = -0,77 \text{ mV}$ $\Delta E_2 = 0,40 \text{ mV}$.. Определим температуры по калибровочному графику (рис. 4) $T_1 = -20^\circ\text{C}$, $T_2 = 10^\circ\text{C}$.

Если температура "холодного" спая отличается от нуля, термо - ЭДС будет определяться разностью:

$$\Delta E_{\text{изм}} = E_t - E_x$$

где $\Delta E_{\text{изм}}$ - измеряемая термо - ЭДС

E_t - термо - ЭДС "горячего" спая относительно нуля по Цельсию

E_x - термо - ЭДС "холодного" спая относительно нуля по Цельсию

$$\text{Тогда } E_t = \Delta E_{\text{изм}} + E_x$$

Т.е. для определения температуры необходимо измерить термо - ЭДС, прибавить к ней термо - ЭДС, соответствующую температуре "холодного" спая (E_x находят по калибровочному графику или таблице) Затем по рассчитанной E_t определяют температуру.

Пример 2. Измеряют температуру с помощью термопары хромель - алмель при температуре "холодного" спая 20°C . Измеренная термо-ЭДС $\Delta E_{\text{изм}} = -1,95 \text{ mV}$. Определите температуру.

Решение: находим термо - ЭДС "холодного" спая по графику (рис. 4). Температуре 20°C соответствует термо - ЭДС $E_x = 0,80 \text{ mV}$. Определяем термо - ЭДС при температуре "холодного" спая 0°C .

$$E_t = \Delta E_{\text{изм}} + E_x = -1,95 + 0,80 = -1,15 \text{ mV}$$

Определяем по графику (рис.4) температуру.

Термо-ЭДС $E_t = -1,15 \text{ mV}$ соответствует температура $t = -30^\circ\text{C}$.

Если не требуется высокая точность изменения температуры, допускается другой способ внесения поправки на температуру "холодного" спая:

$$T = \Delta T + T_x$$

где T - измеряемая температура, ΔT - разность температур между "горячим" и "холодным" спаями, определяемая по термо-ЭДС, T_x - температура "холодного" спая.

Проверим применимость этого способа на предшествующих данных.

Пример 3. Температура "холодного" спая 20°C , термо-ЭДС $\Delta E_{\text{изм}} = -1,95 \text{ mV}$. Определим температуру.

Решение. По графику (рис.4) термо-ЭДС $\Delta E_{\text{изм}} = -1,95 \text{ mV}$ соответствует разность температур $\Delta T = -52,5^\circ\text{C}$. Температура "горячего" спая $T = \Delta T + T_x = -52,5 + 20 = -32,5^\circ\text{C}$. Ошибка, в данном случае, составила $2,5^\circ\text{C}$ (см. пример 2).

Причина этой ошибки кроется в нелинейной зависимости термо - ЭДС от температуры. В большинстве случаев она хорошо описывается уравнением:

$$\Delta E_{\text{изм}} = E_x + aT + bT^2$$

где E_x - термо- ЭДС "холодного" спая (относительно 0°C) $E_x = 0$ при температуре холодного спая 0°C .

T - температура, a и b - эмпирические коэффициенты.

Если $b \rightarrow 0$, зависимость стремится к линейной. Тогда приведенные выше способы расчета дают один результат. Для реальных термопар зависимость всегда нелинейна (в большей или меньшей степени). Но при определениях, не требующих большой точности, или при работе в узком интервале температур зависимость можно считать линейной. Тем не менее стоит помнить, что первый способ точен, второй - нет.

Термостатирование "холодного" спая в сосуде с таящим льдом широко применяется в лабораторной практике. В промышленности обычно термостатируют "холодный спай" при более высокой температуре, например $+50^\circ\text{C}$. Дело в том, что при длительной работе (месяцы, годы) проще поставить электронагреватель с автоматической регулировкой температуры, чем постоянно следить за наличием льда в термостате. При этом надо иметь в виду, что точность измерения будет зависеть от точности поддержания температуры в термостате.

Дифференциальная термопара может быть использована не для измерения температуры объекта, а для измерения разности температур двух объектов. Тогда "горячий" конец термопары опускают в один объект, а "холодный" в другой.

До сих пор мы рассматривали работу дифференциальной термопары. Существует более простой способ подключения термопары и измерительной аппаратуре (рис. 36): имеется один спай - "горячий". Роль "холодного" спаивают клеммы прибора. Поскольку прибор не термостатирован, введение поправки на температуру "холодного" спаивания обязательна. Для этого рядом с клеммами прибора кладут ртутный термометр. Этот прием не может дать высокой точности, т.к. температура клемм прибора непрерывно изменяется.

3. САМЫЕ ХОДОВЫЕ ТЕРМОПАРЫ.

При контакте двух проводников разной природы, хотим мы того или нет, всегда возникает термопара. Но далеко не все термопары пригодны для измерения температуры. Кготавливаемым термопарам предъявляется ряд требований:

1. Надежный контакт или спай.
2. Достаточно высокая величина термо-ЭДС (желательно больше, чем 10 микровольт на градус). В противном случае ее трудно будет измерять.
3. Достаточно широкий интервал рабочих температур.
4. Хорошая воспроизводимость термо-ЭДС (прежде всего для термопар промышленного производства). Изготавливают термопары из металлов и сплавов. Наличие примесей в металлах и изменение состава сплавов приводит к изменению термо-ЭДС. (Поскольку абсолютно чистые металлы получить невозможно, следует говорить только о сплавах.)
5. По возможности, линейная зависимость термо-ЭДС от температуры, так как линейные зависимости наиболее удобны при расчетах.

Состав и свойства наиболее распространенных термопар приведены в таблицах 3, 4 и на рис. 5.

Наиболее широким диапазоном рабочих температур обладает термопара платина - платинородий, но у нее малая величина термо-ЭДС. Другим существенным недостатком является высокая стоимость. Чаще других используются термопары хромель - алюмель и хромель - копель. Хромель - алюмель обладает более широким диапазоном рабочих температур и близкую к линейной зависимости термо-ЭДС от температуры (до 1000 °C). Термопара хромель - копель имеет большую величину термо-ЭДС, но ее диапазон рабочих температур уже, и зависимость термо-ЭДС от температуры явно не линейна.

Таблица 3. Состав и свойства некоторых термопар.

	Платина-платинородий	Хромель-алюмель	Хромель-копель	Медь-константан	Железо-константан
Рабочие температуры, °C	от 0 до 1450	от -200 до 1200	от -50 до 800	от 0 до -350	от -200 до 750
Средняя величина термо-ЭДС, мкВ/К	6 - 10	37 - 41	69 - 83	42 - 53	53
Состав термоэлектродов	Платинородий: 90% Pt, 10% Rh	Хромель: 89,0% Ni, 9,8% Cr, 1,0% Fe, 0,2% Mn Алюмель: 94% Ni, 0,5% Fe, 2,0% Al, 2,5% Mn, 1,0% Si	Хромель: 89% Ni, 10% Cr, 1% Fe Копель: 43-44% Ni, 57-56% Cu	Константан: 60% Cu, 40% Ni	Константан: 60% Cu, 40% Ni

Таблица 4. Термо-ЭДС (мВ) термопары хромель-алюмель (при температуре холодного спая 0°C).

T, °C	ΔE, мВ	T, °C	ΔE, мВ	T, °C	ΔE, мВ	T, °C	ΔE, мВ	T, °C	ΔE, мВ
-50	-1,86	40	1,61	150	6,13	500	20,64	850	35,35
-20	-0,77	50	2,02	200	8,13	550	22,77	900	37,36
-10	-0,39	60	2,43	250	10,15	600	24,90	1000	41,31
0	0	70	2,85	300	12,21	650	27,03	1100	43,24
10	0,40	80	3,26	350	14,29	700	29,14	1200	45,14
20	0,80	90	3,68	400	16,39	750	31,23	1300	47,01
30	1,20	100	4,10	450	18,50	800	33,31	1400	48,85

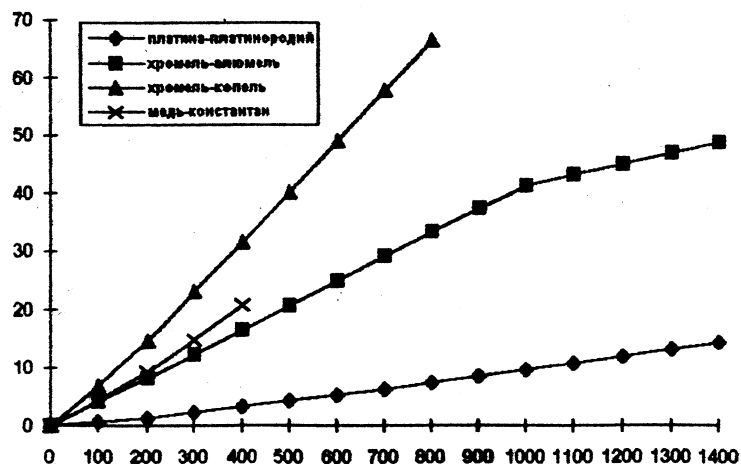


Рис. 5. Зависимость термо-ЭДС (мВ) некоторых термопар от температуры (°C).

Медь - константановые термопары пригодны для измерения низких температур (от -250°C до 400°C). При более высоких температурах медь быстро окисляется в воздушной среде. Эти термопары обладают наибольшей термо - ЭДС (наряду с железо - константановыми), но они нелинейны.

Железо - константановые термопары имеют диапазоны рабочих температур от - 250°C до 700°C, если атмосфера рабочей среды не препятствует ее применению (железо быстро ржавеет). Термоэлектрические свойства железа в значительной мере не стабильны.

Термопару можно изготовить самостоятельно. Обычно термопары изготавливают из проволоки, реже - из фольги или полосы. Концы проволоки спаивают припоем или сваривают в защитной атмосфере. Например, термопару хромель-алюмель можно изготовить следующим образом: проволоки вставляют в керамический изолятор (рис.6), концы скручивают и сваривают графитовым электродом. Хорошая термопара имеет на конце шарик спая диаметром 1,5 - 2 мм и один-два витка скрутки (для большей прочности). По крайней мере, одна из проволок помещается в пластиковый изолятор. Если термопаре предстоит работать в агрессивной среде или на нее воздействуют механические нагрузки, термопару помещают в защитный чехол (чаще всего, металлический).

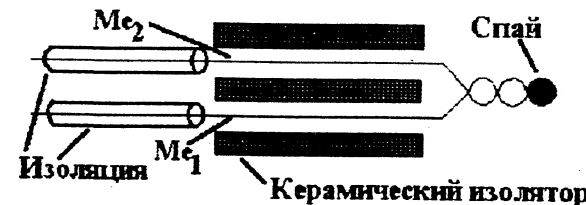


Рис. 6. Термопара.

Промышленность выпускает несколько типов термопар, как правило в металлическом корпусе. На внешней поверхности корпуса расположены клеммы для подключения к прибору. Внутри корпуса может находиться несколько термопар, например для увеличения надежности (если выйдет из строя одна термопара, можно

переключиться на другую, не разбирая установки и не останавливая процесс).

Для наиболее "ходовых" термопар, составлены таблицы зависимости термо-ЭДС от температуры. Их можно найти во многих химических и технических справочниках. Но пользоваться ими следует осторожно. Дело в том, что точно воспроизвести сплавы, из которых изготовлена термопара, невозможно. Поэтому термо-ЭДС реальных термопар в той или иной степени отличаются от табличных. Использование таблиц приводит к ошибкам измерения температуры на 2 - 10°C. Чем выше разность температур, тем больше ошибка. Поэтому для точных измерений для каждой термопары строят свой градуировочную таблицу (или график) в том диапазоне температур, где предлагается производить измерения. Такую таблицу можно построить или по реперным точкам Международной шкалы температур, или сопоставляя термо-ЭДС с показаниями более точного термометра.

Свойства термопары могут изменяться с течением времени (особенно у свежеприготовленных термопар). Это связано с изменением структуры сплавов. Поэтому самодельные термопары рекомендуется отжигать, выдерживая их длительное время при температуре выше тех, которые собираются измерять. Чем выше температура обжига, тем быстрее стабилизируются свойства термопары. Но не следует отжигать их вблизи максимально допустимой рабочей температуры.

4. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМО-ЭДС.

Перед измерением термопару необходимо подключить к прибору (например, вольтметру). Существует несколько вариантов включения термопар. Самым простым и надежным способом присоединяют самодельные термопары. Если Вы изготавливаете термопару и не испытываете дефицита проволоки, следует изготовить термопару такой длины, чтобы ее свободные концы дотянулись до

прибора. Можно изготовить простую термопару (рис. 7а) и дифференциальную (рис. 7б). Последняя обеспечивает большую точность измерения, т.к. температура "холодного" спая постоянна (если "холодный" спай помещен в термостат).

Если Вы используете заводскую термопару или короткую самодельную, то для подключения не стоит использовать обычный провод.

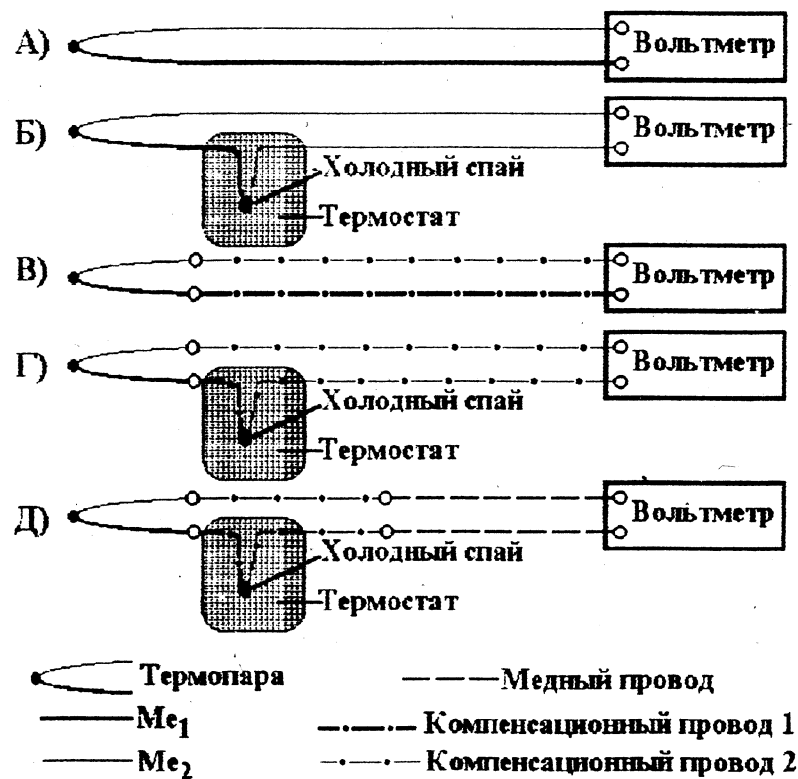


Рис.7. Схемы подключения термопар к прибору.

Дело в том, что температура “холодных” концов термопары меняется в зависимости от температуры “горячего” спая. Допустим температура изучаемого объекта изменяется 500°C - 900°C . Тогда из-за теплопроводности самих термопарных проволок и корпуса термопары ее концы прогреются до 50 - 100°C . Чем короче термопара и выше ее теплопроводность, тем сильнее будет зависеть температура концов термопары от температуры “горячего” спая.

Иногда термопары все же подключают обычным проводом, но точность измерения при этом, как правило, невелика. Тогда поправка на температуру “холодного” спая будет велика, а учесть ее - затруднительно. Выход заключается в том, что для подключения используют проволоки с теми же термоэлектрическими свойствами, что и проволоки термопары. Такие провода называют компенсационными. Т. к. величина термо-ЭДС компенсационных проводов регламентируется в узкой области 0 - 100°C , требования по точности приготовлению сплавов невысокие и термопарные провода дешевле термопар. Можно использовать те же материалы, что и материалы термопар. Подводящие провода в таком случае все равно называют компенсационными, хотя они - всего лишь продолжение термопар (рис. 7 в, г).

Если термопара установлена далеко от измерительного прибора (пульт контроля и управления крупногабаритной установки), можно расположить термостат с “холодным” спаем недалеко от места измерения так, чтобы температура объекта не влияла на температуру в термостате, а “холодный” спай присоединить обычным проводом (например, медным), что эквивалентно удлинению клемм прибора (рис. 7 д).

Систему прибор - термопара можно рассматривать как замкнутый контур: где термопара - источник разности потенциалов, а прибор - нагрузка с сопротивлением R (рис. 8). Тогда в контуре потечет ток $I = \Delta E_{\text{изм}}/R$. Поскольку термопара маломощный источник тока, то измеряемая термо-ЭДС может существенно сни-

зиться по сравнению с исходной (за счет переноса электронов через прибор с отрицательно заряженного конца термопары на положительно заряженный). Очевидно, что снижение измеряемой термо-ЭДС будет тем меньше, чем меньше ток, т.е. чем выше сопротивление прибора. Теоретически, входное сопротивление прибора должно быть бесконечно большим. Реально существуют вольтметры (цифровые, самопишущие и т.д.) с высоким входным сопротивлением (порядка 10^7 Ом, но не бесконечно большим). Они наиболее пригодны для измерения термо-ЭДС, т.к. практически не влияют на измеряемую разность потенциалов.

Приборы с высоким входным сопротивлением работают по методу компенсации: в ответ на подаваемую на вход прибора разность потенциалов они отвечают точно такой-же разностью потенциалов на выходе источника и на входе прибора одинаковы, то ток в цепи термопара-прибор не течет, т.е. прибор не вносит искажений в измеряемую термо-ЭДС. В простейшем случае компенсационная схема реализуется с помощью потенциометра постоянного тока.

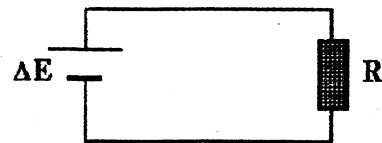


Рис.8. Контур термопара-прибор. Так как разности потенциалов на выходе источника и на входе прибора одинаковы, то ток в цепи термопара-прибор не течет, т.е. прибор не вносит искажений в измеряемую термо-ЭДС. В простейшем случае компенсационная схема реализуется с помощью потенциометра постоянного тока.

Внутри прибора (рис.9) имеется стабильный источник напряжения (в нашем примере 100 mV), который подается на реохорд. Реохорд выполняет роль делителя напряжения. Между точками А и В разность потенциалов $\Delta E = 100\text{ mV}$. Между точками А и С разность потенциалов определяется положением ползуна. Если ползун смещен к точке А, то $\Delta E_x = 0$, если ползун смещен к точке В, то $\Delta E_x = 100\text{ mV}$, если ползун на середине реохорда $\Delta E_x = 50\text{ mV}$ и т.д. Пусть на вход прибора подается от термопары $\Delta U_{\text{вх}} = 52\text{ mV}$. Будем перемещать ползун до тех пор, пока установится равенство $\Delta E_x = \Delta U_{\text{вх}} = 52\text{ mV}$. Положение ползуна, при котором будет достигнута компенсация, определим с помощью очень чувствитель-

ного гальванометра (он покажет нулевой ток в момент компенсации). Отсчет показаний производится по шкале прибора. Стрелка - указатель жестко связана с ползуном реохорда.

Запись термо-ЭДС (и, следовательно, температуры) можно производить самопишущим прибором. У последнего ползун реохорда перемещается не вручную, а электродвигателем (рис.10). Электродвигатель питается от усиленной разности потенциалов $\Delta U_{\text{вх}} - \Delta E_x$. В момент, когда будет достигнута компенсация, электродвигатель остановится. Вместо стрелки - указателя установлен пишущий узел (или пишущий узел крепится на стрелку указатель).

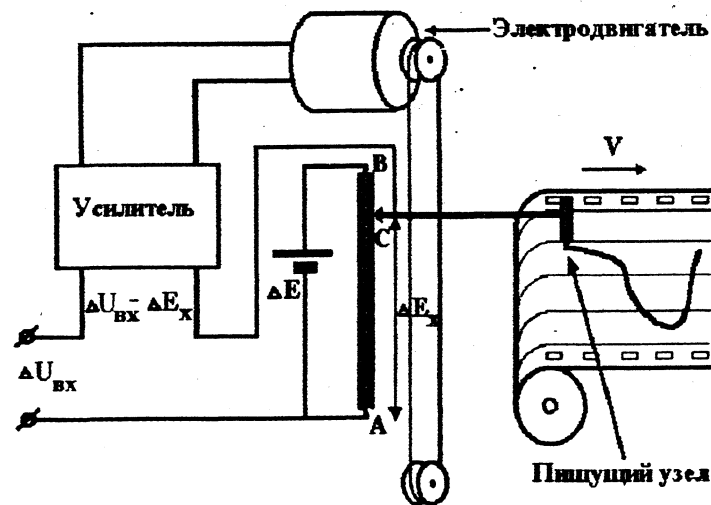


Рис.10. Принципиальная схема самопишущего прибора.

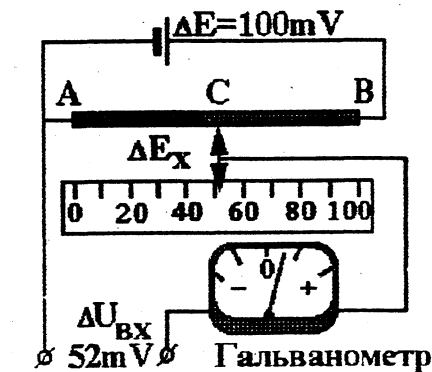


Рис.9. Компенсационная схема измерения ЭДС.

Компенсационный принцип измерения может быть реализован без механических узлов - электронным путем. Наличие у цифровых вольтметров четырех - пятиразрядного индикатора и отсутствие скользящих (следовательно, не очень надежных) контактов резко повышает точность измерения по сравнению со стрелочными и самопишущими приборами. Одновременно резко возрастает быстродействие: механические узлы не могут обрабатывать быстрее, чем за секунду.

5. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Диаграммы плавкости - частный случай диаграмм состояния, когда рассматривается фазовое равновесие жидкость ↔ твердое тело. В зависимости от характера взаимодействия компонентов в твердом и жидком состоянии реализуются различные типы диаграмм состояния (рис. 11).

Если вещества не образуют растворы ни в твердом, ни в жидком состоянии, реализуется диаграмма 11а. При любом соотношении компонентов наблюдается два перехода, соответствующие плавлению чистых веществ.

Если вещества не образуют растворов в твердом состоянии и неограниченно растворяют друг друга в жидком состоянии, наблюдается диаграмма с эвтектикой 11б.

Если вещества неограниченно смешиваются в жидком состоянии и ограниченно растворимы в твердом, наблюдается диаграмма типа 11в. Если быть точным, вещества всегда хоть немного растворяют друг друга, поэтому реализуется диаграмма 11в и никогда не реализуется 11б. Правда, взаимная растворимость может быть настолько мала, что область твердых растворов не фиксируется и вместо реальной диаграммы 11в экспериментатор наблюдает диаграмму 11б. По этой же причине наблюдаются диаграммы типа

11а, существование которых невозможно из-за взаимной растворимости веществ.

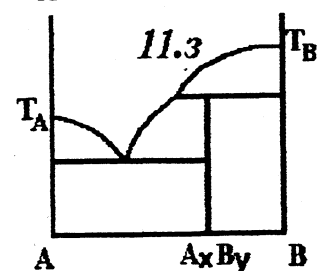
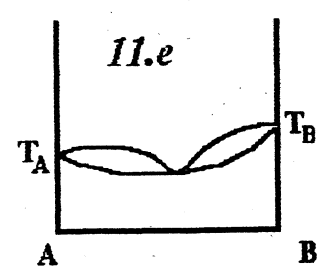
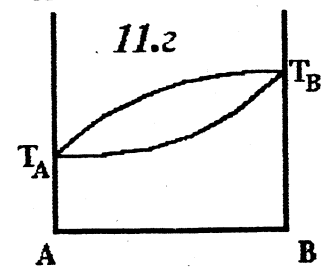
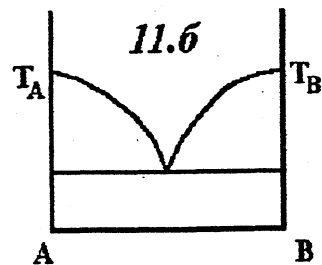
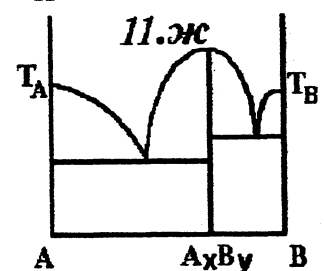
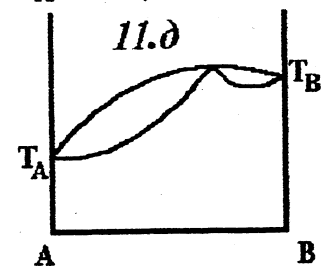
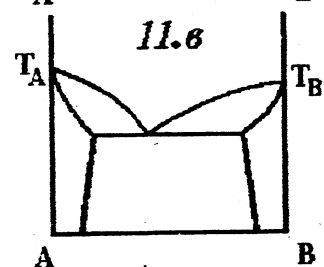
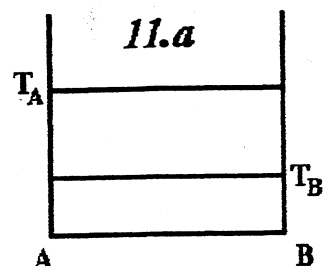


Рис.11. Диаграммы состояния.

Если взаимная растворимость веществ не ограничена ни в жидком, ни в твердом состоянии (например система Ag - Cu), наблюдаются диаграммы типа 11г, 11д или 11е. В случае, когда энергия межмолекулярного взаимодействия в растворах соизмерима с энергией межмолекулярного взаимодействия в чистых веществах, кривые, ограничивающие область твердого и жидкого состояния монотонны (рис. 11г). Если энергия межмолекулярного взаимодействия в твердых растворах намного выше, чем в чистых веществах, то растворы могут быть более тугоплавкими, чем чистые вещества. На кривых плавления наблюдается максимум (рис. 11д). Если наоборот - минимум (рис. 11е).

Если вещества образуют прочное соединение A_xB_y и вещества А, В и A_xB_y взаимно нерастворимы в твердом состоянии и неограниченно взаимно растворимы в жидком, диаграмму плавления можно рассматривать как две эвтектические А - A_xB_y и A_xB_y - В (рис. 11ж).

Если вещества А и В образуют нестабильное соединение A_xB_y , распадающееся при некоторой температуре (температура перетектики $T_{пер}$) на А и В не достигая точки плавления, наблюдается диаграмма перетектического типа (рис. 11з).

Здесь коротко рассмотрены лишь некоторые типы диаграмм. Наиболее удачно этот материал изложен в учебнике: Угай Я.А. Общая химия, 2-е издание М., Высш. шк. 1984, с 321 - 360. Кроме этого, диаграммы состояния рассматриваются в большинстве учебников по физической химии, в том числе: Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, 2-е издание М. Высш. шк., 1988 с 197 - 224; Киреев В.А. Курс физической химии, 3-е изд. М. Химия, 1975 с 410 - 426.

Таким образом, каждому типу межмолекулярного взаимодействия соответствует свой графический образ диаграмм состояния и наоборот, по внешнему виду диаграмм состояния можно сделать заключение о характере взаимодействия между веществами. Заранее предсказать характер взаимодействия и вид диаграммы состояния конкретной системы практически невозможно. Поэтому диаграммы состояния получают экспериментальным путем, а по их виду делают заключение об особенностях взаимодействия веществ в данной системе.

Для экспериментального построения диаграмм состояния необходимо приготовить смеси веществ и зафиксировать температуры фазовых переходов. Например, по температурам начала и конца фазовых переходов 12-ти смесей NaCl и CaCl_2 легко построить фазовую диаграмму эвтектического типа (рис. 12). Чем больше экспериментальных точек получено, тем надежнее построенная диаграмма состояния.

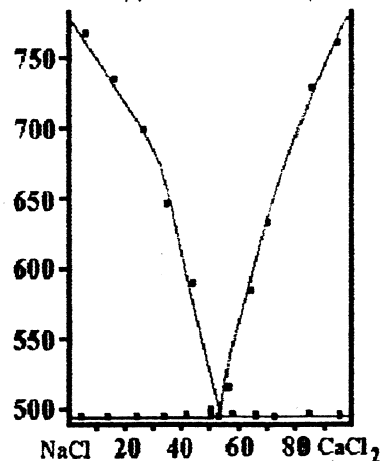


Рис.12. Диаграмма состояния NaCl - CaCl_2 .

В поисках температур фазовых переходов необходимо либо нагревать твердую смесь, либо охлаждать расплав. При записи кривых охлаждения часто наблюдается переохлаждение, т.е. кристаллизация начинается ниже равновесной температуры. Например, чистую воду иногда удается охладить до -50°C прежде чем начнется кристаллизация. Причина переохлаждения - трудности образования первого кристалла, который будет затравкой для дальнейшей кристаллизации. Явления перегрева (в отличие от переохлаждения) наблюдаются очень редко, но запись кривых нагревания имеет свой недостаток: равновесие в твердом теле устанавливается гораздо медленнее, чем в жидкости. Поэтому исходное состояние при записи кривых нагревания может быть неравновесным. Обычно

записывают кривые нагревания. При этом исходные смеси сначала расплавляют, затем охлаждают несколько ниже температуры кристаллизации и выдерживают длительное время для установления состояния равновесия. После этого смесь готова к записи.

Фазовый переход можно зарегистрировать, наблюдая изменение температуры образца во время прогрева. Если фазовый переход происходит при постоянной температуре (например плавление чистого вещества) на кривой температура- время нагревания (рис.13) наблюдается плато: температура остается постоянной, пока не расплавится весь образец. Если фазовый переход, например плавление сплава, происходит в интервале температур, то на кривой нагревания наблюдается изгиб - плавление сопровождается поглощением тепла, поэтому скорость нагрева падает (рис.14). Точно зафиксировать температуру начала T_1 окончания T_2 фазового перехода невозможно, т.к. изгиб не имеет строго определенных границ, а нахождение середины изгиба путем построения касательных связано с ошибками графических построений. Еще труднее это сделать если скорость прогрева не постоянна и в отсутствие перехода кривая нагревания нелинейна (здать строго линейное изменение температуры непросто).

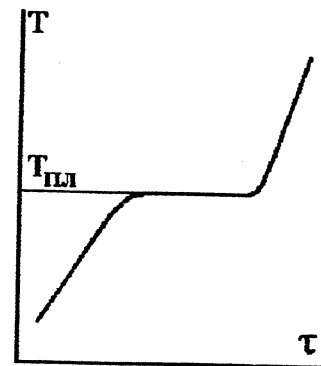


Рис.13. Кривая нагревания чистого вещества.

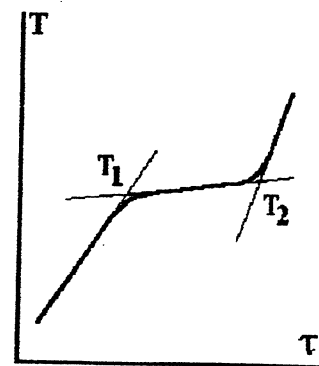


Рис.14. Кривая нагревания твердого раствора.

Выход заключается в сравнении температуры исследуемого образца с температурой некоторого эталона, нагреваемого в тех же условиях. Эталон выбирают таким, чтобы в исследуемом интервале температур в эталоне не наблюдалось фазовых переходов, а теплоемкости эталона и исследуемого образца были по возможности равны. Тогда при нагревании температуры эталона и исследуемого образца будут одинаковы в отсутствии перехода между ними, а при фазовом переходе вследствие выделения или поглощения тепла появится разность температур. Например, если исследуемый образец плавится, то температура образца будет ниже, чем у эталона.

Запись кривых нагревания в этом случае производится в координатах: температура образца - разность температур образца и эталона. Если, например, снимается кривая нагревания чистого твердого вещества, то до точки плавления температура образца возрастает, а разность температур ΔT между образцом и эталоном остается постоянной (в идеале равна нулю) - на кривой нагревания наблюдается линейный участок АВ (рис 15). В точке плавления температура образца остается постоянной, пока не расплавится весь образец, а эталон продолжает нагреваться, т.е. температура образца падает по сравнению с температурой эталона - участок ВС. Затем температуры эталона и образца начинают выравниваться - участок СД, до восстановления исходной резкости температур - участок ДЕ. Реальная кривая нагревания выглядит несколько хуже (рис 16). По ряду причин: неравномерность прогрева эталона и исследуемого образца, разные теплоемкости эталона и образца, неудачное расположение термопары и т.д. точка плавления на кривой нагревания несколько сма-

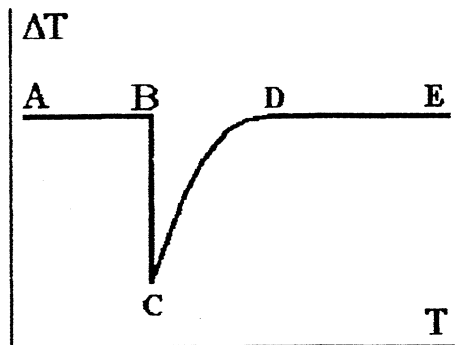


Рис.15. Идеальная кривая нагревания чистого вещества.

зывается. Определяют начало фазового перехода как точку резкого нарастания разности температур между эталоном и исследуемым образцом, которую находят как точку пересечения касательных к начальному участку кривой и к участку резкого падения (или нарастания) ΔT (рис. 16).

Если фазовый переход проходит в интервале температур (плавление сплава), то вместо выраженного экстремума на кривой нагревания появляется плато (рис. 17). После того, как фазовый переход завершится T_2 температуры эталона и исследуемого образца начинают выравниваться. В случае, когда фазовый переход происходит в узком интервале температур ($T_2 - T_1 \approx 10^\circ \text{C}$) кривая, изображенная на рис. 17 очень напоминает кривую на рис. 16, особенно при неудачной записи. Поэтому, на всякий случай, каждый раз определяют температуры начала и конца перехода. Вопрос о том происходит ли фазовый переход при фиксированной температуре или в интервале температур, решается при нанесении всех точек (в том числе сомнительных) на фазовую диаграмму. Если фазовый переход происходит в широком интервале температур, то вместо плато могут наблюдаться два экстремума (рис. 18). Первый соответствует началу перехода (T_1), второй - окончанию перехода (T_2).

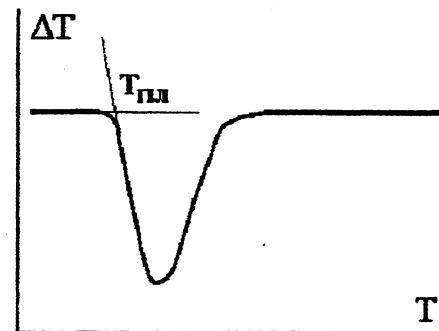


Рис.16. Реальная кривая нагревания чистого вещества.

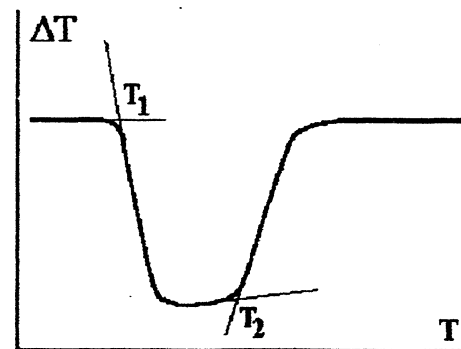


Рис.17. Кривая нагревания смеси.

Кривые нагревания, соответствующие фазовым переходам в широком интервале температур (рис. 18) иногда трудно отличить от кривых (рис. 19) соответствующим двум фазовым переходам наиболее существенными отличительными признаками кривых второго типа является: выход кривой на нулевую линию после первого минимума (или максимума), резкое изменение разности температур между эталоном и образцом, соответствующее второму экстремуму.

Техническая сторона проблемы заключается в одновременной записи температуры исследуемого образца и разности температур между образцом и эталоном. Реализуется такая запись на установке, состоящей из двухкоординатного самописца и комбинированной термопары (рис. 20). Первая термопара опущена в исследуемый образец, а ее свободные концы присоединены к клеммам "X", выполняющих роль "холодного" спая. Таким образом, по координате "X" пишется температура образца (вернее термо-ЭДС, соответствующая разности температур между образцом и клеммами прибора).

На вход "Y" подается разность потенциалов между спаями первой и второй термопар. Т.о. по координате "Y"

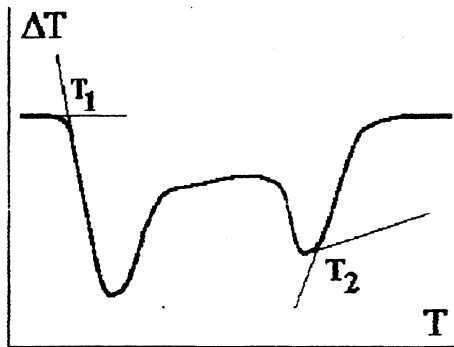


Рис.18. Фазовый переход в широком интервале температур.

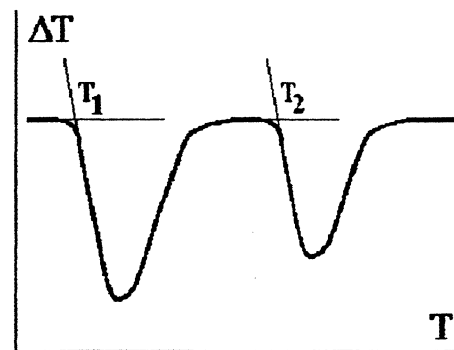


Рис.19. Два фазовых перехода на кривой нагревания.

регистрируется разность температур между образцом и эталоном. В результате самописец рисует кривые, аналогичные кривым изображенных на рисунках 16 - 19. Единственное отличие, заключается в том, что по осям "X" и "Y" записывается не температура, а термо-ЭДС (в милливольтках). Если Вы забыли, как определить температуру по величине термо-ЭДС, прочитайте еще раз раздел 2. "Измерение температуры с помощью термопар".

Исследуемый образец и эталон помещают в сосуды Степанова (рис. 21а). Обычно сосуды Степанова изготавливают из кварцевого стекла (если исследуемые вещества не реагируют с оксидом кремния SiO_2). Вещество или смесь загружают через боковой отвод. Оптимальная масса загружаемого вещества или смеси 2-5г. Если масса меньше, то при фазовом переходе поглощается (или выделяется) слишком малое количество тепла. Если масса больше, то возникает опасность неравномерного прогрева сосуда. Затем боковой отвод запаивают, предварительно откачав из него воздух вакуумным насосом.

Если температуры плавления сравнительно невелики и вещества не реагируют с кислородом воздуха, можно использовать упрощенную конструкцию (рис.21 б).

Сосуд с эталоном и исследуемым образцом погружают в теплоноситель;

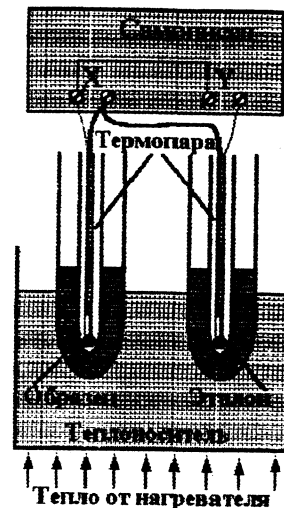


Рис.20. Установка для дифференциального термического

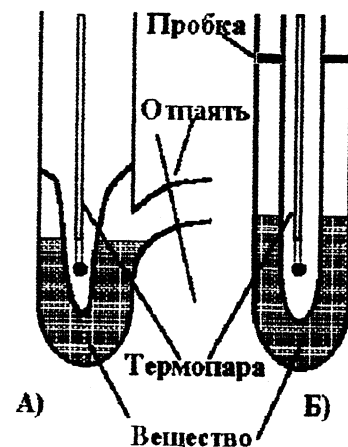


Рис.21. Сосуды Степанова.

(при невысоких температурах - жидкость, при высоких - порошок, например Al_2O_3). Опускают в сосуды Степанова термопары, включают самописец и нагреватель.

ВОПРОСЫ:

1. Международная практическая шкала температур.
2. Природа контактной разности потенциалов. Термо-ЭДС.
3. Методы определения температуры по величине термо-ЭДС.
4. Техника измерения термо-ЭДС.
5. Межмолекулярное взаимодействие и типы диаграмм плавкости.
6. Техника записи и расшифровка кривых нагревания.

ЛИТЕРАТУРА :

1. Угай Я.А. Общая химия, 2-е издание М., Высш. шк. 1984, с 321 - 360.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, 2 - е издание М. Высш. шк., 1988 с 197 - 224.
3. Киреев В.А. Курс физической химии, 3 - е изд. М. Химия, 1975, с 410 - 426.